

MODIFICACIÓN CRISTALINA DE PROPANIL

Campo técnico de la invención

La presente invención se relaciona con la modificación cristalina de N-(3,4-diclorofenil)propanamida, con un proceso para la preparación de esta, con
5 combinaciones pesticidas y composiciones que comprenden dicha modificación cristalina y con un método para controlar malezas mediante el uso de esta.

Antecedentes de la invención

La N-(3,4-diclorofenil)propanamida es un herbicida que se conoce con el nombre común de propanil. Se han descrito varios procesos para la preparación de propanil.
10 Por ejemplo, las patentes GB903766, US3382280, GB1063528, CN1775745 y US3158650 describen procedimientos de preparación detallados para propanil.

La patente GB903766 se relaciona con la preparación de propanil. La recrystalización del producto final se llevó a cabo mediante el uso de metanol acuoso. La patente GB903766 describe el punto de fusión de propanil como 91 °C.

15 La patente US3382280 describe la preparación así como la recrystalización de propanil mediante el uso de ciclohexano.

Sin embargo, ninguna de las técnicas anteriores menciona que las diferentes formas cristalinas tienen diferentes formas y propiedades físicas.

La caracterización de propanil obtenido por los procesos descritos en la técnica anterior
20 se realiza, usualmente, mediante el método analítico tal como NMR y la determinación de punto de fusión. En la 13.^a edición del Pesticidal Manual, el propanil se describe

como cristales inodoros e incoloros con un punto de fusión de 91,5 °C. Los puntos de fusión descritos en la técnica anterior se encuentran en el intervalo de 91° a 93 °C.

Las propiedades de diferentes formas cristalinas de un compuesto varían de una forma a otra de muchas maneras. Los ejemplos de tales propiedades específicas para ciertas formas de un compuesto son el color, la solubilidad, el tamaño y la forma del cristal, la densidad de partícula, la fluidez, el punto de fusión, la estabilidad térmica y la reactividad. Para la fabricación y formulación a gran escala de un producto comercial tal como propanil que se encuentra disponible como hojuelas, es de importancia crucial conocer si existe modificación cristalina diferente de los compuestos o cómo pueden prepararse y caracterizarse. Tales formas cristalinas son de relevancia alta ya que pueden llevar a una bioeficacia mejor y, consiguientemente, a una reducción en la dosificación del pesticida que, nuevamente, tiene un impacto directo sobre el ambiente en una forma positiva.

El propanil es un herbicida de contacto usado ampliamente. Es uno de los herbicidas más usados en los campos de arroz. Se ha usado a una dosificación de hasta 5,0 kg/ha para controlar muchas malezas de hoja ancha y gramíneas, que incluyen *Amaranthus retroflexus*, *Digitaria spp.*, *Echinochloa spp.*, *Panicum spp.* y *Setaria spp.* Se ha notado que se requieren grandes cantidades de propanil para el control eficaz de las malezas lo que produce inquietud acerca de los efectos del propanil para la salud y el ambiente

Considerando el uso a gran escala del propanil para el control eficaz después de la emergencia de muchas malezas de hoja ancha, una reducción en el uso puede ser una mejor elección para tener un impacto directo sobre los problemas riesgosos y toxicológicos asociados con el uso prolongado que, a su vez, ayudará a continuar el uso de este herbicida eficazmente.

Ahora se ha descubierto que el propanil existe en una forma de cristal diferente que tiene propiedades muy ventajosas tales como mejor bioeficacia.

La descripción de la modificación cristalina diferente del propanil así como el procedimiento de preparación y la caracterización de cualquier modificación cristalina del propanil se desconoce hasta ahora.

Objetivos de la invención

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar una modificación cristalina del propanil.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de la modificación cristalina del propanil.

Otro objetivo de la presente invención es preparar la modificación cristalina del propanil en alto rendimiento y pureza.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso económicamente viable para la preparación de la modificación cristalina del propanil.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar combinaciones agroquímicas que comprenden la modificación cristalina del propanil.

Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones agroquímicas que comprenden la modificación cristalina del propanil.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar composiciones agroquímicas que comprenden la modificación cristalina del propanil.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para controlar malezas que comprende composiciones agroquímicas que comprenden la modificación cristalina del propanil.

Sumario de la invención

- 5 La presente invención proporciona una modificación cristalina del propanil.

Además, se relaciona con un proceso para la preparación de una modificación cristalina de propanil.

La presente invención se relaciona, además, con composiciones agroquímicas que comprenden una modificación cristalina de propanil.

- 10 La presente invención proporciona, además, un proceso para preparar composiciones que comprenden una modificación cristalina de propanil.

Se proporcionan, además, combinaciones agroquímicas que comprenden una modificación cristalina de propanil con uno o más pesticidas.

- 15 Además, se proporcionan composiciones agroquímicas que comprenden una modificación cristalina de propanil en conjunto con uno o más pesticidas diferentes y un proceso para preparar tales composiciones.

En otro aspecto se proporciona un método para usar una modificación cristalina de propanil para controlar eficazmente especies de maleza no deseadas.

Descripción detallada de la invención

Los inventores de la presente invención descubrieron, sorprendentemente, que el propanil existe en diferentes formas cristalinas. En consecuencia, se proporciona una modificación cristalina de propanil y un proceso para la preparación de la modificación cristalina.

- 5 Sorprendentemente, se ha observado que la morfología cristalina del propanil (muestra técnica) cambia intensamente con la variación de la polaridad del solvente en el cual se lleva a cabo la cristalización.

En consecuencia, se proporciona propanil cristalino.

Además, se proporciona un proceso para preparar el propanil cristalino.

- 10 Más sorprendentemente, se ha observado que el propanil cristalino lleva a una bioeficacia aumentada.

En consecuencia, se proporcionan composiciones agroquímicas que comprenden el propanil cristalino.

- Los inventores de la presente invención observaron, además, que las combinaciones
15 agroquímicas que comprenden modificación cristalina de propanil resultaron en una mejor bioeficacia para controlar las especies de malezas no deseadas.

En consecuencia, se proporcionan combinaciones agroquímicas que comprenden propanil cristalino con uno o más pesticidas diferentes.

- Además, se proporciona un proceso para la preparación de composiciones
20 agroquímicas que comprenden modificación cristalina de propanil.

En consecuencia, se proporcionan composiciones agroquímicas que comprenden modificación cristalina de propanil en conjunto con uno o más pesticidas diferentes.

Además, se proporciona un proceso para preparar composiciones agroquímicas que comprenden modificación cristalina de propanil en conjunto con uno o más pesticidas.

Como se usa en la presente descripción, la frase modificación cristalina de propanil debe interpretarse como el propanil cristalino de la presente invención.

- 5 En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de propanil cristalino, dicho proceso comprende cristalizar propanil a partir de un solvente de hidrocarburo halogenado.

En una modalidad, el proceso comprende cristalizar propanil a partir de una mezcla de solvente que comprende al menos un solvente de hidrocarburo halogenado y al
10 menos un segundo solvente orgánico.

En una modalidad, el procedimiento químico preciso que puede usarse para cristalizar propanil no es particularmente limitante y lo puede llevar a cabo un técnico con experiencia según el procedimiento convencional estándar siempre que se mantenga la criticalidad del solvente seleccionado.

- 15 En otra modalidad, la modificación cristalina de propanil de acuerdo con la presente invención se preparó mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una solución concentrada de propanil en un solvente de hidrocarburo halogenado o en una mezcla de un solvente de hidrocarburo halogenado y uno o más solventes orgánicos;
- 20 b) enfriar la solución; y
- c) efectuar la cristalización.

En una modalidad de la presente invención, el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona de hidrocarburos inferiores halogenados de C₁ hasta C₆ átomos de carbono.

De acuerdo con otra modalidad, el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona del grupo que consiste en diclorometano, dicloropropano, tricloroetano, cloroformo y dicloroetano.

En una modalidad preferida de la presente invención, el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona de diclorometano o dicloroetano.

En una modalidad de la presente invención, el solvente es una mezcla de solvente de hidrocarburo halogenado y uno o más solventes orgánicos.

En una modalidad de la presente invención, el solvente orgánico es un solvente orgánico no polar.

En otra modalidad de la presente invención, el solvente orgánico no polar se selecciona de, pero no se limita a, solventes de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o solventes de éter.

En una modalidad preferida de la presente invención, el solvente orgánico no polar se selecciona de, pero no se limita a, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, benceno, tolueno, 1,4-dioxano o éter dietílico.

En una modalidad de la presente invención, la temperatura a la cual puede prepararse la solución concentrada de propanil varía de aproximadamente 30° a aproximadamente 120 °C.

En una modalidad de la presente invención, durante la etapa (b), la solución concentrada de propanil técnico se enfría a una temperatura que varía de aproximadamente 0° a aproximadamente 25 °C.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la cristalización se efectúa a una temperatura que varía de aproximadamente 0° a aproximadamente 15 °C.

El término efectuar en la etapa (c) se refiere a agitar la solución para iniciar la cristalización.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, los cristales se aíslan a una temperatura que varía de aproximadamente 0° a aproximadamente 15 °C.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el propanil
5 cristalino se preparó mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una solución de propanil en solvente de hidrocarburo halogenado a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30° a aproximadamente 120 °C;
- b) enfriar la mezcla a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°
10 a aproximadamente 25 °C; y
- c) efectuar la cristalización a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0° a aproximadamente 15 °C.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, el propanil cristalino se preparó mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) preparar una solución de propanil en una mezcla de solvente de hidrocarburo halogenado y al menos un solvente no polar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30° a aproximadamente 120 °C;
- b) enfriar la mezcla a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0° a aproximadamente 25 °C; y
- 20 c) efectuar la cristalización a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0° a aproximadamente 15 °C.

En una modalidad, los cristales preparados se aíslan por filtración.

En un aspecto, la presente invención proporciona propanil cristalino.

En una modalidad preferida, la presente invención proporciona propanil cristalino preparado mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una solución concentrada de propanil en un solvente de hidrocarburo halogenado o en una mezcla de un solvente de hidrocarburo halogenado y uno o más solventes orgánicos;
- b) enfriar la solución; y
- c) efectuar la cristalización.

El propanil cristalino de acuerdo con la presente invención posee un patrón de difracción de polvo de rayos X característico, que se expresa, alternativamente, en términos de los parámetros de 2θ y espacios d.

En una modalidad se proporciona modificación cristalina de propanil que exhibe un patrón de difracción de rayos X con picos característicos expresados en $2\theta(\pm 0,2^\circ)$ en al menos tres de las siguientes posiciones: 12,51, 14,93, 17,11, 19,8, 21,35, 21,83, 22,91, 23,55, 24,91, 26,09, 29,27, 32,13, 31,07, 38,13 y 39,91.

En otra modalidad se proporciona modificación cristalina de propanil que exhibe un patrón de difracción de rayos X con picos característicos expresados en $2\theta(\pm 0,2^\circ)$ a 12,51, 14,93, 17,11, 19,8, 21,35, 21,83, 22,91, 23,55, 24,91, 26,09, 29,27, 32,13, 31,07, 38,13 y 39,91.

Descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra un patrón de difracción de polvo de rayos X de modificación cristalina de propanil.

La Figura 2 ilustra estudios de difracción de rayos X de cristales sencillos que muestran dos moléculas en la unidad asimétrica en PA1, es decir, en forma cristalina conocida y ambas moléculas tienen las cadenas laterales en el mismo lado.

La Figura 3 ilustra estudios de difracción de rayos X de cristales sencillos que muestran dos moléculas en la unidad asimétrica en modificación cristalina de la presente invención y las moléculas se orientan en dirección opuesta.

La Figura 4 ilustra propanil cristalino que comprende cristales de propanil que comprenden dos moléculas en su unidad asimétrica, dichas dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ con respecto al otro alrededor del enlace C1-N1.

La Figura 5a ilustra propanil cristalino que comprende cristales de propanil que comprenden dos moléculas en su unidad asimétrica, dichas dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ con respecto al otro alrededor del enlace C1-N1.

La Figura 5b ilustra propanil cristalino que comprende cristales de propanil que comprenden dos moléculas en su unidad asimétrica, dichas dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ con respecto al otro alrededor del enlace C1-N1.

La Figura 6 ilustra la superposición de la segunda molécula del propanil cristalino de la presente invención frente al propanil cristalino conocido convencionalmente que muestra diferente orientación de la cadena lateral.

En otra modalidad, la presente invención proporciona propanil de modificación cristalina caracterizado por el siguiente patrón de difracción de polvo de rayos X en términos de $2-\theta$ y espacios d:

Tabla 1

d(A°)	2θ
7,064±0,1°	12,51±0,2°
5,92±0,1°	14,93±0,2°
5,168±0,1°	17,11±0,2°
4,464±0,1°	19,87±0,2°
4,155±0,1°	21,35±0,2°
4,065±0,1°	21,83±0,2°
3,875±0,1°	22,91±0,2°
3,771±0,1°	23,55±0,2°
3,57±0,1°	24,91±0,2°
3,41±0,1°	26,09±0,2°
3,047±0,1°	29,27±0,2°
2,782±0,1°	32,13±0,2°
2,8742±0,1°	31,07±0,2°
2,363±0,1°	38,13±0,2°
2,258±0,1°	39,91±0,2°

La modificación cristalina de propanil de acuerdo con la presente invención posee coordenadas estructurales características.

- 5 Por lo tanto, en otra modalidad, la presente invención proporciona modificación cristalina de propanil que tiene la estructura definida por las siguientes coordenadas estructurales:

Tabla 2

Parámetro	Valor
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espacio	P2 ₁ /c

a	17,8853(2) Å
b	11,6179(1) Å
c	9,8524(9) Å
α	90,00°
β	92,761(6)°
γ	90,00°
Volumen	2044,8(3) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,417 g/cc

Además, el propanil se volvió a cristalizar a partir de metanol acuoso (en adelante denominado técnica anterior 1 o PA1) según la literatura y se comparó con la modificación cristalina según la presente invención.

5 En este aspecto, la presente invención proporciona modificación cristalina de propanil que tiene una orientación espacial de moléculas dentro de los cristales definidos por la Figura 3.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un cristal de propanil, dicho cristal comprende dos moléculas en su unidad asimétrica, dichas moléculas están orientadas en direcciones opuestas.

10 En una modalidad, la presente invención proporciona propanil cristalino, dicho propanil cristalino comprende cristales de propanil que comprenden dos moléculas en su unidad asimétrica, dichas moléculas están orientadas en direcciones opuestas.

En una modalidad, la presente invención proporciona propanil cristalino, dicho propanil cristalino comprende cristales de propanil que comprenden dos moléculas en su unidad

15 asimétrica, dichas moléculas están orientadas en direcciones opuestas y tienen un

arreglo espacial de átomos en una molécula dispuestos en relación con los átomos en la segunda molécula definida por el siguiente ORTEP mostrado en la Figura 4.

En una modalidad, la presente invención proporciona propanil cristalino, dicho propanil cristalino que comprende cristales de propanil que comprenden dos moléculas en su
5 unidad asimétrica; dichas dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ con respecto al otro alrededor del enlace C1-N1.

Sin estar supeditado a la teoría, se cree que la orientación relativa alrededor del enlace C1-N1 entre las dos moléculas en la unidad asimétrica del propanil cristalino de la presente invención ocurre debido a la rotación conformacional libre alrededor del enlace C1-N1.

10 El arreglo espacial de átomos en la segunda molécula en el propanil cristalino de acuerdo con la presente invención se comparó con el arreglo espacial de átomos en el propanil cristalino conocido convencionalmente y descrito en la Figura 6.

Así, se concluyó que el propanil cristalino de la presente invención difería del propanil cristalino conocido convencionalmente en la orientación espacial de las dos moléculas en
15 los cristales en relación con el otro. Sorprendentemente, se descubrió que esta orientación espacial de las dos moléculas en relación con la otra fue el origen del aumento significativo en la eficacia herbicida de los cristales de propanil de acuerdo con la presente invención.

En este contexto, el término modificación cristalina de propanil de acuerdo con la presente invención define e incluye, la modificación cristalina de propanil que tiene la orientación
20 espacial característica de las moléculas dentro del cristal como se define en cualquier modalidad o aspecto descrito anteriormente, particularmente con referencia a:

- (a) el patrón de difracción de polvo de rayos X descrito en la Figura 1; o
- (b) los parámetros de $2-\theta$ y espacios d descritos en la Tabla 1; o

- (c) las coordenadas estructurales descritas en la Tabla 2; o
- (d) la orientación espacial de moléculas dentro de los cristales definidos por la Figura 3; o
- (e) el arreglo espacial de átomos en una molécula dispuestos en relación con los átomos en la segunda molécula definido por la vista de ORTEP representada en la Figura 4; o
- (f) las dos moléculas en la unidad asimétrica están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ en relación con la otra alrededor del enlace C1-N1 representado en la Figura 5(a); o
- (g) las dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ en relación con la otra alrededor del enlace C1-N1 definido por la Figura 5(b); o
- (h) la superposición relativa comparativa de la segunda molécula frente a los cristales convencionales representados en la Figura 6.

Se pretende que todas las descripciones anteriores del arreglo espacial relativo de las moléculas en los cristales de propanil de la presente invención describan, individualmente y en combinaciones específicas entre sí, el propanil cristalino de la presente invención. En consecuencia, las referencias a propanil cristalino de la presente invención pueden entenderse como que designan referencias al propanil cristalino descrito en cada uno de los aspectos o las modalidades mencionados anteriormente, tanto individualmente como en todas las combinaciones contemplables de estos.

En otra modalidad, la presente invención se relaciona con composiciones agroquímicas que comprenden el propanil cristalino.

En una modalidad preferida de la presente invención, la composición agroquímica comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 100 % en peso de la modificación cristalina de propanil.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, se proporciona una
5 composición agroquímica que comprende la modificación cristalina de propanil en conjunto con otros excipientes agronómicamente aceptables.

En otra modalidad de la presente invención se proporcionan combinaciones agroquímicas que comprenden la modificación cristalina de propanil en conjunto con uno o más pesticidas distintos.

10 Otros ingredientes activos que pueden combinarse con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se seleccionan a partir de pesticidas tales como herbicidas, fungicidas e insecticidas.

En una modalidad, otro ingrediente activo que puede combinarse con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona de, pero no se limita a, un
15 herbicida de isoxazolidinona, un herbicida de urea, un herbicida de triazina, un herbicida de hidroxibenzonitrilo, un herbicida de tiocarbamato, un herbicida de piridazina, herbicidas de cloroacetanilido; herbicidas de benzotiazol; herbicidas de carbanilato, herbicidas de ciclohexeno oxima; herbicidas de ácido picolínico; herbicidas de piridina; herbicidas de ácido quinolinocarboxílico; herbicidas de clorotriazina, herbicidas
20 ariloxifenoxipropiónicos, herbicidas de oxadiazolona; herbicidas de fenilurea, herbicidas de sulfonanilida herbicidas de triazolopirimidina, herbicidas de amida, herbicidas de piridazina, herbicidas de dinitroanilina o combinaciones de estos.

En otra modalidad de la presente invención, otro ingrediente activo que puede combinarse con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona de un herbicida de amida tal como alidoclor, amicarbazona, beflubutamid, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, ciprazol, dimetenamid, dimetenamid-P, difenamid, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flucarbazona, flupoxam, fomesafen, halosafen, huangcaoling, isocarbamid, isoxaben, napropamida, napropamida-Mnaptalam, petoxamid, propizamida, quinonamid, saflufenacil, tebutam, tiafenacil, herbicida de sulfonamida tal como asulam, carbasulam, fenasulam, orizalin, penoxsulam, piroxsulam, ácidos ariloxicarboxílicos tales como MCPA-tioetilo, ariloxifenoxipropionatos tales como clodinafop-propargil, cihalofop-butil, diclofops, fluazifops, haloxifops y sus ésteres, haloxifop-P y sus ésteres, quizalofops, cloroacetamidas tales como acetoloclor, alaclor, butaclor, dimetenamid, metolaclo, propaclor, oximas de ciclohexanodiona tales como aloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, benzamidas tales como isoxaben, derivados de ácido benzoico tales como dicamba, etofumesato, dinitroanilinas tales como benfluralin, butralin, clornidina, dinitramina, dipropalin, etalfluralin, flucloralin, isopropalin metalpropalin, nitratin, orizalin, pendimetalin, prodiamina, profluralin, trifluralin, difenil éteres tales como acifluorfen, aclonifen, bifenox, clometoxifen, clornitrofen, etnipromid, fluorodifen, fluoroglicofen, fluoronitrofen, fomesafen, fucaomi, furiloxifen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen, herbicidas organofosforados tales como glufosinato y glifosato, hidroxibenzonitrilos tales como bromoxinil, imidazolinonas tales como fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic, imazapir, imazetapir, imazaquin, isoxazolidinonas tales como clomazona paracuat como bipiridilio, fenil carbamatos tales como desmedifam, fenmedifam, fenilpirazoles tales como piraflufen-etilo, fenilpirazolininas tales como

pinoxaden, ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas tales como picloram, clopiralid y triclopir, pirimidiniloxibenzoicos tales como bispiribac-sodio, sulfonilureas tales como amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorsulfurón, clorimurón, ciclosulfamurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, 5 halosulfurón, imazosulfurón, mesosulfurón, metsulfurón-metilo, metiopirisulfurón, monosulfurón, nicosulfurón, ortosulfamurón, oxasulfurón, primisulfurón, propirisulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurontrifloxisulfurón, flazasulfurón, foramsulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, nicosulfurón, rimsulfurón, sulfosulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón-sodio, triflusulfurón, tritosulfurón, triazolopirimidinas tales 10 como penoxsulam, metosulam, florasulam, tricetonas tales como mesotrionas, sulcotriona, ureas tales como diurón, linurón, ácidos fenoxicarboxílicos tales como 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops y triazinas tales como atrazina, simazina y terbutilazina.

En otra modalidad, otro ingrediente activo que puede combinarse con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona de, pero no se limita a, 15 fungicidas de amida, fungicidas de ácido acilamino, fungicidas de anilida, fungicidas de benzamida, fungicidas de sulfonamida, fungicidas de estrobilurina, fungicidas aromáticos, fungicidas de benzimidazol, fungicidas de carbamato, fungicidas de carbanilato, fungicidas de conazol (triazoles de imidazoles), fungicidas de cobre, fungicidas de ditiocarbamato, fungicidas de imidazol, fungicidas organofosforados, fungicidas de 20 oxazol, fungicidas de pirazol, fungicidas de piridina o combinaciones de estos.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, otro ingrediente activo que puede combinarse con el propanil cristalino de la presente invención se selecciona de, pero no se limita a, insecticidas de arsénico, insecticidas botánicos, insecticidas de carbamato, insecticidas de benzofuranil metilcarbamato, insecticidas de

dimetilcarbamato, insecticidas de oxima carbamato, insecticidas de fenil
 metilcarbamato, insecticidas de diamida, insecticidas de dinitrofenol, insecticidas de
 flúor, insecticidas de formamidina, insecticidas fumigantes, insecticidas inorgánicos,
 reguladores del crecimiento de insectos, inhibidores de la síntesis de benzoilfenilurea
 5 quitina, insecticidas de lactona macrocíclica, insecticidas neonicotinoides, insecticidas
 análogos de nereistoxina, insecticidas de organocloro, insecticidas organofosforados,
 insecticidas de organotiofosfato, insecticidas de organotiofosfato heterocíclico,
 insecticidas de organotiofosfato de fenilo, insecticidas de fosfonato, insecticidas de
 fosfonotiato, insecticidas de fosforoamidato, insecticidas de fosforamidotioato,
 10 insecticidas de fosforodiamida, insecticidas de oxadiazina, insecticidas de
 oxadiazolona, insecticidas de ftalimida, insecticidas físicos, insecticidas de pirazol,
 insecticidas piretroides, insecticidas de éteres piretroides, insecticidas de
 pirimidamina, insecticidas de pirrol, insecticidas de amonio cuaternario, insecticidas de
 sulfoximina, insecticidas de ácido tetrámico, insecticidas de ácido tetrónico,
 15 insecticidas de tiazol, insecticidas de tiazolidina e insecticidas de tiourea.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, se proporciona una
 composición agroquímica que comprende el propanil cristalino en conjunto con otros
 excipientes agronómicamente aceptables.

En una modalidad de la presente invención, el ingrediente activo que se adiciona en
 20 conjunto con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona
 de herbicidas de ácido fenoxiacético tales como ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético o
 2,4-D. En consecuencia, se proporciona una composición que comprende la modificación
 cristalina de propanil, ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético y excipientes agronómicamente
 aceptables. La composición comprende de aproximadamente 20 % a aproximadamente

99 % en peso de la modificación cristalina de propanil y de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 40 % en peso de herbicida de ácido fenoxiacético.

En otra modalidad de la presente invención, el ingrediente activo que se adiciona en conjunto con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se
5 selecciona de un herbicida de isoxazolidinona tal como clomazona. En consecuencia, se proporciona una composición que comprende modificación cristalina de propanil, clomazona y excipientes agronómicamente aceptables. La composición comprende de aproximadamente 20 % a aproximadamente 99 % en peso de la modificación cristalina de propanil y de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 40 % en peso
10 de un herbicida de isoxazolidinona.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, el ingrediente activo que se adiciona en conjunto con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona de herbicidas de piridina tales como triclopir y sus derivados. En consecuencia, se proporciona una composición que comprende la modificación
15 cristalina de propanil, triclopir y excipientes agronómicamente aceptables. La composición comprende de aproximadamente 20 % a aproximadamente 99 % en peso de la modificación cristalina de propanil y de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 40 % en peso de un herbicida de piridina o sus derivados.

En otra modalidad de la presente invención, el ingrediente activo que se adiciona en
20 conjunto con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona de herbicidas de sulfonilurea, tales como halorulfurón, metsulfurón o bensulfurón o sus derivados. En consecuencia, se proporciona una composición que comprende la modificación cristalina de propanil, halosulfurón, metsulfurón o

bensulfurón o sus derivados y excipientes agronómicamente aceptables. La composición comprende de aproximadamente 20 % a aproximadamente 99 % en peso de la modificación cristalina de propanil y de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 40 % en peso de un herbicida de sulfonilurea o su derivado.

- 5 En otra modalidad de la presente invención, el ingrediente activo que se adiciona en conjunto con la modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona de herbicidas de sulfonamida tales como penoxsulam. En consecuencia, se proporciona una composición que comprende la modificación cristalina de propanil, penoxsulam y excipientes agronómicamente aceptables. La composición comprende
- 10 de aproximadamente 20 % a aproximadamente 99 % en peso de la modificación cristalina de propanil y de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 40 % en peso de un herbicida de sulfonamida o sus derivados.

En una modalidad, el herbicida que puede combinarse con una modificación cristalina de propanil de la presente invención se selecciona, preferentemente, de ácido 2-(4-

15 cloro-2-metilfenoxi)acético, clomazona, 2,4-D, triclopir, halosulfurón, bensulfurón, metsulfurón-metilo, sus derivados y penoxsulam.

Las composiciones que comprenden formas cristalinas de la presente invención incluyen formulaciones de base sólida y líquida tales como polvos, gránulos, formulaciones secas, soluciones, emulsiones, suspensiones y microencapsulaciones en sustancias

20 poliméricas. Estas formulaciones se producen en una manera conocida, por ejemplo, al mezclar las formas cristalinas con auxiliares adecuados para la formulación de estos ingredientes activos tales como solventes/portadores, opcionalmente con adyuvantes tales como surfactantes, emulsionantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes,

agentes anticongelantes, colorantes, agentes humectantes, agentes antiaglutinantes, biocidas, modificadores de la viscosidad y agentes aglutinantes. El contenido de la composición de estos adyuvantes no es particularmente limitante y lo puede determinar un técnico con experiencia en la técnica de acuerdo con los protocolos convencionales.

- 5 En una modalidad de la presente invención, los surfactantes que pueden adicionarse, adicionalmente, a las composiciones se seleccionan de surfactantes no iónicos y/o aniónicos.

Los ejemplos de surfactantes no iónicos comprenden alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de amina grasa, ésteres de ácido graso de polioxietileno glicerol, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, 10 alcoxilatos de amida grasa, polidietanolamidas grasas, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graso, alcohol de isotridecilo, amidas grasas, metilcelulosa, ésteres de ácido graso, poliglicósidos de alquilo, ésteres de ácido graso de glicerol, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, éteres de polietilenglicol alquilo, éteres de polipropilenglicol alquilo, copolímeros de bloque de éter de polietilenglicol/polipropilenglicol (copolímeros de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno) y mezclas de estos. Los surfactantes no iónicos preferidos son etoxilatos de alcohol graso, poliglicósidos de alquilo, ésteres de ácido graso de 15 glicerol, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos de amida grasa, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graso y copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno y mezclas de estos.

20

Los ejemplos de surfactantes aniónicos incluyen sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilalquilo, sulfatos de alquil éter, sulfatos de alquilaril éter, fosfatos de alquil poliglicol éter, fosfatos de poliaril fenil éter, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridas, sarcosidas, sales de ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos y ácidos lignosulfónicos, condensados de naftalenos sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol, y, si corresponde, urea, y además condensados de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea, licores de desecho de lignosulfito y lignosulfonatos, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquilarilo, por ejemplo, fosfatos de tristirilo, y, además, policarboxilatos, tales como, por ejemplo, poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina, que incluyen metal alcalino, metal alcalinotérreo, sales de amonio y amina de las sustancias mencionadas anteriormente y mezclas de estos. Los surfactantes aniónicos preferidos son los que llevan al menos un grupo sulfonato y, particularmente, su metal alcalino y sus sales de amonio y mezclas de estos.

En una modalidad de la presente invención, los solventes adecuados para usarse en las composiciones de la presente invención incluyen agua, solventes aromáticos (por ejemplo, productos Solvesso, xileno, mix-xileno), alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo, ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), solventes cetónicos, glicoles, acetatos (diacetato de glicol), carbonatos tales como carbonatos de propileno, dimetilamidas de ácido graso (por ejemplo, octanamida de N,N dimetilo, decanamida de N, N dimetilo, Hallcomid, ésteres de ácido graso de ácidos grasos rhodiasolv adma10 y ésteres de ácido amino carboxílico (polarclean). En principio, las mezclas de solvente también pueden usarse.

En una modalidad, las composiciones de la presente invención comprenden un inhibidor de cristalización que se emplea usualmente para este fin en composiciones agroquímicas.

En una modalidad de la presente invención, las composiciones comprenden modificador de la reología (o un aditivo modificador de la viscosidad o un agente de estructuración).

- 5 Los compuestos adecuados son todos aquellos compuestos empleados usualmente para este fin en composiciones agroquímicas. Los ejemplos incluyen bentonitas, atapulgitas, polisacáridos, tales como goma xantana y goma kelzan.

En otra modalidad de la presente invención, las composiciones comprenden agentes anticongelantes. Los agentes anticongelantes adecuados son polioles líquidos, por
10 ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerol.

Las sustancias tensoactivas comunes presentes en las formulaciones de ingredientes agroquímicos activos son adecuadas para usarse como emulsionantes. Los ejemplos son nonilfenoles etoxilados, éteres de polietilenglicol de alcoholes lineales, productos de conversión de alquilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno,
15 copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, polietilenglicoles y polipropilenglicoles (PC Emulsogen), además, ésteres de ácidos grasos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, arilalquilfenoles etoxilados, tales como tristirilo-fenol-etoxilato, además, arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados así como arilalquilfenol-etoxilatos o etoxi y propoxilatos sulfatados o fosfatados.

20 En otra modalidad de la presente invención, las composiciones comprenden agentes dispersantes. Todas las sustancias usadas comúnmente como agentes dispersantes en productos para la protección de plantas son adecuados para este fin. Los dispersantes preferidos son de naturaleza aniónica o no iónica y se seleccionan, por

- ejemplo, de copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, polietilenglicol alquil éteres, polipropilenglicol alquil éteres, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol éter, fosfatos de alquilarilo, por ejemplo, fosfatos de tristirilo, ácidos lignosulfónicos, condensados de naftalenos sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol y, si es adecuado, urea y, además, condensados de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea, licores de desecho de lignosulfito y lignosulfonatos, policarboxilatos, tales como, por ejemplo, poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina que incluyen las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio y amina de las sustancias mencionadas anteriormente.
- 5 En otra modalidad de la presente invención, las composiciones comprenden agentes humectantes. Los agentes humectantes preferidos son de naturaleza aniónica o no iónica y se seleccionan, por ejemplo, de ácidos naftalenosulfónicos que incluyen sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio y amina, etoxilatos de alcohol graso, alquil poliglicósidos, ésteres de ácidos grasos de glicerol, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos de amida grasa, polidietanolamidas grasas, etoxilatos de lanolina y poliglicol ésteres de ácido graso.
- 15 En una modalidad de la presente invención, las composiciones comprenden un humectante seleccionado de polioles tales como sacarosa, glicerina o glicerol, trietilenglicol, tripropilenglicol y propilenglicol.
- 20 En una modalidad, se proporciona un proceso para preparar composiciones que comprenden propanil cristalino y excipientes agronómicamente aceptables. El proceso para preparar las composiciones no es particularmente limitante.

En consecuencia, en una modalidad preferida, se proporciona un proceso para preparar composiciones que comprenden propanil cristalino y excipientes agronómicamente aceptables; dicho proceso comprende:

- a) mezclar la modificación cristalina de propanil con excipientes agronómicamente aceptables usuales;
- b) adicionar uno o más pesticidas si se requiere;
- c) moler o pulverizar si se requiere; y
- d) granular dicha mezcla para obtener composiciones granulares.

En una modalidad de la presente invención el proceso de adicionar los ingredientes y/u otros pesticidas puede tener cualquier orden.

En otra modalidad de la presente invención, la etapa de granular la mezcla no es particularmente limitante. Los procesos de granulación adecuados son todos los procesos convencionales descritos en tecnología de granulación, por ejemplo, secado por aspersión, granulación de lecho fluidizado, aglomeración, granulación en bandeja y particularmente, granulación por extrusión.

En una modalidad preferida, se proporciona un proceso para preparar composiciones que comprenden propanil cristalino, dicho proceso comprende las etapas de:

- a) preparar una suspensión de propanil cristalino;
- b) adicionar otros excipientes usuales;
- c) adicionar uno o más pesticidas diferentes si se requiere; y
- d) moler la suspensión a un tamaño de partícula deseado mediante el uso de equipamiento adecuado.

En una modalidad de la presente invención, la etapa de preparar la suspensión y la etapa de moler la suspensión no son particularmente limitantes.

En una modalidad de la presente invención el proceso de adicionar los ingredientes puede tener cualquier orden.

- 5 En una modalidad preferida, se proporciona un proceso para la preparación de composiciones que comprenden propanil cristalino; dicho proceso comprende las etapas de:
- a) preparar una solución de propanil cristalino en solventes adecuados;
 - b) adicionar uno o más pesticidas distintos si se requiere
 - 10 c) adicionar otros excipientes usuales tales como emulsionantes; y
 - d) agitar la mezcla como se requiere.

En una modalidad de la presente invención, la etapa de preparar una solución de modificación cristalina de propanil y la etapa de homogeneizar la mezcla no son particularmente limitantes.

- 15 En una modalidad de la presente invención el proceso de adicionar los ingredientes puede tener cualquier orden.

La modificación cristalina de propanil de la presente invención es adecuada para combatir malezas. En consecuencia, se proporciona un método para combatir malezas que comprende poner en contacto malezas o su locus con una cantidad

20 eficaz como herbicida de modificación cristalina de propanil.

La modificación cristalina de propanil de la presente invención es adecuada como el herbicida de amplio espectro para controlar/matar los diferentes tipos de malezas de hoja ancha, gramíneas y juncos.

En consecuencia, se proporciona un método para controlar plantas no deseadas o para influir en el crecimiento de plantas al tratar dichas plantas en el campo con una cantidad eficaz de una composición herbicida que comprende modificación cristalina de propanil.

En otra modalidad aún de la presente invención, se proporciona un método para controlar
5 plantas no deseadas o para influir en el crecimiento de plantas al tratar dichas plantas o su locus en el campo con una cantidad eficaz de una composición herbicida que comprende una combinación de propanil cristalino con uno o más ingredientes agroquímicos activos.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para controlar malezas al aplicar el propanil cristalino o una composición de este.

10 En una modalidad, el método comprende administrar el propanil cristalino en conjunto con uno o más pesticidas diferentes.

En una modalidad, el o los pesticidas pueden seleccionarse de:

(a) herbicidas seleccionados de un herbicida de isoxazolidinona, un herbicida de urea, un herbicida de triazina, un herbicida de hidroxibenzonitrilo, un
15 herbicida de tiocarbamato, un herbicida de piridazina, herbicidas de cloroacetanilida; herbicidas de benzotiazol; herbicidas de carbanilato, herbicidas de ciclohexeno oxima; herbicidas de ácido picolínico; herbicidas de piridina; herbicidas de ácido quinolinocarboxílico; herbicidas de clorotriazina, herbicidas ariloxifenoxipropiónicos, herbicidas de
20 oxadiazolona; herbicidas de fenilurea, herbicidas de sulfonanilida herbicidas de triazolopirimidina, herbicidas de amida, herbicidas de piridazina, herbicidas de dinitroanilina o combinaciones de estos;

(b) fungicidas seleccionados de fungicidas de amida, fungicidas de ácido acilamino, fungicidas de anilida, fungicidas de benzamida, fungicidas de sulfonamida, fungicidas de estrobilurina, fungicidas aromáticos, fungicidas de benzimidazol, fungicidas de carbamato, fungicidas de carbanilato, fungicidas de conazol (triazoles de imidazoles), fungicidas de cobre, fungicidas de ditiocarbamato, fungicidas de imidazol, fungicidas organofosforados, fungicidas de oxazol, fungicidas de pirazol, fungicidas de piridina o combinaciones de estos; y

(c) insecticidas seleccionados de insecticidas de arsénico, insecticidas botánicos, insecticidas de carbamato, insecticidas de benzofuranil metilcarbamato, insecticidas de dimetilcarbamato, insecticidas, insecticidas de dinitrofenol, insecticidas de flúor, insecticidas de formamidina, insecticidas fumigantes, insecticidas inorgánicos, reguladores del crecimiento de insectos, inhibidores de la síntesis de benzoilfenilurea quitina, insecticidas de lactona macrocíclica, insecticidas neonicotinoides, insecticidas análogos de nereistoxina, insecticidas de organocloro, insecticidas organofosforados, insecticidas de organotiofosfato, insecticidas de organotiofosfato heterocíclico, insecticidas de organotiofosfato de fenilo, insecticidas de fosfonato, insecticidas de forfonotioato, insecticidas de fosforamidato, insecticidas de fosforamidotioato, insecticidas de fosforodiamida, insecticidas de oxadiazina, insecticidas de oxadiazolona, insecticidas de ftalimida, insecticidas físicos, insecticidas de pirazol, insecticidas piretroides, insecticidas de éter piretroide, insecticidas de pirimidinamina, insecticidas

de pirrol, insecticidas de amonio cuaternario, insecticidas de sulfoximina, insecticidas de ácido tetrámico, insecticidas de ácido tetrónico, insecticidas de tiazol, insecticidas de tiazolidina e insecticidas de tiourea.

La composición de acuerdo con la presente invención puede prepararse, además, al mezclar en tanque el ingrediente activo con auxiliares adecuados para la formulación de estos ingredientes activos o, alternativamente, puede venderse como un kit de partes que contiene activos y otros ingredientes que pueden mezclarse antes de rociarse.

En consecuencia, en una modalidad, la presente invención proporciona un producto agroquímico de múltiples envases que comprende:

- 10 a) un primer contenedor que contiene la modificación cristalina de propanil
- b) un segundo contenedor que contiene otros adyuvantes /surfactantes/solventes agroquímicos y
- c) un manual de instrucciones que enseña al usuario a mezclar dichos ingredientes antes de la aplicación

15 En consecuencia, en otra modalidad, la presente invención proporciona un producto agroquímico de múltiples envases que comprende:

- a) un primer contenedor que contiene la modificación cristalina de propanil
- b) un segundo contenedor que contiene otros adyuvantes/surfactantes/solventes agroquímicos
- 20 c) opcionalmente, un tercer contenedor que contiene uno o más pesticidas diferentes; y
- d) un manual de instrucciones que enseña al usuario a mezclar dichos ingredientes antes de la aplicación.

Los métodos de aplicación de composiciones pesticidas así como las mezclas pesticidas de acuerdo con la presente invención no son particularmente limitantes. Puede ser la aplicación simultánea de una premezcla o una mezcla de tanque de ingredientes activos con auxiliares adecuados para la formulación o puede ser una
5 aplicación secuencial de uno después del otro.

Ahora la invención se va a describir con referencia a los siguientes ejemplos específicos. Debe notarse que los ejemplos que figuran abajo ilustran más que limitar la invención y que las personas con experiencia en la técnica podrán diseñar muchas modalidades alternativas sin apartarse del alcance de la invención.

- 10 Aquí se ha reproducido la preparación de cristales de propanil mediante el uso de metanol como solvente (técnica anterior 1 o PA1) según la patente GB903766 para compararlos con la modificación cristalina de propanil de la presente invención.

Ejemplo 1: Preparación de la modificación cristalina de propanil de la presente invención mediante cristalización de diclorometano:

- 15 El propanil técnico se obtuvo del mercado.

Se cargaron 497,7 ml de diclorometano en un hervidor de vidrio y se adicionó 700 gm de propanil técnico mientras se agitaba a 25 °C. La suspensión se agitó y se calentó a 38-40 °C hasta que el propanil terminó de disolverse para obtener una solución clara. La solución se enfrió lentamente a aproximadamente 28-30 °C mientras se agitaba. La masa
20 se enfrió más aun a aproximadamente 5-10 °C mientras se agitaba. La masa se agitó a 5-10 °C durante un periodo de 1 hora y se filtró a 5-10 °C. Los cristales se secaron bajo vacío a 20-25 °C para obtener 579 gm (82,7 % de rendimiento, 99,7 % por GC) de producto.

Ejemplo 2: Preparación de la modificación cristalina de propanil de acuerdo con la presente invención mediante cristalización de una mezcla de diclorometano y hexano

Se cargaron 100 ml de diclorometano en un hervidor de vidrio y se adicionó 100 gm de propanil técnico mientras se agitaba a 25 °C. La masa se calentó a 50 °C mientras se agitaba y se adicionó lentamente 200 ml de n-hexano. La solución se agitó a 50 °C durante una hora y se dejó enfriar lentamente a 10-15 °C y se mantuvo a la misma temperatura durante una hora. Los cristales se filtraron a 10-15 °C. Los cristales se secaron bajo vacío para obtener 95 gm de producto.

Ejemplo 3: Preparación a gran escala de la modificación cristalina de propanil de la presente invención mediante cristalización de diclorometano

Se cargaron 4679 gramos de diclorometano en un hervidor de vidrio. Se adicionaron 5000 gramos de propanil seguido por agitación y calentamiento de la masa a aproximadamente 45 °C de manera que el propanil se disolvió completamente en el solvente y proporcionó una solución de color amarillo pálido a café pálido. La masa de reacción se enfrió bajo agitación a aproximadamente 30 °C en aproximadamente 3-4 horas. La suspensión se enfrió más aún bajo agitación a aproximadamente 10 °C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 1 hora. La suspensión se filtró y se lavó mediante el uso de diclorometano enfriado a aproximadamente 10 °C. Los cristales se secaron bajo vacío a aproximadamente 55-60 °C para obtener 3945 gramos (79 %) del producto cristalino.

Ejemplo 4: Una formulación seca que comprende la modificación cristalina de propanil se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera:

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	62,5
alquilnaftalenosulfonato de sodio, condensado de formaldehído	7,36
docusato de sodio	0,96
lignosulfonato de sodio	4,09
sílice precipitada	1,58
caolín (QS)	23,51

La composición se preparó de la siguiente manera:

La cantidad requerida de modificación cristalina de propanil se mezcló con la cantidad requerida de condensado de formaldehído de alquilnaftalenosulfonato de sodio, docusato de sodio, lignosulfonato de sodio, sílice precipitada y caolín. Se adicionó cantidad suficiente de agua para hacer una pasta de la composición. Después, la pasta se granuló mediante el uso de un proceso de granulado por extrusión para preparar gránulos. Después, los gránulos se secaron.

Ejemplo 5: Una formulación seca que comprende la modificación cristalina de propanil se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	82,00
mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos	7,5
lignosulfonato de sodio	4,0

sílice precipitada	1,2
antiespuma	0,5
sulfonato de alquilnaftaleno	4,0
caolín (QS)	1,5

Ejemplo 6: Una formulación granular que comprende la modificación cristalina de propanil y ácido 4-cloro-2-metilfenil acético se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera:

5

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	60,00
policarboxilato de potasio	7,36
alquilsulfato de sodio	3,50
lignosulfonato de sodio modificado	4,00
sílice precipitada	1,58
ácido 4-cloro-2-metilfenil acético	7,5
caolín (QS)	16,06

Ejemplo 7: Una formulación granular que comprende la modificación cristalina de propanil y bensulfurón metilo se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera:

10

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	62,5
alquilnaftalenosulfonato de sodio, condensado de	7,36

formaldehído	
docusato de sodio	0,96
lignosulfonato de sodio	4,09
sílice precipitada	1,58
bensulfurón metilo	0,5
caolín (QS)	23,01

Ejemplo 8: Una formulación granular que comprende la modificación cristalina de propanil y metsulfurón metilo se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera

5

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	62,5
alquilnaftalenosulfonato de sodio, condensado de formaldehído	7,36
docusato de sodio	0,96
lignosulfonato de sodio	4,09
sílice precipitada	1,58
metsulfurón-metilo	0,5
caolín (QS)	23,01

Ejemplo 9: Una formulación granular que comprende la modificación cristalina de propanil y halosulfurón metilo se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera:

10

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	62,5
alquilnaftalenosulfonato de sodio, condensado de formaldehído	7,36
docusato de sodio	0,96
lignosulfonato de sodio	4,09
sílice precipitada	1,58
halosulfurón metilo	0,5
caolín (QS)	23,01

Ejemplo 10: Un concentrado en suspensión que comprende la modificación cristalina de propanil y bensulfurona metilo se preparó de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera:

5

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	41,52
bensulfurón metilo	0,33
derivado sulfatado de alquilarilfenoletoxilato	3,00
copolímero de EOPO	1,75
copolímero de formaldehído de sulfonato de alquilnaftaleno	3,00
biocida	0,01
glicol	7,00
sílice	0,50
antiespuma	0,50
agente de estructuración	12,00
agua	csp

La composición se preparó de la siguiente manera:

La cantidad requerida de agua se cargó en el recipiente de preparación de suspensión.

Se adicionó cantidad requerida de derivado sulfatado de alquilarilfenoletoxilato, copolímero de EOPO y copolímero de formaldehído de sulfonato de alquilnaftaleno al

5 recipiente mientras se agitaba seguido por los otros excipientes. La agitación continuó hasta que la solución se homogeneizó. La cantidad requerida de propanil y benzulfurón metilo se adicionó a la solución para formar una suspensión uniforme seguido por molienda para obtener el tamaño de partícula deseado.

Ejemplo 11: Se preparó concentrado en suspensión de modificación cristalina de
10 propanil de la siguiente manera:

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	41,61
derivado sulfatado de alquilarilfenoletoxilato	2,50
copolímero de EOPO	1,50
copolímero de formaldehído de sulfonato de alquilnaftaleno	2,50
biocida	0,08
glicol	8,00
sílice	0,50
antiespuma	0,50
agente de estructuración	0,21
agua	csp

Ejemplo 12: Se preparó concentrado emulsionable de modificación cristalina de propanil y clomazona de la siguiente manera:

Ingrediente	Cantidad % p/p
propanil cristalino	42,00
clomazona	10,63
emulsogen PC	10,125
atlox 3418	04,575
rhodiasolv adma 10	20,00
mix-xileno (QS)	12,67

La composición se preparó de la siguiente manera:

Se cargó la cantidad requerida de solventes mix-xileno y rhodiasolv adma 10 en el recipiente seguido por la adición de la cantidad requerida de propanil mientras se agitaba.

- 5 La agitación se continuó hasta que el propanil se disolvió completamente. Se continuó con la adición de la cantidad requerida de clomazona mientras se agitaba para obtener una solución homogeneizada. La cantidad requerida de emulsogen PC y atlox 3418 se adicionó y se agitó para obtener un concentrado emulsionable.

Ejemplo 13: Se preparó concentrado emulsionable de modificación cristalina de propanil y triclopir butil éster de la siguiente manera:

Ingredientes	Cantidad (% p/p)
propanil cristalino	35,91
triclopir butil éster	5,42
copolímero de EOPO	1,01
sulfonato de aril amina	15,00
solvente de hidrocarburo aromático	csp

Pruebas de campo:

Protocolo: Las pruebas de campo se llevaron a cabo mediante el uso de las composiciones de la modificación cristalina de propanil preparadas de acuerdo con la presente invención como el herbicida de amplio espectro. La composición se mezcló opcionalmente con otros
 5 auxiliares de mezcla en tanque y se aplicó a un índice de aplicación de 1-2 kg/ha a tierra cultivada y sin cultivar que tiene malezas de hoja ancha, gramíneas y juncos. La dosis de la formulación convencional comercial de propanil (Spada 60) es 4,0 kg/ha. Las observaciones de 7 a 22 días después del tratamiento se resumen en las tablas que figuran a continuación y demuestran la bioeficacia de las composiciones.

10

Prueba de campo 1: Estudio de control de malezas en campos de arroz mediante el uso de formulaciones que comprenden la modificación cristalina de propanil

Una formulación que comprende modificación cristalina de propanil, (Ejemplo 4) una formulación que comprende propanil recristalizado a partir de metanol acuoso según
 15 la literatura (técnica anterior 1 o PA1) así como muestra de mercado de propanil (Propanil 60 DF, Spada 60) para la misma dosificación así como para una dosificación superior de 4,0 kg/ha se probaron en cuanto al control de malezas en campo de arroz. Las malezas incluyen *Ischaemun rugosum*, *Leptochloa filiformie*, *Echinochloa colonum*, *Jussiaea linifolia* y *Cyperus ferax*.

20

Tabla 4: % de control de maleza 15 días después de la aplicación

Producto	Índice kg/ha	Gramínea	<i>Echinochloa colonum</i>	<i>Ischaemun rugosum</i>	<i>Leptochloa sp.</i>	Amplio espectro	<i>Jussiaea linifolia</i>	<i>Cyperus ferax</i>
Ej. 4	2	95	90	95	95	95	90	95
Spada 60	2	75	75	80	75	80	80	85
PA1	2	80	70	80	90	85	85	90
Spada 60	4	95	95	95	95	80	80	95

Tabla 5: % de control de maleza 22 días después de la aplicación

Producto	Índice kg/ha	Gramínea	<i>Echinochloa colonum</i>	<i>Ischaemun rugosum</i>	<i>Leptochloa sp.</i>	Amplio espectro	<i>Jussiaea linifolia</i>	<i>Cyperus ferax</i>
Ej. 4	2	95	95	95	95	95	95	95
Spada 60	2	85	85	85	85	85	90	85
PA1	2	90	90	90	90	85	85	90
Spada 60	4	98	98	98	90	90	98	100

- 5 De los resultados indicados anteriormente se ha observado que las formulaciones que comprenden el propanil cristalino preparado de acuerdo con el Ejemplo 4 mostraron buen control de malezas a un índice de aplicación inferior de 2 kg/ha. Se ha indicado que a cualquier índice de aplicación dado, las formulaciones que comprenden la modificación cristalina de propanil mostraron una mayor bioeficacia y una mayor consistencia
- 10 comparadas con Spada 60 (Propanil 60 DF, muestra comercial). Más particularmente, se ha observado que las formulaciones que comprenden la modificación cristalina de propanil exhibían una mejor bioeficacia a un índice de aplicación mucho menor de 2,0 kg/ha que Spada 60 a un índice de aplicación de 4,0 kg/ha que, a su vez, resultó en un uso eficaz del herbicida a una dosificación inferior. Así, se concluyó que las formulaciones que
- 15 comprenden el propanil cristalino pueden emplearse efectivamente como un herbicida de

amplio espectro en una dosificación inferior con mejor bioeficacia comparadas con otras formulaciones a base de propanil convencionales. Se observó, además, que las formulaciones que comprenden el propanil cristalino de acuerdo con la presente invención demostraron el mejor control de malezas con todas las malezas y parecieron ser dos veces
 5 tan biológicamente activas como la muestra de mercado convencional.

Prueba de campo 2: Estudio de control de malezas en campos de arroz mediante el uso de una combinación de modificación cristalina de propanil y bensulfurón metilo.

Una combinación de propanil cristalino y bensulfurona metilo (Ejemplo 10) se probó
 10 contra una mezcla convencional de propanil y bensulfurona metilo (Propadax) en cuanto al control de malezas en campos de arroz que contenían muchas malezas de hoja ancha, gramíneas y juncos. La mezcla se probó a diferentes dosificaciones para estudiar la eficacia de las mezclas. Las malezas en el campo incluyeron *Echinochloa colona*, *Eleusine indica*, *Paspalum boscianum*, *Senna obtusifolia*, *Eclipta alba*,
 15 *Ipomoea triloba*, *Cyperus rotundus* y *Cyperus iria*. Las observaciones de 5 a 7 días después del tratamiento se resumen en las tablas que figuran a continuación y demuestran la bioeficacia de las combinaciones de acuerdo con la presente invención.

Tabla 6: % de control de maleza 5 días después de la aplicación

tratamientos	gramíneas	hojas anchas	juncos
Ejemplo 10 (25 %)	98	99	86,5
Propadax (25 %)	92,5	91,5	60

Tabla 7: % de control de maleza 7 días después de la aplicación

tratamientos	gramíneas	hojas anchas	juncos
Ejemplo 10 (50 %)	90,5	89,5	91
Propadax (50 %)	84	74,5	73
Ejemplo 10 (25 %)	92	98	72,5
Propadax (25 %)	87,5	82,5	40

Se ha observado que la combinación de acuerdo con la presente invención que comprende propanil cristalino y bensulfurón metilo proporcionó un mejor control de malezas comparada con la mezcla convencional. Se ha notado que a una dosificación inferior de aproximadamente 50 % y aproximadamente 25 %, la combinación de acuerdo con la presente invención llevó a un control de malezas aceptable comparada con las mezclas convencionales. Se encuentra que la mezcla de acuerdo con la presente invención es más bioeficaz para diferentes tipos de malezas de gramíneas, hojas anchas y juncos. Así, se confirmó, además, que la modificación cristalina de la presente invención exhibe una mejor bioeficacia y es útil en dosificaciones inferiores comparada con las composiciones convencionales a base de propanil.

REIVINDICACIONES

1. Propanil cristalino que exhibe un patrón de difracción de rayos X que tiene picos característicos expresados en $2\theta(\pm 0,2^\circ)$ en al menos tres de las siguientes
5 posiciones: 12,51, 14,93, 17,11, 19,8, 21,35, 21,83, 22,91, 23,55, 24,91, 26,09, 29,27, 32,13, 31,07, 38,13 y 39,91.
2. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 1 en donde el propanil cristalino exhibe un patrón de difracción de rayos X que tiene picos característicos expresados en $2\theta (\pm 0,2^\circ)$ a 12,51, 14,93, 17,11, 19,8, 21,35, 21,83,
10 22,91, 23,55, 24,91, 26,09, 29,27, 32,13, 31,07, 38,13 y 39,91.
3. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 1 que comprende cristales de propanil que tienen dos moléculas en su unidad asimétrica; dichas moléculas están orientadas en direcciones opuestas.
4. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 1 que comprende
15 cristales de propanil que tienen dos moléculas en su unidad asimétrica; dichas dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ con respecto al otro alrededor del enlace C1-N1.
5. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 1 en donde el propanil cristalino exhibe:
20 (a) el patrón de difracción de polvo de rayos X descrito en la Figura 1; o
(b) los parámetros de 2θ y espacios d descritos en la tabla a continuación;

d(A°)	2θ
7,064±0,1°	12,51±0,2°
5,92±0,1°	14,93±0,2°
5,168±0,1°	17,11±0,2°
4,464±0,1°	19,87±0,2°
4,155±0,1°	21,35±0,2°
4,065±0,1°	21,83±0,2°
3,875±0,1°	22,91±0,2°
3,771±0,1°	23,55±0,2°
3,57±0,1°	24,91±0,2°
3,41±0,1°	26,09±0,2°
3,047±0,1°	29,27±0,2°
2,782±0,1°	32,13±0,2°
2,8742±0,1°	31,07±0,2°
2,363±0,1°	38,13±0,2°
2,258±0,1°	39,91±0,2°

o

(c) las coordenadas estructurales descritas en la tabla a continuación;

Parámetro	Valor
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espacio	P2 ₁ /c
a	17,8853(2) Å
b	11,6179(1) Å
c	9,8524(9) Å
α	90,00°
β	92,761(6)°
γ	90,00°
Volumen	2044,8(3) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,417 g/cc

o

(d) la orientación espacial de moléculas dentro de los cristales definidos por la Figura 3; o

(e) el arreglo espacial de átomos en una molécula dispuestos en relación con los átomos en la segunda molécula definido por la vista de ORTEP representada en la Figura 4; o

(f) las dos moléculas en la unidad asimétrica están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ en relación con la otra alrededor del enlace C1-N1 representado en la Figura 5(a); o

(g) las dos moléculas están orientadas conformacionalmente en un ángulo de aproximadamente $65,2^\circ$ en relación con la otra alrededor del enlace C1-N1 definido por la Figura 5(b).

6. El propanil cristalino cristalizado a partir de un solvente de hidrocarburo halogenado.

7. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 6 en donde el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona de hidrocarburos inferiores halogenados de C₁ hasta C₆ átomos de carbono.

8. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 6, en donde el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona del grupo que consiste en diclorometano, dicloropropano, tricloroetano, cloroformo y dicloroetano.

9. El propanil cristalino cristalizado de una mezcla de solvente hidrocarburo halogenado y uno o más solventes orgánicos.

10. El propanil cristalino como se reivindica en la reivindicación 9, en donde dicho solvente orgánico es un solvente orgánico no polar.
- 5 11. El propanil cristalino de la reivindicación 10, en donde dicho solvente orgánico no polar se selecciona de solventes de hidrocarburo alifático o aromático u otros solventes.
12. El propanil cristalino de la reivindicación 11, en donde el solvente orgánico no polar se selecciona de pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, benceno, tolueno, 1,4-dioxano o éter dietílico.
- 10 13. Una composición que comprende propanil cristalino como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y al menos otro excipiente agronómicamente aceptable.
14. El uso de propanil cristalino como se reivindica en las reivindicaciones 1 – 12 como un pesticida.
- 15 15. Un método para combatir malezas que comprende poner en contacto las malezas o su locus con una cantidad eficaz como herbicida de propanil cristalino como se reivindica en las reivindicaciones 1 – 12.
16. Una combinación que comprende propanil cristalino como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y al menos otro pesticida.
- 20 17. La combinación como se reivindica en la reivindicación 16, en donde el al menos otro pesticida es
 - (a) un herbicida seleccionado de un herbicida de isoxazolidinona, un herbicida de urea, un herbicida de triazina, un herbicida de

- 5 hidroxibenzonitrilo, un herbicida de tiocarbamato, un herbicida de piridazina, herbicidas de cloroacetanilida; herbicidas de benzotiazol; herbicidas de carbanilato, herbicidas de ciclohexeno oxima; herbicidas de ácido picolínico; herbicidas de piridina; herbicidas de ácido quinolinocarboxílico; herbicidas de clorotriazina, herbicidas ariloxifenoxipropiónicos, herbicidas de oxadiazolona; herbicidas de fenilurea, herbicidas de sulfonanilida, herbicidas de triazolopirimidina, herbicidas de amida, herbicidas de piridazina, herbicidas de sulfonilurea, herbicidas de dinitroanilina o combinaciones de estos; o
- 10 (b) un fungicida seleccionado de fungicidas de amida, fungicidas de ácido acilamino, fungicidas de anilida, fungicidas de benzamida, fungicidas de sulfonamida, fungicidas de estrobilurina, fungicidas aromáticos, fungicidas de benzimidazol, fungicidas de carbamato, fungicidas de carbanilato, fungicidas de conazol (triazoles de imidazoles), fungicidas
- 15 de cobre, fungicidas de ditiocarbamato, fungicidas de imidazol, fungicidas organofosforados, fungicidas de oxazol, fungicidas de pirazol, fungicidas de piridina o combinaciones de estos; o
- (c) un insecticida seleccionado de insecticidas de arsénico, insecticidas botánicos, insecticidas de carbamato, insecticidas de benzofuranil
- 20 metilcarbamato, insecticidas de dimetilcarbamato, insecticidas de oxima carbamato, insecticidas de fenil metilcarbamato, insecticidas de diamida, insecticidas de dinitrofenol, insecticidas de flúor, insecticidas de formamidina, insecticidas fumigantes, insecticidas inorgánicos, reguladores del crecimiento de insectos, inhibidores de la síntesis de

benzoilfenilurea quitina, insecticidas de lactona macrocíclica, insecticidas neonicotinoides, insecticidas análogos de nereistoxina, insecticidas de organocloro, insecticidas organofosforados, insecticidas de organotiofosfato, insecticidas de organotiofosfato heterocíclico, insecticidas de organotiofosfato de fenilo, insecticidas de fosfonato, insecticidas de fosfonotioato, insecticidas de fosforamidato, insecticidas de fosforamidotioato, insecticidas de fosforodiamida, insecticidas de oxadiazina, insecticidas de oxadiazolona, insecticidas de ftalimida, insecticidas físicos, insecticidas de pirazol, insecticidas piretroides, insecticidas de éter piretroide, insecticidas de pirimidinamina, insecticidas de pirrol, insecticidas de amonio cuaternario, insecticidas de sulfoximina, insecticidas de ácido tetrámico, insecticidas de ácido tetrónico, insecticidas de tiazol, insecticidas de tiazolidina e insecticidas de tiourea.

18. La combinación como se reivindica en la reivindicación 17, en donde el al menos otro pesticida se selecciona de:

un herbicida de amida seleccionado de alidoclor, amicarbazona, beflubutamid, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, ciprozol, dimetenamid, dimetenamid-P, difenamid, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flucarbazona, flupoxam, fomesafen, halosafen, huangcaoling, isocarbamid, isoxaben, napropamida, napropamida-M, naptalam, petoxamid, propizamida, quinonamid, saflufenacil, tebutam, tiafenacil, asulam, carbasulam, fenasulam, orizalin, penoxsulam, piroxsulam, MCPA-tioetilo, clodinafop-propargil, cihalofop-butil, diclofops, fluazifops, haloxifops y sus ésteres, haloxifop-P y sus

ésteres, quizalofops, acetoloclor, alaclor, butaclor, dimetenamid,
 metolaclo, propaclor, aloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim,
 cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, isoxaben,
 dicamba, etofumesato, benfluralin, butralin, clornidina, dinitramina,
 5 dipropalin, etalfluralin, flucloralin, isopropalin metalpropalin, nitratin,
 orizalin, pendimetalin, prodiamina, profluralin, trifluralin, acifluorfen,
 aclonifen, bifenox, clometoxifen, clornitrofen, etnipromid, fluorodifen,
 fluoroglicofen, fluoronitrofen, fomesafen, fucaomi, furiloxifen,
 halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen, glufosinato y
 10 glifosato, bromoxinil, fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic,
 imazapir, imazetapir, imazaquin, clomazona, paracuat, bipiridilio,
 desmedifam, fenmedifam, piraflufen-etilo, pinoxaden, picloram,
 clopiralid y triclopir, bispiribac-sodio, amidosulfurón, azimsulfurón,
 bensulfurón-metilo, clorsulfurón, clorimurón, ciclosulfamurón,
 15 etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón,
 foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, mesosulfurón,
 metsulfurón-metilo, metiopirisulfurón, monosulfurón, nicosulfurón,
 ortosulfamurón, oxasulfurón, primisulfurón, propirisulfurón,
 pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurontrifloxisulfurón,
 20 flazasulfurón, foramsulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, nicosulfurón,
 rimsulfurón, sulfosulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón-sodio,
 triflusulfurón, tritosulfurón, penoxsulam, metosulam, florasulam,
 mesotriona, sulcotriona, diurón, linurón, 2,4-D, MCPA, MCPB,
 mecoprop, atrazina, simazina y terbutilazina.

19. Una combinación que comprende propanil cristalino de las reivindicaciones 1 – 12 y al menos otro pesticida seleccionado de ácido 4-cloro-2-metilfenil acético, 2,4-D, bensulfurón metilo, metsulfurón metilo, halosulfurón metilo, clomazona, triclopir butil éster y penoxsulam.
- 5 20. Un proceso para la preparación de propanil cristalino que comprende cristalizar propanil a partir de un solvente de hidrocarburo halogenado.
21. El proceso como se reivindica en la reivindicación 20, en donde el propanil se cristaliza a partir de una mezcla de un solvente de hidrocarburo halogenado y al menos un segundo solvente orgánico.
- 10 22. El proceso como se reivindica en la reivindicación 20 o la reivindicación 21, en donde el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona de hidrocarburos inferiores halogenados de C₁ hasta C₆ átomos de carbono.
23. El proceso como se reivindica en las reivindicaciones 20 – 22, en donde el solvente de hidrocarburo halogenado se selecciona del grupo que comprende
15 diclorometano, dicloroetano, dicloropropano, tricloroetano y cloroformo.
24. El proceso como se reivindica en la reivindicación 21 en donde el solvente orgánico es un solvente orgánico no polar.
25. El proceso como se reivindica en la reivindicación 24, en donde el solvente orgánico se selecciona de solventes de hidrocarburo alifático o aromático
20 u otros solventes.
26. Una composición agroquímica que comprende una combinación reivindicada en las reivindicaciones 16 – 19 y un excipiente agroquímicamente aceptable.

27. Un método para el control de malezas que comprende aplicar a las plantas no deseadas o al locus de las plantas una cantidad eficaz como herbicida de la combinación reivindicada en las reivindicaciones 16 – 19 o la composición reivindicada en la reivindicación 26.

- 5 28. Un producto agroquímico de múltiples envases que comprende
- (a) un primer contenedor que contiene propanil cristalino como se reivindica en las reivindicaciones 1 – 12;
 - (b) un segundo contenedor que contiene adyuvantes /surfactantes/solventes agroquímicos;
 - 10 (c) opcionalmente, un tercer contenedor que contiene uno o más pesticidas diferentes; y
 - (d) un manual de instrucciones que enseña al usuario a mezclar los ingredientes antes de la aplicación.

RESUMEN

La presente invención se relaciona con la modificación cristalina de (3,4-diclorofenil)propanamida (propanil), con un proceso para la preparación de esta, con
5 mezclas pesticidas y composiciones que comprenden la modificación cristalina de 5
(3,4-diclorofenil)propanamida y con un método para combatir malezas mediante el uso
de las mezclas y composiciones.

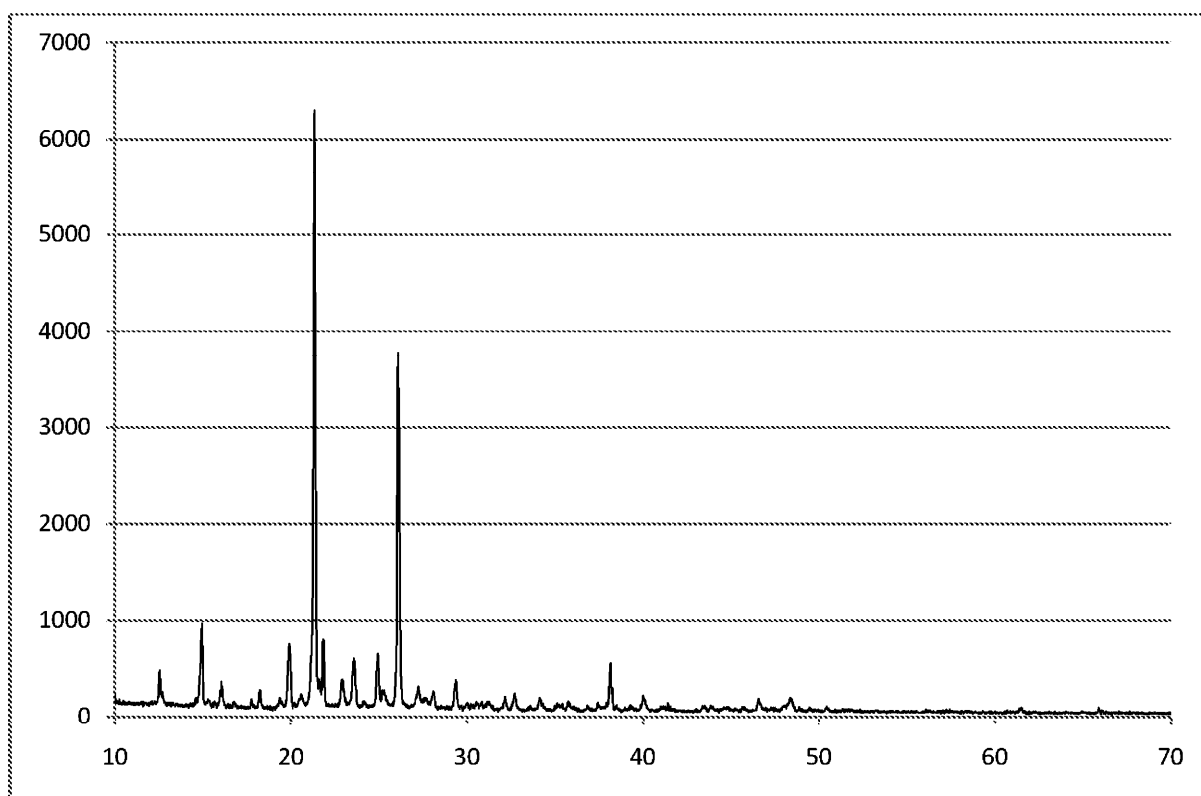


Figura 1

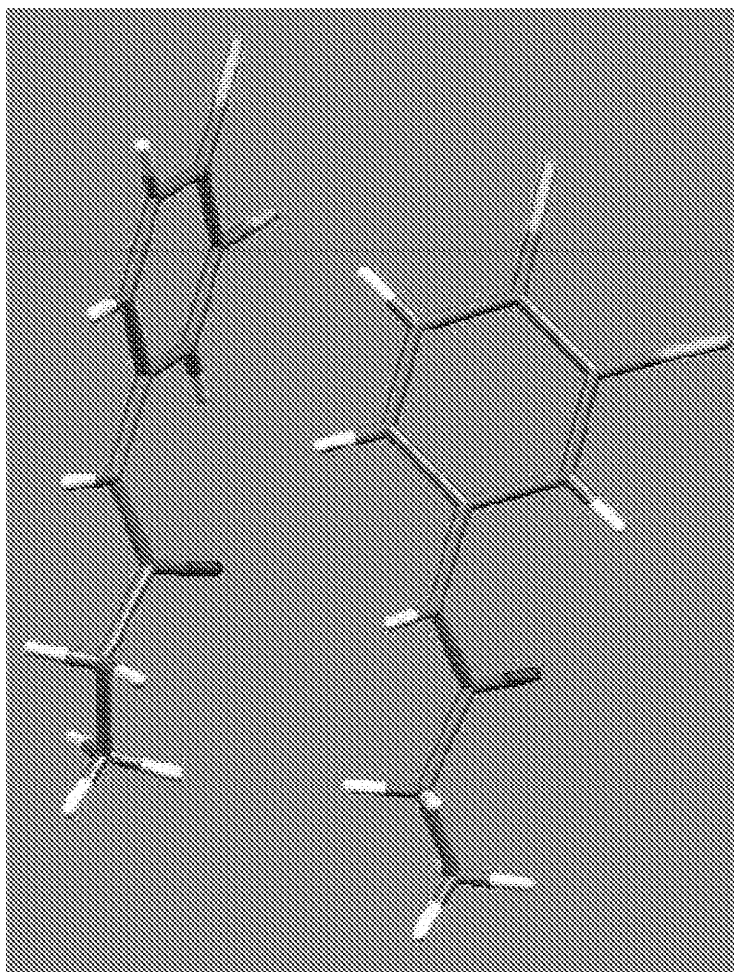


Figura 2

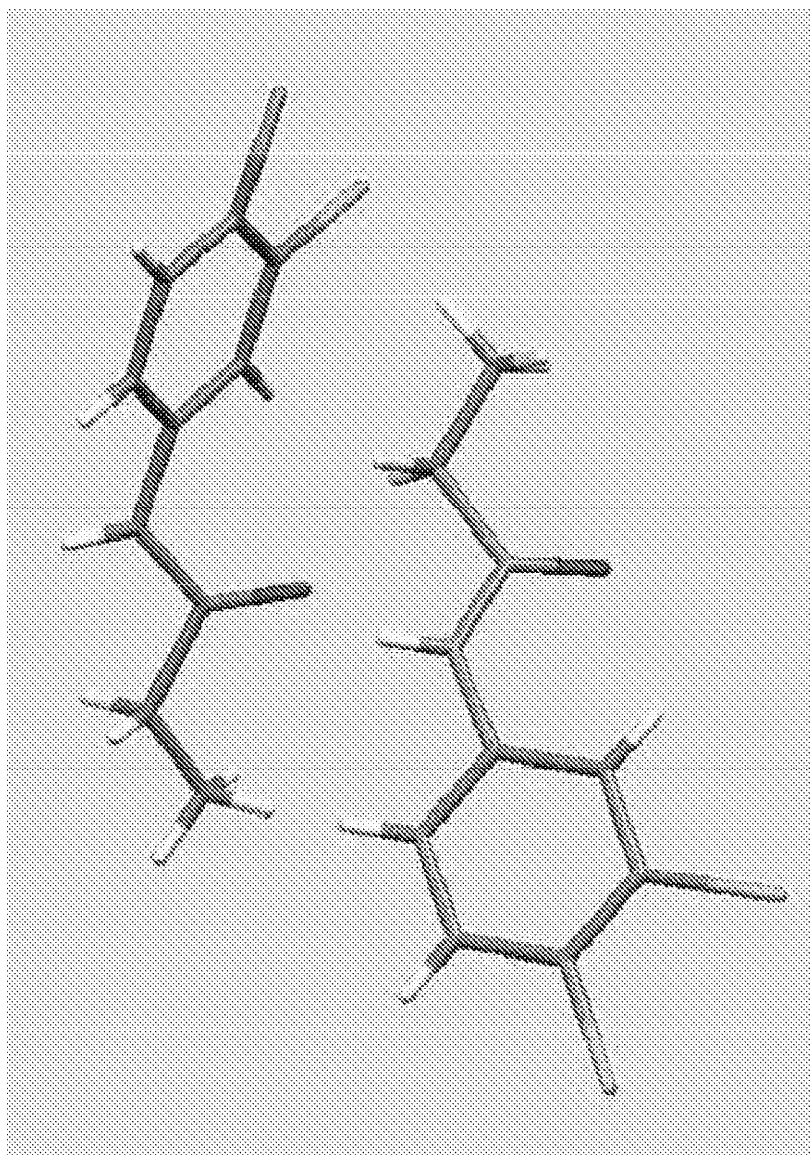


Figura 3

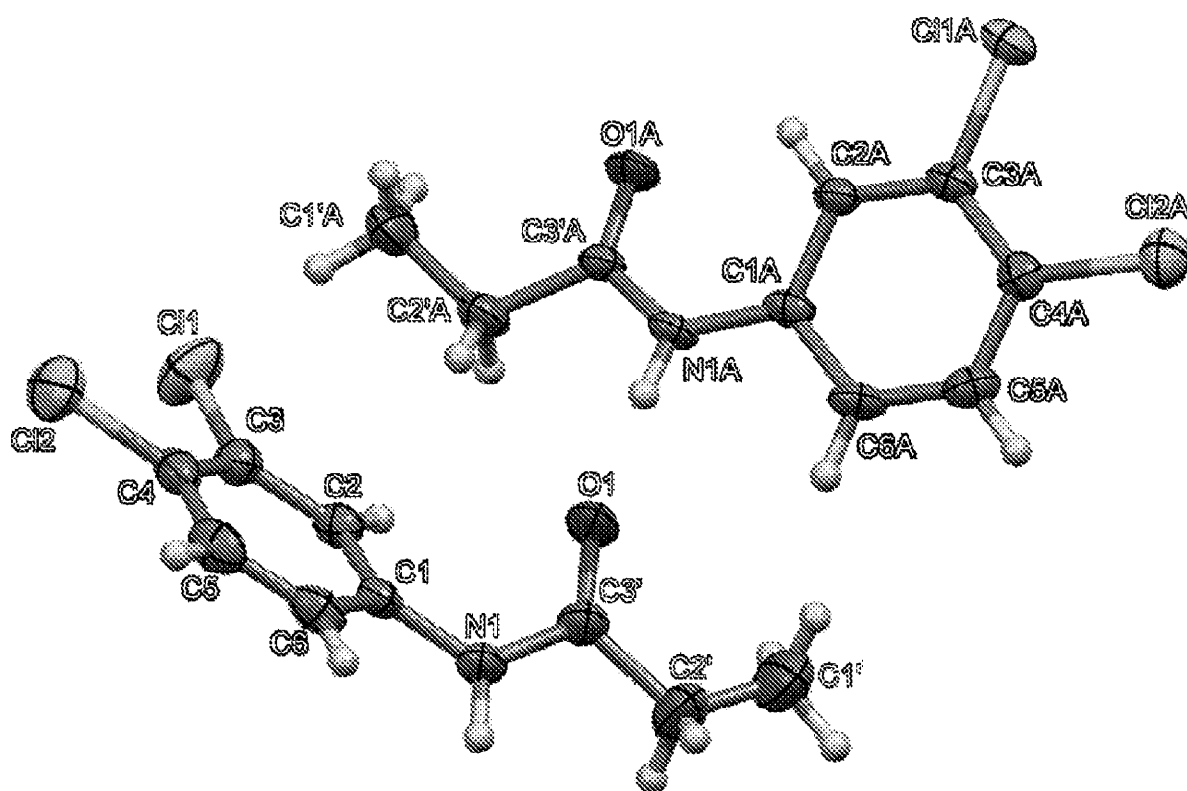


Figura 4

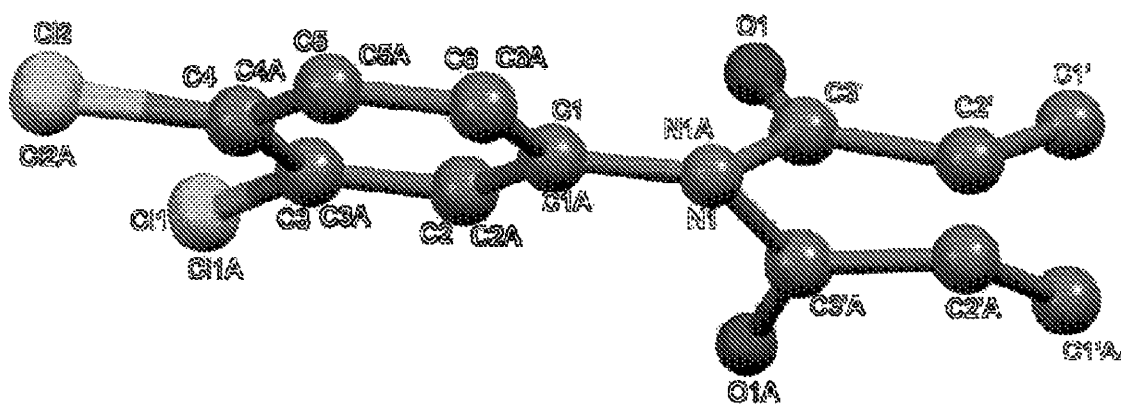


Figura 5(a)

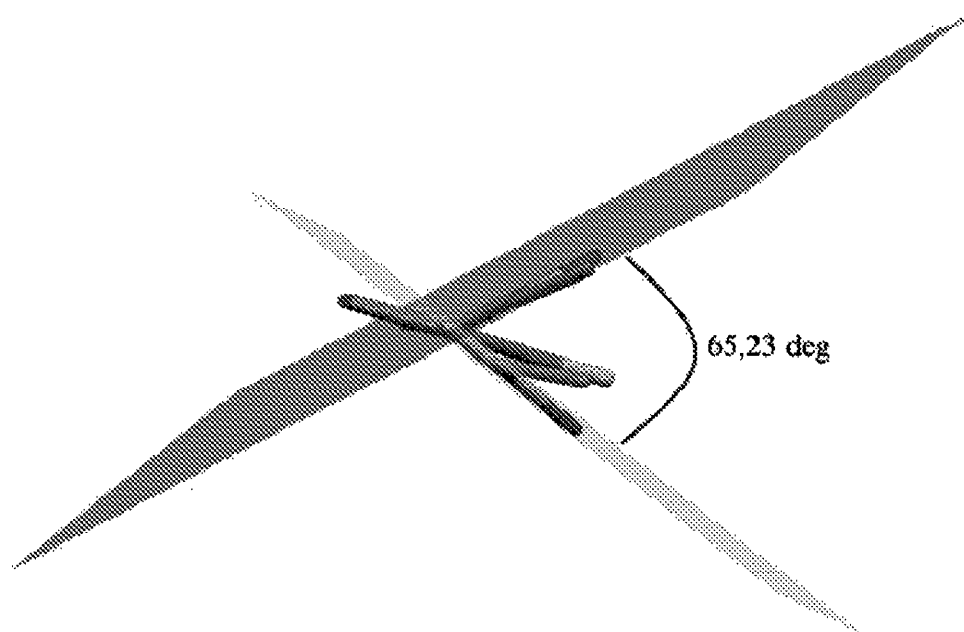


Figura 5(b)

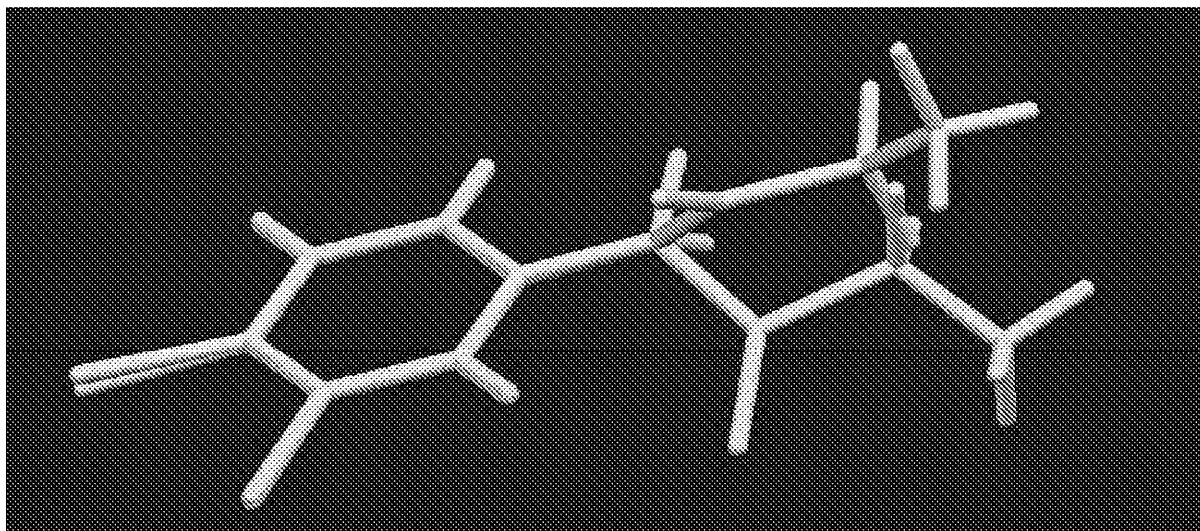


Figura 6