



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119191** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)
C07D 239/52 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
A01P 13/00
A01P 21/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

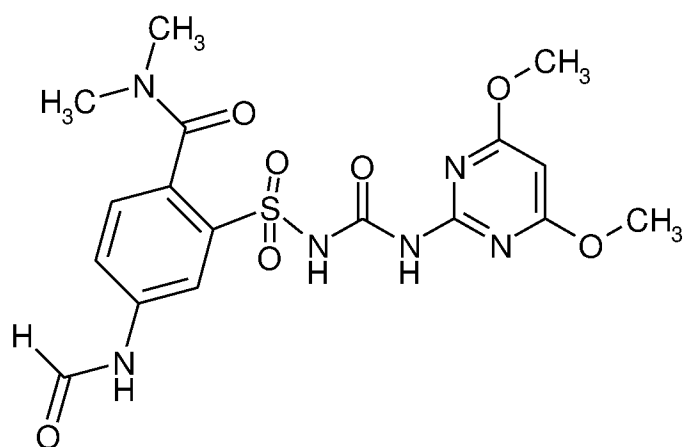
(21) Номер заявки: а 2017 07454	(72) Винахідник(и): Антонс Штефан (DE), Оленік Брітта (DE), Крюгер Мартін (DE)
(22) Дата подання заявки: 10.12.2015	(73) Власник(и): БАЙЕР КРОПСАЙЄНС АКЦІЄНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim am Rhein, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.05.2019	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 14198010.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 95/29899 A1, 09.11.1995 EP 1 902 618 A1, 26.03.2008
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 15.12.2014	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 11.09.2017, Бюл.№ 17	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2019, Бюл.№ 9	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2015/079283, 10.12.2015	

(54) КРИСТАЛІЧНІ ФОРМИ МОНОНАТРІЄВОЇ СОЛІ ФОРАМСУЛЬФУРОНУ

(57) Реферат:

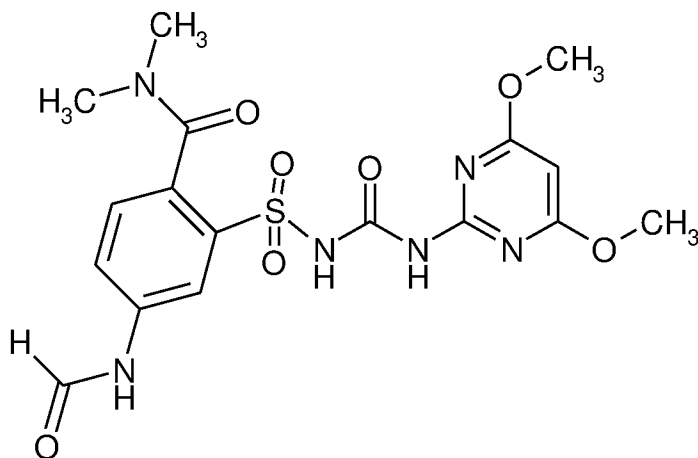
Даний винахід стосується нової кристалічної форми мононатрієвої солі форамсульфурону, способу одержання цієї кристалічної форми, її застосування в агрохімічних препаратах і також переважних композицій, сумішей або агрохімічних препаратів, які містять цю кристалічну форму, а також нового монометанольного сольвату мононатрієвої солі форамсульфурону.

UA 119191 C2



Даний винахід стосується нової кристалічної форми мононатрієвої солі форамсульфурону, способу одержання цієї кристалічної форми, її застосування в агрохімічних препаратах і також переважних композицій, сумішей або агрохімічних препаратів, які містять цю кристалічну форму, а також нового монометанольного сольвату мононатрієвої солі форамсульфурону.

5 Форамсульфурон формули (I) нижче та його мононатрієва сіль відомі з EP 0 757 679 A1.



(I)

10 Форамсульфурон формули (I) та певні солі цієї сполуки є відомими гербіцидно активними компонентами, див. "The Pesticide Manual", 16те видання, The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, 2012.

Також відомо, що форамсульфурон формули (I) та його солі можуть застосовуватися в комбінації з іншими гербіцидно активними компонентами та/або з антидотами, описаними, наприклад, в EP 0 790 771 A1 або EP 1 104 239 A1.

15 Форамсульфурон має емпіричну формулу $C_{17}H_{20}N_6O_7S$, номер CAS 173159-57-4 та ІЮПАК назву 1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-[2-(диметилкарбамоїл)-5-формамідофенілсульфоніл]сечовина, і також позначається нижче як N-[(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламінобензолсульфонамід.

20 Сполука формули (I) та його мононатрієва сіль можуть бути приготовлені за допомогою способів, описаних в EP 0 757 679 A1 та US 6,500,952 B1.

В EP 1 902 618 A1 описані способи приготування сульфонамідних солей.

Зараз відома лише одна кристалічна форма мононатрієвої солі форамсульфурону, яка далі позначається в даній заявці як кристалічна форма А. Ця кристалічна форма А відповідає напів-метанольному сольвату.

25 Кристалічна решітка твердої речовини може складатися із декількох хімічних компонентів. Якщо один із них є рідиною (наприклад, розчинник), то їх називають сольватами.

Наявність активних компонентів в різноманітних кристалічних модифікаціях (поліморфи) має велике значення як для розвитку способів одержання, так і для розвитку препаративних форм (агрохімічні препарати). Наприклад, різні кристалічні модифікації хімічної сполуки відрізняються не лише зовнішньо (форма кристалів) та міцність, але також і різними фізико-хімічними властивостями. Відмінності в стабільності, здатності до фільтрації, розчинності, гігроскопічності, точці плавлення, щільності твердої речовини та текучості можуть сильно впливати на якість та ефективність композицій для обробки рослин. Дотепер неможливо було передбачити наявність та кількість кристалічних модифікацій, включаючи їх фізико-хімічні властивості. Зокрема, не можна передбачити термодинамічну стабільність, а також різну поведінку після введення в живі організми. Вищеописані варіанти реалізації, які стосуються поліморфів, застосовуються аналогічно до псевдополіморфів.

Відома кристалічна форма А має певні недоліки, які коротко описуються далі.

40 Кристалічна форма А має несприятливий вплив на стабільність або зберігання композицій (наприклад агрохімічних препаратів), що містять кристалічну форма А. Це може бути зумовлено, наприклад, тим, що хімічна стабільність кристалічної форми А в певних композиціях є недостатньою та/або на додаткові компоненти (наприклад інші активні компоненти) цих композицій негативно впливає стосовно їх хімічної стабільності кристалічна форма А, та їх вміст в композиції знижується з часом. Також може відбуватися, що композиція (наприклад агрохімічний препарат), яка містить кристалічну форма А, є нестабільною після довгого періоду

(зберігання), та фізичні властивості композиції змінюються, наприклад, в'язкість або текучість композиції небажано змінюється.

Також відомо, що гербіциди на основі сульфонілсечовини зазнають реакцій хімічного розпаду в присутності конкретних допоміжних речовин, таких як спиртові розчинники, переважно метанол, що призводить до зниження вмісту активного компоненту гербіциду на основі сульфонілсечовини впродовж тривалих періодів зберігання, що є небажаним. Цей хімічний розпад також відбувається в композиціях (таких як суміші або препарати), що містять форамсульфурон та його солі в комбінації з іншими гербіцидами на основі сульфонілсечовини або їх солями, наприклад, в композиціях, описаних в EP 1 104 239 A1. Це застосовується, зокрема, до легко хімічно розкладних / здатних до гідролізу гербіцидів на основі сульфонілсечовини, таких як йодсульфурон, йодсульфурон-метил та їх відповідних солей, таких як йодсульфурон-натрій або йодсульфурон-метил-натрій.

Крім того, у деяких випадках, промислова переробка відомої кристалічної форми А є складною. Наприклад, відповідно до способу приготування, описаного в EP 0 757 679 A1, ця кристалічна форма А зустрічається в формі пластівчастих та погано фільтрованих агрегатів.

Враховуючи вищевикладене, задачею даного винаходу є усунення одного, декількох або всіх недоліків, вказаних вище, пов'язаних із відомою кристалічною формою А або поліпшення несприятливих властивостей, вказаних вище, пов'язаних із відомою кристалічною формою А.

Ця задача вирішується відповідно до винаходу за допомогою нової кристалічної форми мононатрієвої солі сполуки формули (I), яка має емпіричну формулу $C_{17}H_{19}N_6O_7SNa$, що далі в даній заявці позначається як кристалічна форма В.

Таким чином, винахід насамперед стосується мононатрієвої солі форамсульфурону в кристалічній формі (кристалічна форма В), яка відрізняється тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $Cu\ K\alpha$ випромінювання при $25^\circ C$, має принаймні 3 наступні 2Θ (2 тета) значення:

2Θ (2 тета) значення в $^\circ$
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

Ця кристалічна форма В відповідно до винаходу характеризується тим, що вона має рентгенівську порошкову дифрактограму, що має 2Θ (2 тета) відбиття, вказані в таблиці 1. Рентгенівська порошкова дифрактограма кристалічної форми В також представлена на фігурі 2. Найбільш інтенсивні та характерні 2Θ (2 тета) сигнали на рентгенівській порошковій дифрактограмі кристалічної форми В представлені в 6,2; 6,4; 14,4; 14,6; 14,7; 18,4; 19,2; 20,1; 23,2 та $24,7^\circ$ (в кожному випадку $\pm 0,2^\circ$).

Кристалічна форма В відповідно до винаходу характеризується тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $Cu\ K\alpha$ випромінювання при $25^\circ C$, має принаймні 4, переважно принаймні 5, переважно принаймні 6, більш переважно принаймні 7, особливо переважно принаймні 8 та надзвичайно переважно всі з найбільш інтенсивних 2Θ (2 тета) сигналів, вказаних вище.

Кристалічна форма В за винаходом переважно характеризується тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $Cu\ K\alpha$ випромінювання при $25^\circ C$ додатково має принаймні два, чотири, шість, вісім, десять, дванадцять або більше, переважно принаймні 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 або більше, переважно всі наступні 2Θ (2 тета) значення:

10,3
10,5
11,1
11,3
11,4
12,0

12,1
12,4
12,6
12,9
13,6
14,0
15,0
15,1
15,4
16,0
16,2
17,0
17,2
18,2
18,8
20,3
20,6
20,8
21,2
21,6
22,7
23,7
24,6
25,4
25,9
26,2
26,9
27,1
27,7
28,3
29,0
30,2
30,5
30,7
31,0
31,2
31,9
32,5
32,6
33,7
34,8
35,6
35,9
36,2
36,4
36,9
37,4

Кристалічна форма В за винаходом, на відміну від кристалічної форми С, яка описана нижче, є негігроскопічною та має поліпшену стабільність в препаративних формах (агрохімічні препарати).

- 5 Кристалічна форма В за винаходом краще придатна для приготування (зберігання) стабільних препаративних форм та краще сумісна з іншими гербіцидами на основі сульфонілсечовини та їх солями, переважно з йодсульфураном та його солями, оскільки гербіциди на основі сульфонілсечовини (зокрема, в даному випадку йодсульфуран) та їх солі мають незадовільну стабільність, переважно незадовільну хімічну стабільність, в суміші з
- 10 кристалічною формою А.

Всі дані рентгенівської порошкової дифрактометрії, вказані в даному тексті, стосуються наступних вимірюваних параметрів:

Вісь сканування	гоніо
Режим сканування	передача
Початкове положення [$^{\circ}2\theta$]	2,0066
Кінцеве положення [$^{\circ}2\theta$]	37,9906
Матеріал аноду	Cu
Довжина хвилі К-альфа1 [Å]	1,54060
Довжина хвилі К-альфа2 [Å]	1,54443
Довжина хвилі К-бета [Å]	1,39225
К-A2 / К-A1 співвідношення	0,50000
Генератор	40 мА, 40 кВ
Монохроматор падаючого променю	фокусуюче рентгенівське дзеркало
Обертання	так
2 Θ (2 тета) значення	$\pm 0,2^{\circ}$

Крім того, в контексті даного винаходу, була виявлена кристалічна форма, яка позначається нижче як кристалічна форма С. Вона приймає форму монометанольного сольвату мононатрієвої солі сполуки формули (I). Кристалічна форма С може бути отримана, наприклад, коли кристалічну форму А зберігати впродовж тривалого періоду часу з метанолом, що змінює кристалічну форму А на кристалічну форму С. Кристалічна форма С описана більш докладно нижче.

Кристалічні форми А, В та С характеризуються різними рентгенівськими порошковими дифрактограмами. В таблиці 1 нижче, вказані відповідні найбільш інтенсивні характерні 2 Θ (2 тета) відбиття, тоді як в таблиці 3 додатково нижче вказані всі 2 Θ (2 тета) відбиття.

Таблиця 1

Характерне відбиття - рентгенівська дифрактометрія
кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум піка [2 тета], дані в $^{\circ}$		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
7,4	6,2	9,1
8,7	6,4	9,1
9,0	14,4	9,7
9,2	14,6	12,6
9,3	14,7	16,2
15,7	18,4	18,5
23,3	19,2	24,1
23,3	20,1	24,3
23,6	23,2	24,6
26,0	24,7	

Якщо 2 Θ (2 тета) відбиття рентгенівської порошкової дифрактограми, вказане в даному тексті для даної кристалічної форми, має те саме значення двічі (наприклад, 2 Θ максимум піка при 23,3 $^{\circ}$ у випадку кристалічної форми А), це означає, що форма має два близько розташовані піки. Внаслідок округлення вимірюваного значення відповідного максимуму піка до одного знаку після коми, можуть виникати два піки з однаковим значенням, але це в дійсності означає, що форма має два піки на рентгенівській порошковій дифрактограмі.

Рентгенівська порошкова дифрактограма кристалічної форми А представлена на фігурі 1.

Рентгенівська порошкова дифрактограма кристалічної форми В представлена на фігурі 2.

Рентгенівська порошкова дифрактограма кристалічної форми С представлена на фігурі 3.

Мононатрієва сіль форамсульфуру за винаходом в кристалічній формі є особливо переважною, яка характеризується тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма, застосовуючи Cu K α випромінювання при 25 $^{\circ}$ C відповідає по суті спектру, представленому на фігурі 2.

Кристалічні форми А, В та С характеризуються спектрами раманівського розсіювання. В таблиці 2 нижче, представлені найбільш інтенсивні, характерні смуги в кожному випадку.

Всі дані спектроскопії раманівського розсіювання, представлені в даному тексті, стосуються наступних виміряних параметрів, в яких положення максимумів смуг хвильового числа в кожному випадку вказані в см^{-1} :

Прилад	Bruker Raman RFS 100/S
Кількість сканувань	64
Розділення	2 - 4 см^{-1}
Потужність лазера	50 мВт
Довжина хвилі лазера	1064 нм

5

Кристалічна форма В за винаходом переважно характеризується тим, що її спектр раманівського розсіювання має принаймні наступні смуги:

Максимум смуги [см^{-1}]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

10

Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно має принаймні десять смуг, вказаних в таблиці 4 нижче, переважно 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 або більше, переважно всі смуги, вказані в таблиці 4 нижче.

Таблиця 2

Характерні смуги спектрів раманівського розсіювання кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум смуги [см^{-1}]		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
2941	2959	3090
1700	2915	2943
1320	1686	2919
1250	1587	1593
990	1526	1576
697	694	691
362	345	156
103	133	122

15

Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми А представлено на фігурі 4.
Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми В представлено на фігурі 5.
Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми С представлено на фігурі 6.
Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми В за винаходом переважно відповідає по суті спектру, представлено на фігурі 5.

Таблиця 3

Рентгенівська дифрактометрія кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум піка [2 тета]		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
5,6	6,2	9,1
5,9	6,4	9,1
7,4	10,3	9,7
7,6	10,5	12,0
7,9	11,1	12,6

Таблиця 3

Рентгенівська дифрактометрія кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум піка [2 тета]		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
8,4	11,3	14,8
8,7	11,4	15,7
9,0	12,0	16,2
9,2	12,1	16,3
9,3	12,4	17,8
11,1	12,6	18,0
11,6	12,9	18,2
11,8	13,6	18,5
13,2	14,0	19,0
13,4	14,4	19,5
13,9	14,6	19,9
14,5	14,7	20,1
14,8	15,0	20,9
15,3	15,1	21,1
15,5	15,4	21,7
15,7	16,0	22,1
16,1	16,2	22,6
16,7	17,0	23,5
17,0	17,2	23,8
17,3	18,2	24,1
18,1	18,4	24,3
19,0	18,8	24,5
19,2	19,2	24,6
19,7	20,1	25,1
20,7	20,3	25,6
20,9	20,6	25,8
21,3	20,8	26,5
22,3	21,2	26,8
22,6	21,6	27,1
22,8	22,7	28,8
23,3	23,2	29,2
23,3	23,7	29,7
23,6	24,6	30,0
24,5	24,7	30,5
24,8	25,4	30,8
25,1	25,9	31,3
26,0	26,2	31,7
26,8	26,9	31,9
27,6	27,1	32,0
28,2	27,7	33,1
28,7	28,3	33,2
29,1	29,0	33,5
30,1	30,2	34,2
30,7	30,5	34,4
32,0	30,7	34,9
33,0	31,0	35,4
34,4	31,2	35,8
37,0	31,9	36,2
37,4	32,5	36,6
	32,6	37,2
	33,7	37,7
	34,8	

Таблиця 3

Рентгенівська дифрактометрія кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум піка [2 тета]		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
	35,6	
	35,9	
	36,2	
	36,4	
	36,9	
	37,4	

Таблиця 4

Спектроскопія раманівського розсіювання
смуг кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум смуги [см ⁻¹]		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
3114	3338	3302
3,097	3,100	3,090
3,072	3,061	3,030
3,032	3,035	3,016
2,941	3,018	2,999
2,890	2,959	2,943
2,878	2,915	2,919
2,842	2,865	2,870
2,798	2,810	2,839
1,700	1,686	2,812
1,691	1,654	1,693
1,653	1,628	1,628
1,639	1,604	1,617
1,604	1,587	1,607
1,537	1,526	1,593
1,513	1,478	1,576
1,449	1,451	1,533
1,404	1,421	1,517
1,382	1,393	1,480
1,320	1,372	1,449
1,267	1,304	1,415
1,250	1,262	1,404
1,218	1,244	1,384
1,196	1,216	1,372
1,160	1,206	1,303
1,150	1,175	1,261
1,120	1,142	1,243
1,101	1,112	1,215
1,053	1,092	1,207
1,004	1,064	1,168
990	1,048	1,148
936	1,031	1,137
926	1,022	1,111
896	1,002	1,092
760	983	1,074
744	938	1,048
697	925	1,031
684	910	1,015
642	904	1,002
598	882	984

Таблиця 4

Спектроскопія раманівського розсіювання
смуг кристалічних форм А, В та С (як визначено вище)

Максимум смуги [см ⁻¹]		
Кристалічна форма А	Кристалічна форма В	Кристалічна форма С
555	864	940
534	823	924
500	812	908
446	786	895
424	763	883
362	735	837
310	713	826
294	694	788
263	688	761
215	649	739
159	623	710
103	614	691
85	594	649
	580	620
	555	593
	512	581
	464	517
	445	469
	421	431
	394	394
	356	370
	345	347
	254	333
	218	283
	186	266
	147	242
	133	156
	98	122
	84	82

В подальшому аспекті, даний винахід стосується композиції, яка містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 5% за вагою, де її загальна кількість переважно становить принаймні 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги мононатрієвої солі форамсульфурону, що присутня в композиції.

Така композиція відповідно до винаходу переважно характеризується тим, що композиція містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 10% за вагою, переважно 15% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфурону, що присутня в композиції.

Таким чином, переважна композиція відповідно до винаходу відрізняється тим, що вона представлена в твердій формі при 25°C та 1013 мбар, та/або вміст мононатрієвої солі форамсульфурону становить 80% за вагою або більше, переважно 85% за вагою або більше, переважно 90% за вагою або більше, особливо переважно 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

Переважною є композиція відповідно до винаходу, яка відрізняється тим, що композиція містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 25% за вагою, переважно 40% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфурону, що присутня в композиції, та вміст мононатрієвої солі форамсульфурону становить 80% за вагою або більше, переважно 85% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

Особливо переважною є композиція відповідно до винаходу, яка відрізняється тим, що композиція містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 50% за

вагою, переважно 60% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфуруну, що присутня в композиції,

та

5 вміст мононатрієвої солі форамсульфуруну становить 85% за вагою або більше, переважно 90% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

Надзвичайно переважною є композиція відповідно до винаходу, яка відрізняється тим, що композиція містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 70% за вагою, переважно 80% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфуруну, що присутня в композиції,

10

та

вміст мононатрієвої солі форамсульфуруну становить 85% за вагою або більше, переважно 90% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

Надзвичайно переважною є композиція відповідно до винаходу, яка відрізняється тим, що композиція містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 80% за вагою, переважно 85% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфуруну, що присутня в композиції,

15

та

вміст мононатрієвої солі форамсульфуруну становить 90% за вагою або більше, переважно 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

20

Однією з найбільш переважних конфігурацій є композиція відповідно до винаходу, яка відрізняється тим, що композиція містить кристалічну форму В за винаходом в загальній кількості принаймні 90% за вагою, переважно 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфуруну, що присутня в композиції,

та

25

вміст мононатрієвої солі форамсульфуруну становить 90% за вагою або більше, переважно 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

В подальшому аспекті, даний винахід стосується застосування кристалічної форми В відповідно до винаходу або композиції відповідно до винаходу, як визначено вище, для приготування агрохімічних препаратів, переважно для приготування гербіцидно активних агрохімічних препаратів.

30

В подальшому аспекті, даний винахід стосується монометанольного сольвату мононатрієвої солі форамсульфуруну в кристалічній формі (кристалічна форма С), яка відрізняється тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $\text{Cu K}\alpha$ випромінювання при 25°C , має принаймні 3 наступні 2Θ (2 тета) значення:

35

2Θ (2 тета) значення в $^\circ$
9,1
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

Рентгенівська дифрактограма кристалічної форми С відповідно до винаходу, застосовуючи $\text{Cu K}\alpha$ випромінювання при 25°C , переважно має принаймні 4, переважно принаймні 6, переважно принаймні 8, більш переважно всі з 2Θ (2 тета) значень, вказаних вище.

40

Рентгенівська порошкова дифрактограма кристалічної форми С відповідно до винаходу, застосовуючи $\text{Cu K}\alpha$ випромінювання при 25°C , більш переважно додатково має принаймні два, чотири, шість, вісім, десять, дванадцять або більше, переважно принаймні 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 або більше, переважно всі наступні 2Θ (2 тета) значення:

12,0
14,8
15,7
16,3
17,8
18,0

18,2
19,0
19,5
19,9
20,1
20,9
21,1
21,7
22,1
22,6
23,5
23,8
24,5
25,1
25,6
25,8
26,5
26,8
27,1
28,8
29,2
29,7
30,0
30,5
30,8
31,3
31,7
31,9
32,0
33,1
33,2
33,5
34,2
34,4
34,9
35,4
35,8
36,2
36,6
37,2
37,7

Кристалічна форма С за винаходом переважно характеризується тим, що її спектр раманівського розсіювання має принаймні наступні смуги:

Максимум смуги [см ⁻¹]
3090
2943
2919
1593
1576
691
156
122

5

Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми С відповідно до винаходу переважно має принаймні десять смуг, вказаних в таблиці 4, переважно 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 або більше, переважно всі смуги, вказані в таблиці 4.

Спектр раманівського розсіювання кристалічної форми С відповідно до винаходу переважно відповідає по суті спектру, представленою на фігурі 6.

Даний винахід додатково стосується композиції, яка містить кристалічну форму С в загальній кількості принаймні 5% за вагою, де її загальна кількість переважно становить принаймні 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної кількості моносольфурону, що присутня в композиції.

Даний винахід переважно стосується композиції, яка містить кристалічну форму С (як визначено вище), в якій композиція представлена в твердій формі при 25°C та 1013 мбар, та/або

вміст моносольфурону становить 80% за вагою або більше, де вміст моносольфурону становить переважно 85% за вагою або більше, переважно 90% за вагою або більше, особливо переважно 95% за вагою або більше, на основі в кожному випадку загальної ваги композиції.

Кристалічна форма В за винаходом може бути приготовлена за допомогою способу, описаного нижче.

Винахід також стосується способу одержання кристалічної форми В, який включає стадії

(а) суспендування моносольфурону (переважно кристалічної форми А), кристалічної форми С, або суміші цих речовин в розчиннику або суміші розчинників,

де розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 20% їх за вагою, переважно принаймні 30% за вагою, більш переважно принаймні 40% за вагою, ще більш переважно принаймні 50% за їх вагою.

Кристалічна форма В відповідно до винаходу може бути отримана, якщо розчинник або суміш розчинників, які застосовують в способі, описаному вище, містять 20% за вагою або більше спиртів, які мають 3 - 6 атомів вуглецю та/або кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю.

Переважно, якщо розчинник або суміш розчинників, які застосовують в способі, описаному вище, містять 60% за вагою або більше спиртів, які мають 3 - 6 атомів вуглецю та/або кетонів, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, так як кристали, які легко фільтруються, отримують таким способом, що становить суттєву перевагу для технології одержання.

Таким чином, винахід стосується, зокрема, способу одержання кристалічної форми В, який включає стадії

(а) суспендування моносольфурону (переважно кристалічної форми А), кристалічної форми С, або суміші цих речовин в розчиннику або суміші розчинників,

де розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 60% за їх вагою.

Винахід також стосується способу одержання кристалічної форми В, який включає стадії

(а) суспендування формсульфурону в розчиннику або суміші розчинників,

(б) взаємодію формсульфурону з основою, що містить натрієву, переважно органічну основу, в цьому випадку переважно метилат натрію та/або етилат натрію,

де розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 20% їх за вагою, переважно принаймні 30% за вагою, більш переважно принаймні 40% за вагою, ще більш переважно принаймні 50% за їх вагою.

Винахід стосується особливо способу одержання кристалічної форми В, який включає стадії

(а) суспендування формсульфурону в розчиннику або суміші розчинників,

(б) взаємодію формсульфурону з органічною основою, що містить натрій, переважно метилат натрію та/або етилат натрію,

де розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 60% за їх вагою.

В цьому випадку, метилат натрію в метанолі та/або етилат натрію в етанолі переважно застосовують як органічну основу, що містить натрій на стадії (б).

Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно здійснюють таким способом, що розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають

із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містить принаймні 60% за їх вагою, переважно 70% за вагою або більше, переважно 80% за вагою або більше, більш переважно 90% за вагою або більше, особливо переважно 95% за їх вагою або більше.

Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно здійснюють таким способом, що розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає 1-бутанол, ацетон, метил ізобутил кетон, та їх суміші, або містить 60% за їх вагою або більше (переважно 70% за вагою або більше, переважно 80% за вагою або більше, більш переважно 90% за вагою або більше, особливо переважно 95% за їх вагою або більше).

Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу здійснюють переважно при температурах принаймні 0°C. Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно здійснюють при температурах в діапазоні від 0 до 150°C, переважно при температурах в діапазоні від 25 до 130°C.

Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно здійснюють при температурах принаймні 25°C, переважно принаймні 30°C, переважно принаймні 40°C. Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно здійснюють при температурах в діапазоні від 40 до 150°C, переважно при температурах в діапазоні від 45 до 130°C, особливо переважно в діапазоні від 50 до 120°C.

В особливо переважних способах відповідно до винаходу приготування кристалічної форми В, ацетон використовуються як розчинник або розчинник на стадії (а). В цьому випадку, способи приготування відповідно до винаходу переважно здійснюють при температурах в діапазоні від 0 - 65°C, переважно в діапазоні від 25 до 56°C.

В подальших особливо переважних способах відповідно до винаходу приготування кристалічної форми В, ацетон використовують як розчинник або розчинник на стадії (а). В цьому випадку, способи приготування відповідно до винаходу переважно здійснюють при температурах в діапазоні від 40 - 65°C, переважно в діапазоні від 45 до 56°C, особливо переважно в діапазоні від 50 до 56°C.

Способи приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу переважно здійснюють таким чином, що вагове співвідношення загальної кількості форамсульфурону, кристалічної форми А та кристалічної форми С, до загальної кількості розчинника або суміші розчинників, які застосовують на стадії (а), становить менше, ніж 2:1. Вагове співвідношення загальної кількості форамсульфурону, моноватрієвих солей форамсульфурону (переважно кристалічна форма А) та кристалічної форми С, до загальної кількості розчинника або суміші розчинників, які застосовують на стадії (а), знаходиться переважно в діапазоні від 3: 1 до 1: 20, переважно в діапазоні від 2: 1 до 1: 15, більш переважно в діапазоні від 1: 1 до 1: 10. В багатьох випадках, це співвідношення за вагою знаходиться переважно в діапазоні від 2: 3 до 1: 8, та особливо в діапазоні від 1: 2 до 1: 5.

Спосіб відповідно до винаходу приготування кристалічної форми В за винаходом переважно включає подальші стадії, переважно охолодження отриманої суміші, що містить кристалічну форму В. В цьому випадку, охолодження переважно здійснюють впродовж періоду принаймні 15 хвилин, переважно принаймні 30 хвилин.

В даному випадку, охолодження більш переважно здійснюють впродовж періоду принаймні 60 хвилин, ще більш переважно принаймні 120 хвилин, та особливо переважно принаймні 180 хвилин.

Спосіб відповідно до винаходу приготування кристалічної форми В за винаходом переважно включає подальші стадії, переважно

фільтрування отриманої суміші, що містить кристалічну форму В, та/або

виділення кристалічної форми В, та/або

висушування кристалічної форми В.

В контексті способу відповідно до винаходу приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу, є переважним, коли застосовувана вихідна речовина, переважно кристалічна форма А та/або кристалічна форма С, є в кращому випадку помірно розчинена в розчиннику, та переважно – на відміну від процесів перекристалізації – не повністю розчинена, але швидше тверда речовина – відбувається тверде перетворення вихідної речовини в кристалічну форму В, тобто перетворення твердих речовин.

Винахід також стосується суміші, яка містить

(I) моноватрієву сіль форамсульфурону та/або її сольват, що переважно містить кристалічну форму А, кристалічну форму В, кристалічну форму С, або суміш, яка містить дві або всі ці кристалічні форми, та

(II) розчинник або суміш розчинників, вибрані із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 20% їх за вагою, переважно принаймні 30% за вагою, більш переважно принаймні 40% за вагою, ще більш переважно принаймні 50% за їх вагою.

Винахід переважно стосується суміші, яка містить

(I) мононатрієву сіль форамсульфурону та/або її сольват, що переважно містить кристалічну форма А, кристалічну форма В, кристалічну форма С, або суміш, яка містить дві або всі ці кристалічні форми, та

(II) розчинник або суміш розчинників, вибрані із групи, яка включає спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3 - 6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містить принаймні 60% за їх вагою, та переважно 70% за вагою або більше, переважно 80% за вагою або більше, більш переважно 90% за вагою або більше, особливо переважно 95% за їх вагою або більше.

Розчинник або суміш розчинників переважно представляє собою таку суміш відповідно до винаходу, вибрану із групи, яка включає 1-бутанол, ацетон, метил ізобутил кетон, та їх суміші, або вона містить принаймні 60% за їх вагою (переважно 70% за вагою або більше, переважно 80% за вагою або більше, більш переважно 90% за вагою або більше, особливо переважно 95% за їх вагою або більше).

Вагове співвідношення загальної кількості компонента (а), мононатрієвої солі форамсульфурону, до загальної кількості компонента (б), розчинника або суміші розчинників в суміші відповідно до винаходу, переважно відповідає ваговим співвідношенням, вказаним вище (як переважні), на основі в кожному випадку загальної ваги суміші, які вказані у зв'язку з способом приготування кристалічної форми В відповідно до винаходу.

Кристалічна форма В за винаходом може застосовуватися як така або в формі агрохімічних препаратів (препаратів) з іншими пестицидно активними компонентами, такими як, наприклад, інсектициди, акарициди, нематодциди, гербіциди, фунгіциди, антидоти, добрива та/або регулятори росту, наприклад, як завершений препарат або як бакові суміші. Комбінація препаратів може бути приготовлена на основі препаратів, вказаних раніше в даній заявці, враховуючи при цьому фізичні властивості та стабільності активних компонентів, які комбінують. Кристалічна форма В за винаходом може бути приготовлена у вигляді препарату різноманітними шляхами, в яких в цілому застосовують звичайні допоміжні речовини в галузі пестицидів та/або інші (агрозімічні) активні компоненти.

Таким чином, винахід стосується в подальшому аспекті агрохімічного препарату, який включає

(а) гербіцидно ефективну кількість кристалічної форми В, та один або більше додаткових компонентів, вибраних із групи, яка включає наступні компоненти (б-I), (б-II) та (б-III):

(б-I) допоміжні речовини препаратів, які звичайно застосовують в галузі пестицидів,

(б-II) додаткові агрохімічно активні компоненти, та

(б-III) кристалічну форму С.

Препарат відповідно до винаходу переважно містить один або більше антидотів (і даному випадку переважно ізоксадіфен, ізоксадіфен-етил та/або ципросульфамід) як компонент (б-II) та/або один або більше додаткових гербіцидних активних компонентів.

Додаткові гербіцидні активні компоненти переважно вибирають із гербіцидних активних компонентів, вказаних в "The Pesticide Manual", 16-те видання, The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, 2012. В цьому випадку, переважні гербіцидні активні компоненти представляють собою гербіцидні активні компоненти, вказані в EP 0 790 771 A1 або EP 1 104 239 A1, особливо інші ALS інгібітори (інгібітори ацетолактат синтази), а саме переважно тієнкарбазон-метил та їх солі та/або інші гербіциди на основі сульфонілсечовини, а саме переважно амідосульфурон, мезосульфурон, мезосульфурон-метил, йодосульфурон, йодосульфурон-метил, та їх відповідні солі, такі як йодосульфурон-натрій або йодосульфурон-метил-натрій (особливі переваги стосовно (стабільності) поліпшення в комбінації з іншими гербіцидами на основі сульфонілсечовини уже були показані раніше).

Додатково, вказані агрохімічні препарати (препарати) необов'язково містять відповідні загальноприйняті клейкі речовини, змочувальні речовини, диспергатори, емульгатори, пенетранти, консерванти, речовини, що знижують температуру замерзання та розчинники, заповнювачі, носії та барвники, піногасники, інгібітори випаровування та засоби, що впливають на рН та в'язкість. Приклади допоміжних речовин препаратів описані, зокрема, в "Chemistry and

Technology of Agrochemical Formulations", ред. D. A. Knowles, Kluwer Academic Publishers (1998).

Потенційні корисні препарати для агрохімічних препаратів відповідно до винаходу, що містять кристалічну форму В відповідно до винаходу, включають: змочувані порошки (WP), водорозчинні порошки (SP), водорозчинні концентрати, емульговані концентрати (EC), емульсії (EW), такі як емульсії масло-в-воді й вода-в-маслі, розпилювані розчини, суспензійні концентрати (SC), дисперсії на основі масла або води, змішувані з маслом розчини, капсульні суспензії (CS), дусти (DP), продукти для протрукування насіння, гранули для нанесення шляхом розкидання і в ґрунт, гранули (GR) у формі мікрогранул, розпилювані гранули, покриті оболонкою гранули й адсорбовані гранули, дисперговані у воді гранули (WG), водорозчинні гранули (SG), ULV препарати, мікрокапсули та воски.

Також було виявлено, що є сприятливим, в переважних агрохімічних препаратах відповідно до винаходу, таких як деякі масляні дисперсії (МД), застосовувати суміш кристалічної форми В за винаходом та кристалічної форми С за винаходом. Такі агрохімічні препарати відповідно до винаходу в цьому випадку ґрунтуються переважно на препаратах, таких як, наприклад, описані в US 2002/0016263 A1 або US 2005/0032647 A1.

Такі агрохімічні препарати, що містять суміш кристалічної форми В за винаходом та кристалічної форми С за винаходом, проявляють, у порівнянні з ідентичними за іншими характеристиками препаратами, які містять лише кристалічну форму В, додатково поліпшені властивості, наприклад, додаткового поліпшену стабільність при зберіганні, зокрема в цьому випадку по відношенню до текучості та в'язкості препарату.

В таких агрохімічних препаратах відповідно до винаходу, вагове співвідношення загальної кількості кристалічної форми В до загальної кількості кристалічної форми С знаходиться переважно в діапазоні від 20: 1 до 1: 10, переважно в діапазоні від 10: 1 до 1: 5, більш переважно в діапазоні від 10: 1 до 1: 3 та особливо переважно в діапазоні від 5: 1 до 1: 1, на основі в кожному випадку загальної ваги агрохімічного препарату відповідно до винаходу.

Ці індивідуальні типи препарату в принципі відомі й описані, наприклад, в: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Хімічна технологія], том 7, C. Hanser Verlag Munich, 4th ed. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Препарати", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Висушування" Handbook, 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Необхідні допоміжні речовини препаратів, такі як інертні матеріали, поверхнево-активні речовини, розчинники й додаткові адитиви також відомі й описані, наприклад, в: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" [Поверхнево-активні адукти етиленоксиду], Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Хімічна технологія" [Chemical Technology], том 7, C. Hanser Verlag Munich, 4th ed. 1986.

Змочувані порошки представляють собою препарати, які можуть бути однорідно розподілені у воді і які, додатково до активної речовини, крім розріджувача або інертної речовини, також містять поверхнево-активні речовини іонного та/або неіонного типу (змочувальні речовини, диспергатори), наприклад, поліоксіетиловані алкілфеноли, поліоксіетиловані жирні спирти, поліоксіетиловані жирні аміни, сульфати жирних спиртів і полігліколевих ефірів, алкансульфонати, алкілбензолсульфонати, натрій лігносульфонат, натрій 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфонат, натрій дибутилнафталінсульфонат або також натрій олеїлметилтаурат. Для приготування змочуваних порошків, гербіцидно активні речовини ретельно подрібнюють, наприклад, у загальноприйнятих апаратах, таких як молоткові дробарки, повітродувні млини й струминні млини, і одночасно або послідовно змішують із допоміжними речовинами препаратів.

Емульговані концентрати готують шляхом розчинення активної речовини в органічному розчиннику, наприклад, бутанолі, циклогексаноні, диметилформаміді, ксилолі або також у відносно висококиплячих ароматичних речовинах або вуглеводнях або сумішах органічних розчинників з додаванням однієї або декількох іонних та/або неіонних поверхнево-активних речовин (емульсифікаторів). Прикладами емульсифікаторів, які можна використовувати, є: кальцій алкіларилсульфонати, такі як кальцій додецилбензолсульфонат, або неіонні емульсифікатори, такі як складні полігліколеві ефіри жирних кислот, алкіларилполігліколеві ефіри, полігліколеві ефіри жирних спиртів, продукти конденсації пропіленоксид-етиленоксид, алкілполіефіри, складні ефіри сорбіту, наприклад, складні ефіри сорбіту й жирної кислоти або поліоксіетиленові складні ефіри сорбіту, наприклад, поліоксіетиленові складні ефіри сорбіту й жирної кислоти.

Дусти одержують шляхом розмелювання активної речовини з ретельно подрібненими

твердими матеріалами, наприклад, тальком, природними глинами, такими як каолін, бентоніт, пірофіліт, або діатомова земля.

Суспензійні концентрати можуть бути на основі води або масла. Вони можуть бути приготовлені, наприклад, шляхом вологого подрібнення за допомогою комерційно доступних кульових млинів і необов'язково з додаванням поверхнево-активних речовин, як уже було описано вище, наприклад, у випадку препаратів інших типів.

Емульсії, наприклад, емульсії масло-в-воді (EW), можуть бути приготовлені, наприклад, за допомогою мішалок, колоїдних млинів та/або статичних змішувачів, використовуючи водні органічні розчинники й, необов'язково, поверхнево-активні речовини, як уже було вказано вище, наприклад, для препаратів інших типів.

Гранули можуть бути приготовлені або шляхом розпилення активної речовини на адсорбуючий, гранульований інертний матеріал, або шляхом нанесення концентратів активної речовини на поверхню носіїв, таких як пісок, каолініти або гранульований інертний матеріал за допомогою адгезивів, наприклад, полівініловий спирт, натрійполіакрилат або також мінеральні масла. Підходящі активні речовини також можуть бути гранульовані за допомогою способу, який є загальноприйнятим для одержання гранул добрив, при необхідності, у суміші з добривами.

Дисперговані у воді гранули звичайно готують за допомогою загальноприйнятих методів, таких як розпилювальне сушіння, грануляція в псевдозрідженому шарі, дискова грануляція, змішування на високошвидкісних мішалках, і екструзія без твердого інертного матеріалу.

Для приготування дискових гранул, псевдозріджених гранул, екструдованих гранул і розпилюваних гранул, див., наприклад, способи в "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, стор. 147 і т.д.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th ed., McGraw-Hill, New York 1973, сс. 8-57.

Переважні агрохімічні препарати відповідно до винаходу представляють собою препарати, в яких кристалічна форма В за винаходом присутня в твердій формі. Вони представляють собою, наприклад, гранули, інкаспульовані гранули, таблетки, дисперговані у воді гранули, дисперговані у воді таблетки, дисперговані у воді порошки, дисти, препарати, в яких активний компонент присутній в диспергованій формі, такі як, наприклад: суспензійні концентрати (SC), суспензійні концентрати на основі масла, суспо-емульсії або суспензійні концентрати.

Особливо переважні агрохімічні препарати відповідно до винаходу, які містять кристалічну форму В за винаходом, представляють собою препарати, в яких агрохімічний препарат представлений у формі, вибраній із групи, яка включає змочувані порошки (WP), водорозчинні порошки (SP), суспензійні концентрати (SC), масляні дисперсії (MD), капсульні суспензії (CS), дисти (DP), гранули для нанесення шляхом розкидання і в ґрунт, гранули (GR) у формі мікрогранул, розпилювані гранули, покриті оболонкою гранули й адсорбовані гранули, дисперговані у воді гранули (WG), водорозчинні гранули (SG), ULV препарати, мікрокапсули та воски.

Для більш докладної інформації щодо приготування препаратів для захисту сільськогосподарських культур див., наприклад, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley та Sons, Inc., New York, 1961, стор. 81-96 та J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, стор. 101-103.

Агрохімічні препарати відповідно до винаходу як правило, містять від 0,1 до 99% за вагою, переважно від 0,1 до 95% за вагою кристалічної форми В за винаходом, на основі загальної ваги агрохімічного препарату, де загальна кількість кристалічної форми В за винаходом може змінюватися, залежно від препаратів.

У змочуваних порошках, загальна кількість кристалічної форми В за винаходом звичайно становить від 10 до 90% за вагою, кількість, що залишилася, до 100% за вагою становлять загальноприйняті компоненти препаратів.

У емульгованих концентратах, загальна кількість кристалічної форми В за винаходом може становити приблизно від 1 до 90% та переважно від 5 до 80% за вагою. Препарати у формі дустів в цілому містять загальну кількість кристалічної форми В за винаходом від 1 до 30% за вагою, переважно від 5 до 20% за вагою. В диспергованих у воді гранулах, загальна кількість кристалічної форми В за винаходом знаходиться, наприклад, в діапазоні від 1 та 95% за вагою, в діапазоні від 10 та 80% за вагою, на основі загальної ваги агрохімічного препарату.

Таким чином, даний винахід також забезпечує спосіб боротьби із шкідливими рослинами та/або регуляції росту рослин, який відрізняється тим, що ефективну кількість

- кристалічної форми В,
- композиції, що містить кристалічну форму В, як визначено вище,
- або

- агрохімічного препарату відповідно до винаходу, як визначено вище,

застосовують на рослинах, насіннях рослин, ґрунті, на якому або в якому ростуть рослини, або оброблюваній посівній площі.

Також було виявлено, що кристалічна форма В відповідно до винаходу, суміші відповідно до винаходу, композиції відповідно до винаходу та препарати відповідно до винаходу, визначені в кожному випадку в контексті даного винаходу, придатні для боротьби зі шкідливими рослинами або регуляції росту рослин. Боротьба зі шкідливими рослинами або регуляція росту рослин здійснюється сприятливо для переважних сільськогосподарських культур. В цьому випадку, переважні сільськогосподарські культури представляють собою, зокрема, олійний рапс, сою, бавовник, цукровий буряк та справжні трави, особливо в даному випадку, кукурудзу, ячмінь, пшеницю, жито, овес, тритикале, просо, рис, де особливо переважною є кукурудза. В переважній конфігурації, сільськогосподарські культурні рослини, особливо сільськогосподарські культурні рослини, вказані як переважні, представляють собою трансгенні рослини.

Додатково, також можливе застосування на газонних площах, наприклад, полях для гри в гольф.

Приклади:

Винахід ілюструється нижченаведеними прикладами. Якщо спеціально не вказано інакше, то всі дані стосуються ваги.

Символ ">" означає "більше, ніж" та символ "<" означає "менше, ніж".

Приклад 1: Приготування кристалічної форми А

1000 г N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламіно-бензолсульфонамід спочатку загрузали в 4750 г холодного 5°C MeOH (6000 мл).

До цього додавали 32 г затравочних кристалів кристалічної форми А (відповідно до EP 0 757 679 A1) та суміш охолоджували до 0°C впродовж 20 хвилин. Після взаємодії при температурі 0°C, 418 г (440 мл) 30% розчину метилату натрію відміряли впродовж 2 годин, таким чином, що внутрішня температура 5°C не перевищувалася.

Після цього отриману дуже в'язку суміш розділяли між двома здатними до охолодження фритами об'ємом 4 л та фільтрували з відсмоктуванням. Приблизно через 2 години, фільтрування завершувалось та кожен фрит промивали за допомогою 500 мл.

В цілому, одержували 2220 г вологого продукту, який потім висушували при 65°C при тиску < 100 мбар. Висушування в цілому тривало 44 години. Висушування закінчували при залишковому вмісті метанолу 1,5% за вагою. Одержували 1012 г 97% концентрованого продукту.

Приклад 2: Модифікація температури для приготування кристалічної форми А в метанолі.

В окремих контейнерах, 20 г N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламінобензолсульфонамід в кожний спочатку загрузали в 100 г MeOH.

В кожному випадку, додавали 1 г затравочних кристалів кристалічної форми А та додавали один еквівалент NaOMe як 30% метанольний розчин при вказаній температурі в кожному випадку впродовж періоду 2 години. Час пост-реакції становив 3 години в кожному випадку.

Для виділення відповідного продукту, відповідну суміш нагрівали або охолоджували до 20°C та після цього фільтрували. Після висушування при 65°C при тиску < 100 мбар, визначали залишковий вміст метанолу в кожному продукті.

№ експерименту	Т в °C	Час фільтрування в с	Вміст MeOH в % за вагою
1	0	150	0,53
2	15	50	1,49
3	35	4	2,83
4	50	5	5,19

Приклад 3: Зберігання метанол-зволоженої кристалічної форми А та перетворення її в кристалічну форму С

В окремих контейнерах, 5 г кожної кристалічної форми А кожен перемішували з 20 г MeOH та після цього відфільтровували.

При 20°C, 30°C та 35°C, зволожені продукти зберігали протягом одного тижня та щоденно відбирали проби. Ці проби висушували при 65°C та 100 мбар та згодом визначали відповідний вмісту метанолу.

Уже через 2 дні (35°C), 3 дні (30°C) та 7 днів (20°C), кристалічна форма А перетворювалася практично повністю в кристалічну форму С (вміст MeOH приблизно 6,4% за вагою).

Приклад 4: Приготування кристалічної форми В з кристалічної форми А

1000 г Na солі N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламіно-бензолсульфонамід (кристалічна форма А) суспендували в 3000 г ацетону та нагрівали в колбі зі зворотним холодильником впродовж 2 годин. Після охолодження до 20°C, суспензію фільтрували. Фільтрування займало 60 хвилин.

Після цього вологий продукт, отриманий таким способом, висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар. Одержували 9230 г 98,6% концентрованого продукту. Вміст MeOH в цьому продукті становив < 0,1% за вагою, та вміст ацетону < 0,05% за вагою.

Приклад 5: Приготування кристалічної форми В з кристалічної форми С

100 г Na солі N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламіно-бензолсульфонамід (кристалічна форма С; вміст MeOH приблизно 6,4%) суспендували в 300 г ацетону та нагрівали в колбі зі зворотним холодильником впродовж 2 годин. Після охолодження до 20°C, суспензію фільтрували. Фільтрування займало декілька секунд.

Вологий продукт висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар.

Одержували 92 г 99,2% концентрованого продукту. Вміст метанолу в цьому продукті був нижче межі виявлення, та вміст ацетону становив 0,026% за вагою.

Приклад 6: Приготування кристалічної форми В з форамсульфурону та метилату натрію

100 г N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламінобензолсульфонамід суспендували в 300 г ацетону та обробляли за допомогою одного еквіваленту NaOMe як 30% метанольного розчину (40,21 г) при 40°C впродовж 1 години. Після цього, отриману суміш нагрівали в колбі зі зворотним холодильником впродовж 2 годин. Після охолодження до 20°C, суспензію фільтрували. Фільтрування займало прибіл. 30 секунд.

Вологий продукт висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар.

Одержували 104 г 98,4% концентрованого продукту. Вміст метанолу в отриманому продукті становив 0,006% за вагою та вміст ацетону становив 0,048% за вагою.

Приклад 7: Приготування кристалічної форми В з форамсульфурону та етилату натрію

100 г N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламінобензолсульфонамід суспендували в 400 г ацетону та обробляли за допомогою одного еквіваленту NaOEt як 21% етанольний розчин (73,1 г) в колбі зі зворотним холодильником впродовж 1 години. Після цього суміш додатково нагрівали в колбі зі зворотним холодильником впродовж 2 годин. Після охолодження до 20°C, суспензію фільтрували. Фільтрування займало прибіл. 60 секунд.

Вологий продукт висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар.

Одержували 102 г 98,6% концентрованого продукту. Вміст етанолу в отриманому продукті становив 0,0105% за вагою та вміст ацетону становив 0,024% за вагою.

Приклад 8: Стабільність тестованої кристалічної форми В в метанолі

10 г кристалічної форми В (вміст MeOH < 0,01%) суспендували в 100 г метанолу та перемішували впродовж 7 днів при 30°C. Продукт фільтрували та після цього висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар.

Одержували 9,1 г 99,4% концентрованого продукту. Вміст метанолу в отриманому продукті становив 0,004% за вагою та вміст ацетону становив 0,0003% за вагою.

Приклад 9: Дослідження хімічної стабільності при зберіганні кристалічних форм А та В

Кристалічні форми А та В кожен фнкпорували окремо в усьому іншому ідентичний препарат в формі масляної дисперсії (МД) та зберігали в аналогічних умовах.

Масляні дисперсії зберігали при наступних умовах зберігання та аналізували для визначення хімічного розкладання кристалічної форми А або В:

Зберігання впродовж двох тижнів при 40°C (вказано нижче як 2Т 40°C)

Зберігання впродовж чотирьох тижнів при 40°C (вказано нижче як 4Т 40°C)

Зберігання впродовж двох тижнів при 54°C (вказано нижче як 2Т 54°C)

В такий спосіб, моделювали також зберігання протягом тривалого періоду часу при відповідній нижчій температурі.

Кристалічні форми інкорпорували в три різні препарати в формі масляних дисперсій (МД), де ці препарати, додатково агрохімічних активних компонентів, вказаних нижче, містять загальноприйняті компоненти препаратів, такі як емульгатори, загусники та розчинники, а також в деяких випадках регулятори рН та/або піногасники.

Додатково до 3,05% за вагою кристалічної форми А або В, препарат МД1 містить як додаткові активні компоненти 0,1% за вагою йодсульфурон-метил-натрій (гербіцид на основі сульфонілсечовини) та 2,91% за вагою ізоксадіфен-етилу (антидот).

Додатково до 3,21% за вагою кристалічної форми А або В, препарат МД2 містить як додаткові активні компоненти 1,02% за вагою тіенкарбазон-метилу та 1,53% за вагою ципросульфаміду (антидот).

- 5 Додатково до 3,21% за вагою кристалічної форми А або В, препарат МД3 містить як додаткові активні компоненти 0,11% за вагою йодсульфурон-метил-натрій (гербіцид на основі сульфонілсечовини), 1,02% за вагою тіенкарбазон-метилу та 1,53% за вагою ципросульфаміду (антидот).

Таблиця 9-1

Хімічна стабільність кристалічних форм А та В в препараті МД 1

Кристалічна форма	Розкладання в %	
	4Т 40°C	2Т 54°C
Кристалічна форма А	3,4	7,7
Кристалічна форма В	1,5	3,4

Таблиця 9-2

Хімічна стабільність кристалічних форм А та В в препараті МД 2

Кристалічна форма	Розкладання в %	
	2Т 40°C	2Т 54°C
Кристалічна форма А	1,8	8,6
Кристалічна форма В	0,6	1,8

10

Таблиця 9-3

Хімічна стабільність кристалічних форм А та В в препараті МД 3

Кристалічна форма	Розкладання в %	
	Hardness (40°C)	2Т 54°C
Кристалічна форма А	2,1	4,8
Кристалічна форма В	0,3	1,4

Приклад 10: Приготування кристалічної форми В з форамсульфуру та метилату натрію
100 г N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламіно-бензолсульфонаміду суспендували в 300 г суміші ацетон/метанол (80:20 частин за вагою) та обробляли за допомогою одного еквіваленту NaOMe як 30% метанольного розчину при 30°C впродовж 2 годин. Після цього, суміш перемішували при 30°C впродовж інших 2 годин. Після охолодження до 20°C, суспензію фільтрували. Фільтрування займало 50 секунд.

15

Вологий продукт висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар.

20

Одержували 102 г 98,6% концентрованого продукту. Вміст метанолу в отриманому продукті становив 0,03% за вагою та вміст ацетону становив 0,014% за вагою.

Приклад 11: Приготування кристалічної форми В з форамсульфуру та метилату натрію
100 г N-[(4,6-диметоксипіридин-2-іл)амінокарбоніл]-2-диметиламінокарбоніл-5-форміламіно-бензолсульфонаміду суспендували в суміші 150 г ацетону та 100 г метанолу та нагрівали до 30°C. До неї додавали одночасно 38,6 г NaOMe як 30% метанольний розчин впродовж двох годин. Продовжували перемішувати при 30°C впродовж однієї години. Після цього температуру підвищували до 40°C, та через 1 годину при цій температурі подальшу годину при 45°C.

25

Після охолодження до 20°C, суспензію фільтрували та осад на фільтрі промивали за допомогою 100 г ацетону.

Вологий продукт висушували протягом ночі при 70°C та тиску < 100 мбар.

30

Вміст метанолу в отриманому продукті становив 0,10% за вагою та вміст ацетону становив 0,13% за вагою.

Приклад 12: Крива сорбції/десорбції кристалічної форми В

Криві сорбції та десорбції кристалічної форми В вимірювали ізотермічно при 25°C.

Крива сорбції показує поглинання води при підвищенні відносної вологості та крива десорбції показує поведінку висушування при зменшенні вологості.

35

Відносна вологість	Сорбція (% за вагою)	Десорбція (% за вагою)
10,0%	0,100	0,846
20,0%	0,201	1,227
30,0%	0,313	1,495
40,0%	0,444	1,760
50,0%	0,566	2,086
60,0%	0,684	2,269
70,0%	0,864	2,485
80,0%	1,085	3,016
90,0%	2,335	5,151

Результати дослідження свідчать про те, що кристалічна форма В не є гігроскопічною.

Приклад 13: Дослідження гігроскопічності кристалічних форм А, В та С

100 мг кожної з кристалічних форм А, В та С окремо заповнювали в невеликі скляні флакони з натискними кришечками. Ці три скляні флакони з натискними кришечками поміщали незакритими в аналітичний стакан, дно якого покривали невеликою кількістю води. Після цього аналітичний стакан запечатували за допомогою двосторонньої герметизуючої плівки та зберігали впродовж одного тижня при 25°C. Після цього періоду зберігання, визначали вміст води відповідного зразка за допомогою титрування Карла-Фішера. Вміст води зразка кристалічної форми В становив 0,4% за вагою, та вміст води зразків кристалічних форм А та С становив 15,7 та 21,3% за вагою.

Зразки кристалічних форм А та С були гігроскопічними та після зберігання були дуже в'язкими та клейкими, тоді як зразок кристалічної форми В все ще залишався кристалічним та порошкоподібним.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Мононатрієва сіль форамсульфуру в кристалічній формі, яка **відрізняється** тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання при 25 °C, має принаймні 3 наступні значення 2θ (2-тета):

значення 2θ (2-тета) в °
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

2. Мононатрієва сіль форамсульфуру за пунктом 1, яка **відрізняється** тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання при 25 °C, має принаймні 4, переважно принаймні 6, переважно принаймні 8, більш переважно всі зі значень 2θ (2-тета), вказаних в пункті 1.

3. Мононатрієва сіль форамсульфуру за пунктом 1, яка **відрізняється** тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання при 25 °C, додатково має принаймні два, чотири, шість, вісім, десять, дванадцять або більше наступних значень 2θ (2-тета):

значення 2θ (2-тета) в °
10,3
10,5

11,1
11,3
11,4
12,0
12,1
12,4
12,6
12,9
13,6
14,0
15,0
15,1
15,4
16,0
16,2
17,0
17,2
18,2
18,8
20,3
20,6
20,8
21,2
21,6
22,7
23,7
24,6
25,4
25,9
26,2
26,9
27,1
27,7
28,3
29,0
30,2
30,5
30,7
31,0
31,2
31,9
32,5
32,6
33,7
34,8
35,6
35,9
36,2
36,4
36,9
37,4

4. Мононатрієва сіль форамсульфуру за будь-яким з пунктів 1-3, яка **відрізняється** тим, що її спектр раманівського розсіювання має принаймні наступні смуги:

максимум смуги [см ⁻¹]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

5. Композиція, яка містить мононатрієву сіль форамсульфурону за будь-яким з пунктів 1-4 в загальній кількості принаймні 5 % за вагою, на основі загальної кількості мононатрієвої солі форамсульфурону, що присутня в композиції.
- 5 6. Композиція за пунктом 5, в якій композиція представлена в твердій формі при 25 °C та 1013 мбар, та/або вміст мононатрієвої солі форамсульфурону становить 80 % за вагою або більше, на основі загальної ваги композиції.
7. Застосування мононатрієвої солі форамсульфурону за будь-яким з пунктів 1-4 або композиції за пунктом 5 або 6 для приготування агрохімічних препаратів.
- 10 8. Монометанольний сольват мононатрієвої солі форамсульфурону в кристалічній формі, який **відрізняється** тим, що рентгенівська порошкова дифрактограма цієї солі, застосовуючи CuK α -випромінювання при 25 °C, має принаймні 3 наступні значення 2 θ (2-тета):

значення 2 θ (2-тета) в °
9,1
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

- 15 9. Спосіб одержання мононатрієвої солі форамсульфурону в кристалічній формі за будь-яким одним або більше з пунктів 1-4, який включає стадії
- (а) суспендування мононатрієвої солі форамсульфурону, монометанольного сольвату мононатрієвої солі форамсульфурону за пунктом 8 або суміші цих 2 кристалічних форм, в розчиннику або суміші розчинників,
- 20 де розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає спирти, які мають 3-6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3-6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3-6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 20 % їх за вагою.
- 25 10. Спосіб одержання мононатрієвої солі форамсульфурону в кристалічній формі за будь-яким з пунктів 1-4, який включає стадії
- (а) суспендування форамсульфурону в розчиннику або суміші розчинників,
- (б) взаємодію форамсульфурону з основою, що містить натрієву, переважно органічну, основу, в цьому випадку переважно метилат натрію та/або етилат натрію,
- 30 де розчинник або суміш розчинників, які застосовують на стадії (а), вибирають із групи, яка включає спирти, які мають 3-6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3-6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3-6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 20 % їх за вагою.
11. Спосіб за пунктом 9 або 10, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при температурі принаймні 0 °C.
- 35 12. Спосіб відповідно до будь-якого з пунктів 9-11, який **відрізняється** тим, що вагове співвідношення загальної кількості форамсульфурону, мононатрієвої солі форамсульфурону та монометанольного сольвату мононатрієвої солі форамсульфурону за пунктом 8 до загальної

кількості розчинника або суміші розчинників, які застосовують на стадії (а), становить менше ніж 2:1.

13. Суміш, яка містить

5 (I) мононатрієву сіль форамсульфурону за будь-яким з пунктів 1-4 та/або її сольват за пунктом 8, та

(II) розчинник або суміш розчинників, вибраних із групи, яка включає спирти, які мають 3-6 атомів вуглецю, в цьому випадку переважно первинні спирти, які мають 3-6 атомів вуглецю, та кетони, які мають 3-6 атомів вуглецю, та їх суміші, або містять принаймні 20 % їх за вагою.

14. Агрохімічний препарат, який включає

10 (а) гербіцидно ефективну кількість мононатрієвої солі форамсульфурону в кристалічній формі за будь-яким з пунктів 1-4,

та один або більше додаткових компонентів, вибраних із групи, яка включає наступні компоненти (б-I), (б-II) та (б-III):

(б-I) допоміжні речовини препаратів, які звичайно застосовують в галузі пестицидів,

15 (б-II) додаткові агрохімічно активні компоненти,

та

(б-III) монометанольний сольват мононатрієвої солі форамсульфурону за пунктом 8.

15. Спосіб боротьби із шкідливими рослинами або регуляції росту рослин, який відрізняється тим, що ефективну кількість

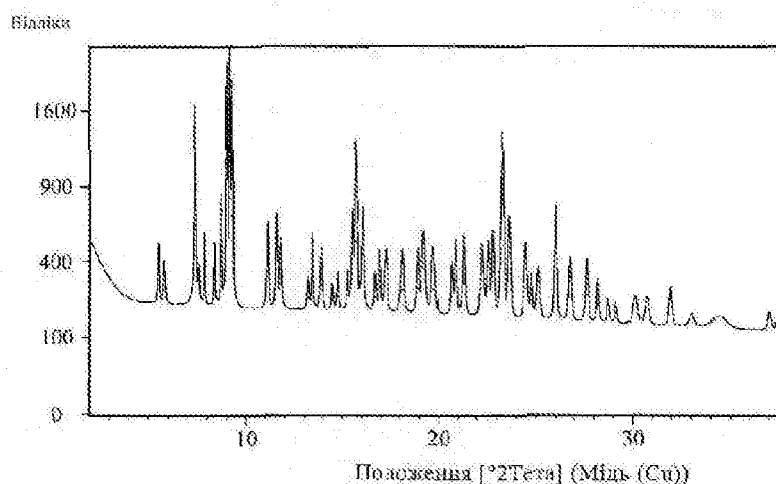
20 мононатрієвої солі форамсульфурону за будь-яким з пунктів 1-4,

композиції за пунктом 5 або 6 або

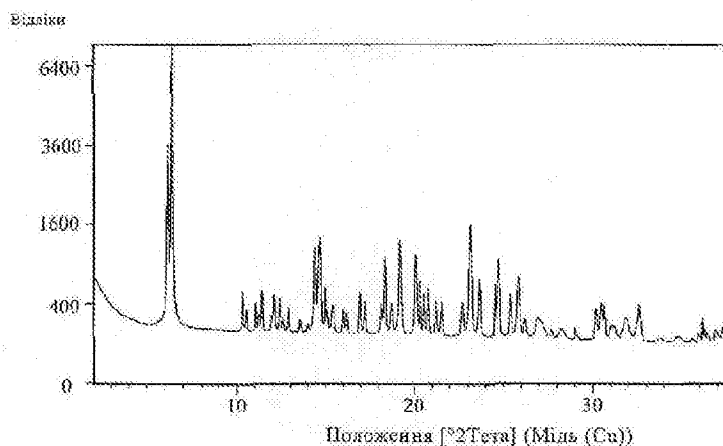
агрохімічного препарату за пунктом 14

застосовують на рослинах, насінні рослин, ґрунті, на якому або в якому ростуть рослини, або оброблюваній посівній площі.

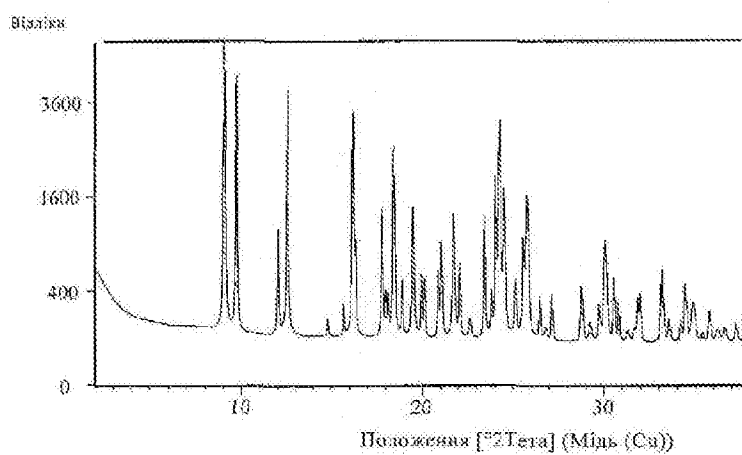
Фігура 1



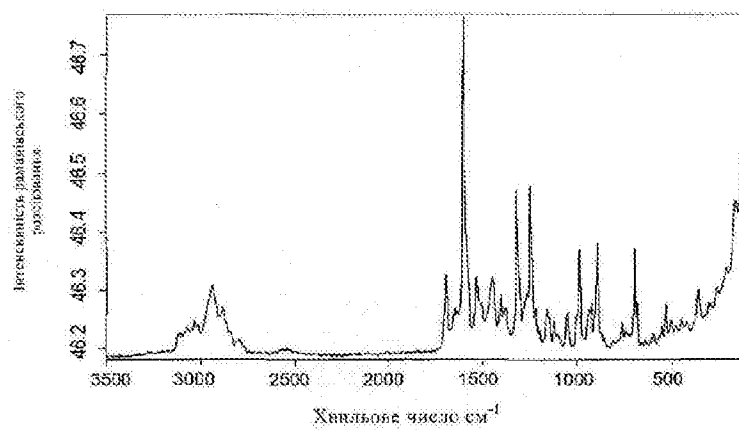
Фігура 2



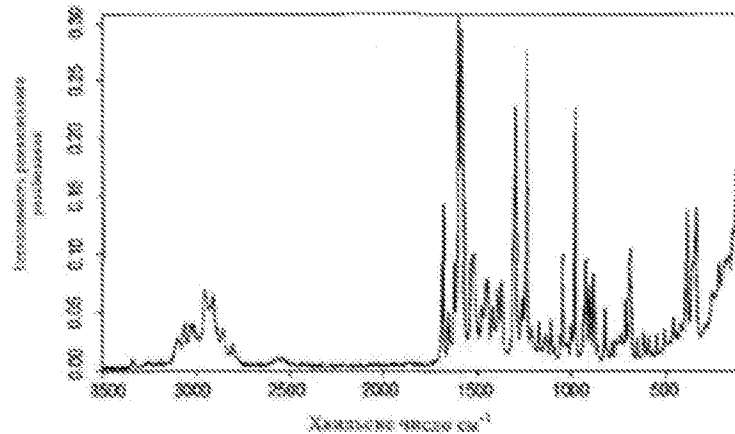
Фігура 3



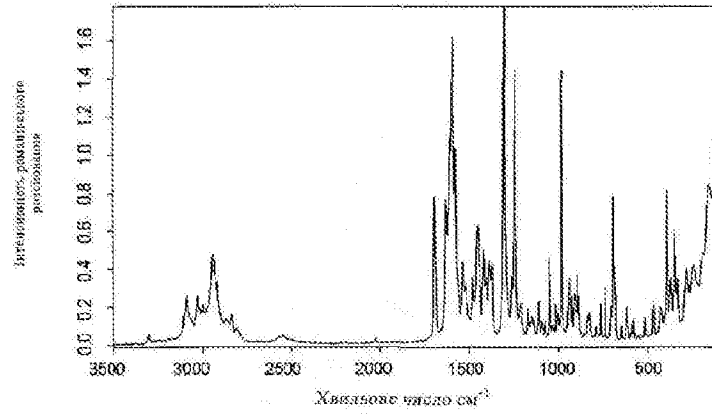
Фігура 4



Фігура 5



Фігура 6



Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601