(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106431999 A
(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610846843.2

(22)申请日 2013.02.08

(30)优先权数据
1202393.3 2012.02.09 GB

(62)分案原申请数据
201380008555.4 2013.02.08

(71)申请人 先正达有限公司
地址 英国萨里郡

(72)发明人 I·K·琼斯 N·乔治 J·霍恩

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 徐达

(51)Int.Cl.
C07C 311/46(2006.01)
C07C 303/44(2006.01)
A01N 25/32(2006.01)
A01P 13/00(2006.01)

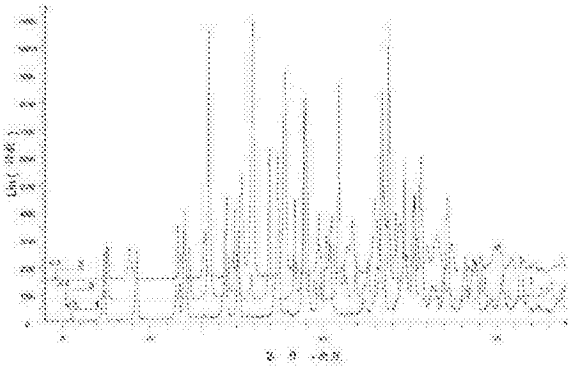
权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54)发明名称

N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺的多晶型物

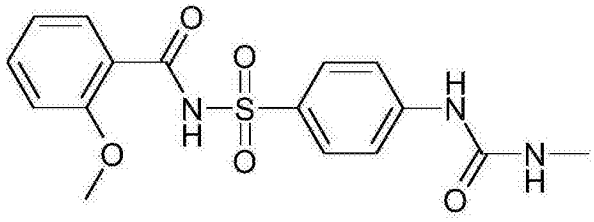
(57)摘要

本发明涉及固体形式的除草剂安全剂,涉及用于制备它们的方法、包括这些固体形式的组合物以及将它们用作安全剂的方法。



CN 106431999 A

1.具有化学式I的化合物的一种结晶多晶型物，



(I)

该多晶型物具有以下晶格参数:a＝19.38(5)，b＝7.34(5)，c＝22.95(5)，α＝90.00，β＝90.00，γ＝90.00并且体积 ＝ 3264.8(5)Å^3。

2.如权利要求1所述的结晶多晶型物，其中该多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括：

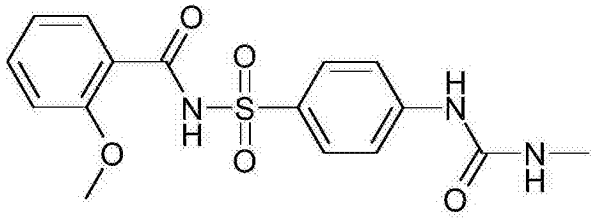
(a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值；以及

(b)在21.7±0.2处的一个2θ角值；以及

(c)选自下组的至少三个2θ角值，该组包括：7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

3.如权利要求1或权利要求2所述的结晶多晶型物，该多晶型物具有216℃±5℃的熔点。

4.具有化学式I的化合物的一种结晶多晶型物，



(I)

其中该多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括：

(a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值；以及

(b)在21.7±0.2处的一个2θ角值；以及

(c)选自下组的至少三个2θ角值，该组包括：7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

5.如权利要求4所述的结晶多晶型物，该多晶型物具有216℃±5℃的熔点。

6.一种农业组合物，包括如在权利要求1至5中任一项所要求保护的多晶型物，以及至少一种农业上可接受的载体或者稀释剂。

7.如权利要求6所述的组合物，该组合物进一步包括至少一种除草剂。

8.一种用于保护有用植物作物免受除草剂的有害影响的方法，该方法包括向这些有用植物的场所施用如在权利要求1至5中任一项所要求保护的多晶型物，或权利要求6或权利要求7所述的组合物。

9.一种用于对抗有用植物作物中的杂草的方法，该方法包括同时或以分开的时间用一种除草剂和如在权利要求1至5中任一项所要求保护的多晶型物处理这些有用植物、其种子或插条或者这些有用植物的场所。

10.一种用于通过从式I化合物的另一种固体形式进行转化来制备在权利要求1至5中任一项所要求保护的多晶型物的方法。

11.如权利要求10所述的方法，其中所述式I化合物的另一种固体形式通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括选自下组的所有2θ角值，该组包括：7.4±0.2、9.3±0.2、11.7±0.2、12.0±0.2、14.3±0.2、15.1±0.2、17.4±0.2以及19.0±0.2。

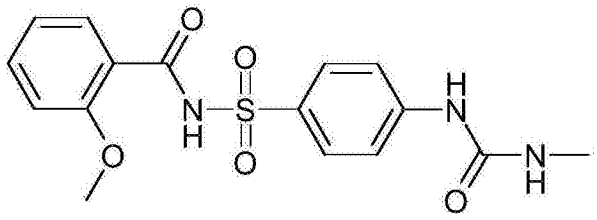
12.如权利要求11所述的方法，其中所述式I化合物的另一种固体形式与30％水/丙酮进行搅拌，并加热至60℃，并用在权利要求1至5中任一项所要求保护的多晶型物接种。

N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺的多晶型物

[0001] 本申请是母案为中国发明专利申请201380008555.4的分案申请。

[0002] 本发明涉及固体形式的N-酰基氨磺酰基苯脲安全剂，涉及用于制备它们的方法、包括这些固体形式的组合物以及将它们用作安全剂的方法。

[0003] 除草剂安全剂选择性地保护作物植物免受除草剂损害而不降低在目标杂草物种中的活性。它们在商业上被用于改善作物和杂草物种之间的除草剂选择性，并且例如可作为与该除草剂的混合物或作为在播种之前对该作物种子的种子处理来应用。US 5,215,570披露了某些N-酰基氨磺酰基苯脲衍生物可充当安全剂。具体地披露了具有化学式(I)的化合物、N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺：

[0004] 

(I)

[0005] 这种安全剂适合于保护栽培作物免受例如酰基环己二酮除草剂、磺脲除草剂、氯乙酰苯胺除草剂以及芳氧基苯氧基丙酸除草剂毒害植物的作用。

[0006] 现在已经发现了新的固体形式的这种化合物、它们的组合物和制备它们的方法以及用途。

[0007] 因此，本发明涉及新的结晶形式的具有化学式(I)的安全剂。

[0008] 在本发明的一个方面中，提供了指定为形式1的、具有化学式I的化合物的一种结晶多晶型物，该形式通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括选自下组的至少三个、至少四个、至少五个、至少六个、至少7个或所有2θ角值(以度计)，该组包括：7.4±0.2、9.3±0.2、11.7±0.2、12.0±0.2、14.3±0.2、15.1±0.2、17.4±0.2以及19.0±0.2。这些2θ角值是从多晶型物形式1的粉末X射线衍射图得来，该形式1是利用实例1a的方法获得。这些值是使用1.54056 Å的波长与0.02°的2θ步长产生。

[0009] 在另一方面中，指定为形式1的、具有化学式I的化合物的结晶多晶型物具有198℃±5℃的熔点。该熔点是使用差示扫描量热法(DSC)以10℃/分钟的加热速率获得。

[0010] 在本发明的一个另外的方面中，提供了指定为形式2的、具有化学式I的化合物的结晶多晶型物，该形式通过如在表1中所示的它的单晶的晶胞参数来表征。该多晶型物是使用实例1d的方法获得。

[0011] 表1

[0012]

分类	正交晶系
空间群	Pbca
棱长（Cell Length） (Å)	a = 19.38(5) b = 7.34(5) c = 22.95(5)
棱间角（Cell Angle） (°)	α = 90.00 β = 90.00 γ = 90.00
体积 ($Å^3$)	3264.8(5)
Z	8

[0013] 在该表中，a、b、c＝该晶胞的边缘长度；α、β、γ＝该晶胞的角度；并且Z＝分子/晶格。

[0014] 因此，在本发明的一个方面中，指定为形式2的本发明的结晶多晶型物具有以下晶格参数：a＝19.38(5)，b＝7.34(5)，c＝22.95(5)，α＝90.00，β＝90.00，γ＝90.00并且体积 = 3264.8(5) $Å^3$。

[0015] 在本发明的另一个方面中，指定为形式2的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0016] (a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值；以及

[0017] (b)在21.7±0.2处的一个2θ角值；以及

[0018] (c)选自下组的至少三个、至少四个、至少五个、至少六个或所有2θ角值，该组包括：7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

[0019] 在一个实施例中，指定为形式2的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0020] (a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值；以及

[0021] (b)在21.7±0.2处的一个2θ角值；以及

[0022] (c)选自下组的至少三个2θ角值，该组包括：7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

[0023] 在另一个实施例中，指定为形式2的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括：

[0024] (a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值；以及

[0025] (b)在21.7±0.2处的一个2θ角值；以及

[0026] (c)选自下组的至少四个2θ角值，该组包括：7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

[0027] 在另一个实施例中，指定为形式2的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0028] (a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值;以及

[0029] (b)在21.7±0.2处的一个2θ角值;以及

[0030] (c)选自下组的至少五个2θ角值,该组包括:7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

[0031] 在另一个实施例中,指定为形式2的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征,其中该粉末X射线衍射图包括

[0032] (a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值;以及

[0033] (b)在21.7±0.2处的一个2θ角值;以及

[0034] (c)选自下组的至少六个2θ角值,该组包括:7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

[0035] 在另一个实施例中,指定为形式2的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征,其中该粉末X射线衍射图包括

[0036] (a)在9.0±0.2处的至少一个2θ角值;以及

[0037] (b)在21.7±0.2处的一个2θ角值;以及

[0038] (c)选自下组的所有2θ角值,该组包括:7.7±0.2、11.9±0.2、13.4±0.2、15.0±0.2、15.6±0.2、16.1±0.2以及18.0±0.2。

[0039] 这些2θ角值是从多晶型物形式2的粉末X射线衍射图得来,该形式2是利用实例1d的方法获得。这些值是使用1.54056 Å的波长与0.02°的2θ步长产生。

[0040] 在一个另外的方面中,指定为形式2的本发明的结晶多晶型物具有216℃±5℃的熔点。该熔点是使用差示扫描量热法(DSC)以10℃/分钟的加热速率获得。

[0041] 在本发明的又一个另外的方面中,提供了指定为形式3的、具有化学式I的化合物的结晶多晶型物,该形式3通过如在表2中所示的它的单晶的晶胞参数来表征。该多晶型物是使用实例1e的方法获得。

[0042] 表2

[0043]

分类	单斜晶系
空间群	$P2_1/n$
棱长 (Å)	a = 7.96(5) b = 23.56(5) c = 9.11(5)
棱间角 (°)	α = 90.00 β = 92.58(5) γ = 90.00
体积 ($Å^3$)	1708.2(5)
Z	4

[0044] 在该表中,a、b、c=该晶胞的边缘长度;α、β、γ=该晶胞的角度;并且Z=分子/晶

格。

[0045] 因此，在本发明的一个方面中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物具有以下晶格参数：a＝7.96(5)，b＝23.56(5)，c＝9.11(5)，α＝90.00，β＝92.58(5)，γ＝90.00并且体积 = 1708.2(5) Å^3。

[0046] 在本发明的另一个方面中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0047] (a)在16.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0048] (b)在18.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0049] (c)选自下组的至少三个、至少四个、至少五个、至少六个、至少七个、至少八个、至少九个、至少十个或所有2θ角值，该组包括：7.5±0.2、12.3±0.2、13.4±0.2、14.4±0.2、14.9±0.2、15.8±0.2、18.3±0.2、20.9±0.2、21.9±0.2、22.6±0.2以及23.8±0.2。

[0050] 在一个实施例中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0051] (a)在16.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0052] (b)在18.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0053] (c)选自下组的至少三个2θ角值，该组包括：7.5±0.2、12.3±0.2、13.4±0.2、14.4±0.2、14.9±0.2、15.8±0.2、18.3±0.2、20.9±0.2、21.9±0.2、22.6±0.2以及23.8±0.2。

[0054] 在另一个实施例中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0055] (a)在16.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0056] (b)在18.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0057] (c)选自下组的至少六个2θ角值，该组包括：7.5±0.2、12.3±0.2、13.4±0.2、14.4±0.2、14.9±0.2、15.8±0.2、18.3±0.2、20.9±0.2、21.9±0.2、22.6±0.2以及23.8±0.2。

[0058] 在另一个实施例中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0059] (a)在16.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0060] (b)在18.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0061] (c)选自下组的至少九个2θ角值，该组包括：7.5±0.2、12.3±0.2、13.4±0.2、14.4±0.2、14.9±0.2、15.8±0.2、18.3±0.2、20.9±0.2、21.9±0.2、22.6±0.2以及23.8±0.2。

[0062] 在另一个实施例中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物通过以2θ角表示的粉末X射线衍射图来表征，其中该粉末X射线衍射图包括

[0063] (a)在16.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0064] (b)在18.9±0.2处的一个2θ角值；以及

[0065] (c)选自下组的所有2θ角值，该组包括：7.5±0.2、12.3±0.2、13.4±0.2、14.4±0.2、14.9±0.2、15.8±0.2、18.3±0.2、20.9±0.2、21.9±0.2、22.6±0.2以及23.8±0.2。

[0066] 这些2θ角值是从多晶型物形式3的粉末X射线衍射图得来，该形式3是利用实例1e

的方法获得。这些值是使用1.54056 Å的波长与0.02°的2θ步长产生。

[0067] 在另一个方面中，指定为形式3的本发明的结晶多晶型物具有202℃±5℃的熔点。该熔点是使用差示扫描量热法(DSC)以10℃/分钟的加热速率获得。

[0068] 在本发明的背景中，一个多晶型物是一种化合物的具体晶形，该化合物在固态下能以多于一种晶形存在。一种化合物的晶形包括按次序重复模式在三维空间中延伸排列的组成分子(相比之下，无定形固体形式在分子的位置上不具有长程规则性)。一种化合物的不同多晶型物在它们的晶体结构上具有不同的原子和或分子排列。当该化合物是一种生物活性化合物例如一种安全剂时，在晶体结构上的差异会导致具有不同化学、物理和生物学特性的不同多晶型物。可被影响的特性包括晶体形态、密度、硬度、颜色、化学稳定性、熔点、吸水性、悬浮率、溶解速率和生物有效性。因此，一种特定的多晶型物可具有使它在具体使用中与相同化合物的另一种多晶型物相比更有利的特性：具体地，以上列出的物理、化学和生物学特性可以对植物处理剂(例如安全剂)的生产方法和配制品的开发以及质量和效力具有显著影响。应指出，既不可能预测一种化合物的固态是否可以呈现为超过一种多晶型物，也不可能预测这些晶形中任一个的特性。具体地，在本发明的背景中，已经发现具有化学式(I)的化合物可以存在为一种指定为形式2的稳定的多晶型物，形式2是有利的，归因于与形式1和形式3相比它的稳定性，随着亚稳形式随着时间推移变成该稳定形式，它降低了在具有化学式(I)的化合物的配制品中发生的结晶的量。这类结晶是不利的，因为它会导致该配制品和/或大型晶体的加厚和潜在地凝固，这种加厚和凝固会导致农业施用机械中的施用设备(例如喷雾嘴)的堵塞。因此，指定为形式2的多晶型物是优选的。

[0069] 本发明还涉及用于直接(即不以具有化学式I的化合物的其他固体形式开始)或通过转化具有化学式I的化合物的其他固体形式来制备本发明的多晶型物的方法。

[0070] 通过本领域已知的常规方法，可针对晶体的存在测定该固相。例如，使用粉末X射线衍射技术是方便并且常规的。可以使用的其他技术包括差示扫描量热法(DSC)、热重量分析(TGA)以及拉曼或红外光谱、NMR、气相色谱法或HPLC。单晶X射线衍射在鉴定晶体结构中尤其有用。

[0071] 本发明的多晶型物可以按未改变的形式施用，但更优选地是通过常规手段结合到农业化学组合物中施用。因此，在一个另外的方面，本发明提供了包括如上定义的本发明的多晶型物以及农业上可接受的载体或稀释剂中的至少一种的一种农业化学组合物。在一个实施例中，本发明的组合物进一步包括至少一种除草剂。优选地，该至少一种除草剂与安全剂的混合比是从100:1到1:100，尤其是从20:1到1:20。

[0072] 在另一方面，本发明提供了一种用于保护有用植物作物免受一种除草剂的有害影响的方法，该方法包括向这些有用植物的场所施用本发明的多晶型物。

[0073] 在仍一个另外的方面中，本发明提供了一种用于对抗有用植物作物中的杂草的方法，该方法包括同时或以分开的时间用一种除草剂和本发明的多晶型物处理这些有用植物、其种子或插条或者这些有用植物的场所。

[0074] 施用至杂草/有用植物作物、或其场所的常规地用在农业上的任何方法都是可以使用的，例如，通过喷雾或播撒方法，典型地是在将本发明的组合物进行适当稀释之后进行施用。

[0075] 如在此使用的术语“植物”包括幼苗、灌木以及树。

[0076] 如在此使用的术语“场所”不仅包括杂草可能已经生长的区域，而且还包括杂草尚未出现的区域，并且还包括关于有用植物作物的种植的区域。种植的区域包括作物植物已经在其上生长的土地，以及打算用来种植此类作物植物的土地。

[0077] 可以使用本发明的组合物或者应用本发明的方法的有用植物作物包括多年生作物，例如柑橘类水果、葡萄树、坚果、油棕榈、橄榄、仁果类水果、核果及橡胶，以及一年生可耕作物，例如谷类(如大麦和小麦)、棉花、油菜、玉米(包括甜玉米)、水稻、高粱、大豆、甜菜、甘蔗、向日葵、观赏植物以及蔬菜，尤其是谷类以及玉米。

[0078] 本发明的组合物和方法还可以在草皮、草地(pasture)、牧场、路域(rights of way)等上使用。具体而言，他们可以在高尔夫球场、草坪、公园、运动场、赛马场等等上使用。

[0079] 植物应被理解为还包括已经通过常规的育种或通过基因工程的方法被赋予对除草剂或多种类别的除草剂(例如ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-以及HPPD-抑制剂)耐受性的那些。通过常规的育种方法已经赋予其对咪唑啉酮(例如，甲氧咪草烟)的耐受性的植物的实例是Clearfield®夏季油菜(卡罗拉)。已经通过遗传工程方法而被赋予了对除草剂的耐受性的植物的实例包括例如草甘膦和草丁膦抗性玉蜀黍品种，这些品种在RoundupReady®和LibertyLink®商标名下是可商购的。

[0080] 植物还应理解为是已经通过基因工程方法赋予对有害昆虫的抗性的那些，例如Bt玉米(抗欧洲玉米螟)、Bt棉花(抗棉铃象虫甲)并且还有Bt马铃薯(抗科罗拉多甲虫)。Bt玉米的实例是NK®的Bt 176玉米杂交体(先正达种子公司(Syngenta Seeds))。包含有一个或多个编码杀虫剂抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物的实例是KnockOut®(玉米)、Yield Gard®(玉米)、NuCOTIN33B®(棉花)、Bollgard®(棉花)、NewLeaf®(马铃薯)、NatureGard®和Protexcta®。植物还应理解为是已经通过基因工程方法赋予对有害昆虫的抗性的那些，例如Bt玉米(抗欧洲玉米螟)、Bt棉花(抗棉铃象虫甲)并且还有Bt马铃薯(抗科罗拉多甲虫)。Bt玉米的实例是NK®的Bt 176玉米杂交体(先正达种子公司(Syngenta Seeds))。包含有一个或多个编码杀虫剂抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物的实例是KnockOut®(玉米)、YieldGard®(玉米)、NuCOTIN33B®(棉花)、Bollgard®(棉花)、NewLeaf®(马铃薯)、NatureGard®和Protexcta®。其植物作物或种子材料均可以是抗除草剂的并且同时是抗昆虫摄食的(“叠加的”转基因结果)。例如，种子可以在具有表达杀昆虫的Cry3蛋白的能力的同时是耐草甘膦的。性状包括植物借助于植物中形成的毒素而增强针对昆虫、蜘蛛、线虫以及蛞蝓和螺类的防御的那些，具体地是在植物中由来自苏芸金芽胞杆菌的基因材料(例如由基因Cry1A(A1)、Cry1A(b)、Cry1A(c)、Cry11A、Cry111A、CryIIIB2、Cry9c、Cry2Ab、Cry3Bb以及Cry1F还有其组合)形成的那些。性状还包括植物通过系统获得性抗性(SAR)、系统素、植物抗毒素、诱导子和抗性基因以及相应表达的蛋白质和毒素而增强针对真菌、细菌以及病毒的防御的那些。

[0081] 其植物或种子材料均可以是抗除草剂的并且同时是抗昆虫摄食的(“叠加的”转基因结果)。例如，种子可以在具有表达杀昆虫的Cry3蛋白的能力的同时是耐草甘膦的。

[0082] 植物还应理解为是通过常规的育种方法或基因工程获得并且包括所谓的输出型(output)性状(例如改进的存储能力、更高的营养价值以及改进的香味)的那些。

[0083] 通过基因工程方法(如果适当的话与常规方法组合)获得的植物和植物栽培品种及其部分可通过本发明的多晶型物和组合物进行处理。植物栽培品种被理解为意指具有新颖特性("性状"),该品种通过常规育种、通过诱变或者通过DNA技术获得。这些可以是栽培品种、生物的或基因型。取决于植物的物种或植物栽培品种、它们的位置以及生长条件(土壤、气候、生长期、营养),根据本发明的处理还可以导致超加性"协同"效应。因此,例如根据本发明可以使用的物质以及组合物的减小的施用比率和/或拓宽的活性谱和/或增加的活性,更好的植物生长,增加的对高或低温度的耐受性,增加的对干旱、或水或土壤盐含量的耐受性,增加的开花性能,更容易的收割,加速的成熟,更高的收获产量,收获产物的更高的品质和/或更高的营养价值,收获产物的更好的存储稳定性和/或加工性是有可能的,这超过了实际上被预期的效果。有待根据本发明进行处理的优选的转基因植物或植物栽培品种(通过基因工程获得的)包括利用遗传修饰接收了基因材料的所有植物,该基因材料给予了这些植物特别有利的有用性状。此类性状的实例是植物生长更好、对高或低温的耐受性提高、对干旱或水或土壤盐含量的耐受性增加、开花性能提高、更容易收割、成熟加速、收割产量更高、收获产物的品质更高和/或营养价值更高、收获产物的更好的存储稳定性和/或可加工性。另外的此类性状的实例是这些植物对动物与多种微生物有害生物,例如对多种昆虫、螨、植物病原真菌、细菌和/或病毒的防御更好,并且还增加这些植物对某些除草剂活性化合物的耐受性。可以提及的转基因植物的实例是重要的作物植物,例如谷类(小麦、水稻)、玉米、大豆、马铃薯、甜菜、西红柿、豌豆以及其他蔬菜品种、棉花、烟草、油籽油菜(oilseed rape)以及还有果实植物(苹果、梨、柑橘类水果以及葡萄),并且特别强调的是玉米、大豆、马铃薯、棉花、烟草以及油籽油菜。

[0084] 如在此使用的术语"杂草"指的是任何不希望的植物,并且因此不仅包括如下所描述的农艺学上重要的杂草,也包括自生作物植物。

[0085] 根据本发明的组合物适用于在农业应用中所有的常规施用方法,例如,像出苗前施用、出苗后施用以及拌种。根据预期用途,本发明的一种多晶型物可以用于作物植物种子的预处理(种子或插条的包敷)或可以在播种前或播种后引入土壤。然而,它还可以在植物出苗前或出苗后单独或与一种除草剂一起施用。因此,用该多晶型物对植物或种子的处理原则上可以独立于一种除草剂的施用时间而进行。通过除草剂和多晶型物(例如,像桶混制剂)的同时施用对植物进行的处理通常是优选的。所施用的多晶型物与除草剂的施用率在很大程度上取决于使用的方法。对于田地处理来说,通常施用0.001至5.0kg的多晶型物/公顷,优选0.01至0.5kg的多晶型物/公顷,并且通常是0.005至2kg之间的除草剂/公顷,但是优选0.001至1kg之间的除草剂/公顷。对于拌种来说,通常施用0.001至10g的多晶型物/千克种子,优选0.05至2g的多晶型物/千克种子。

[0086] 本发明的组合物(包括本发明的多晶型物和优选地一种除草剂)优选地是使用配制品组分以不同的方式配制,这些组分例如载体、溶剂和表面活性物质,例如如在下文中说明的。

[0087] 配制的组合物可以处于各种物理形式。针对包含本发明的多晶型物但是没有除草活性成分的组合物,这些可以例如处于以下形式:撒粉剂、凝胶、可湿性粉剂、水可分散性颗粒、水可分散性片剂、泡腾压缩片剂(effervescent pellet)、水性分散体、油性分散体、悬乳剂、胶囊悬浮液、悬浮液浓缩物、可乳化的颗粒、浸渍的聚合物膜或处于已知的另外的形

式，例如从关于植物保护产品的FAO标准的发展和使用的手册(Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products，第5版，1999年)中已知的。其中一种或多种除草剂与本发明的多晶型物结合，这些能以液态或固态存在：命名惯例是指根据除草活性成分而不是化合物I的安全剂的多晶型物的表现命名这样的配制品，因此其他配制品类型也是可能的。这些配制组合物能以浓缩物形式存在，在使用前对浓缩物进行稀释，虽然还可以制成即用型配制品。可以利用例如水、液体肥料、微量营养素、生物有机体、油或溶剂来稀释。

[0088] 可以通过例如将该多晶型和可任选的除草剂与配制品组分进行混合来制备这些配制组合物，以获得处于精细分散固体、颗粒或分散体形式的组合物。这些活性成分还可以与其他组分(例如精细分散固体、矿物油、植物或动物的油、改性的植物或动物的油、有机溶剂、水、表面活性物质或它们的组合)来一起配制。这些活性成分还可以包括于由一种聚合物构成的非常精细的微胶囊中。微胶囊通常具有从0.1到500微米的直径。典型地，它们将包含的活性成分的量值是该胶囊重量的按重量计大约从25％至95％。这些活性成分可以处于整体性的固体的形式、或处于固体或液体分散体中的精细颗粒的形式。包囊的膜包括，例如，天然的或合成的橡胶、纤维素、苯乙烯/丁二烯共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯或化学改性的聚合物以及淀粉黄原酸盐或其他已知的聚合物。可替代地，可以形成非常精细的微胶囊，其中该活性成分在一种基础物质的固体基质中是以一种精细的分散颗粒的形式存在的，但这些微胶囊本身未经包裹。

[0089] 适用于制备根据本发明的这些组合物的配制品组分本身是已知的。可以作为液体载体使用的有：水、甲苯、二甲苯、石油醚、植物油、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、酸酐、乙腈、乙酰苯、乙酸戊酯、2-丁酮、丁烯碳酸盐、氯苯、环己烷、环己醇、乙酸烷基酯(例如乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯)、二丙酮醇、1,2-二氯丙烷、二乙醇胺、对-二乙基苯、二甘醇、松香酸二甘醇酯、二甘醇丁基醚、二甘醇乙醚、二甘醇甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、1,4-二噁烷、二丙二醇、二丙二醇甲醚、二丙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇(diproxitol)、烷基吡咯烷酮、2-乙基己醇、碳酸亚乙酯、1,1,1-三氯乙烷、2-庚酮、α-蒎烯、d-柠檬烯、乳酸乙酯、乙二醇、乙二醇丁醚、乙二醇甲醚、γ-丁内酯，甘油、乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯、十六烷、己二醇、乙酸异冰片酯、异辛烷、异佛尔酮、异丙苯、肉豆蔻酸异丙脂、乳酸、十二胺、异亚丙基丙酮、甲氧丙醇、甲基异戊基酮、甲基异丁基酮、月桂酸甲酯、辛酸甲酯、油酸甲酯、二氯甲烷、间-二甲苯、正己烷、正辛胺、十八烷酸、辛胺乙酸酯、油酸、油胺、邻-二甲苯、苯酚、聚乙二醇(PEG)、丙酸、乳酸丙酯、丙烯碳酸酯、丙二醇、丙二醇甲醚、对二甲苯、甲苯、磷酸三乙酯、三甘醇、二甲苯磺酸、石蜡、矿物油、三氯乙烯、全氯乙烯、甲醇、乙醇、异丙醇、以及高分子量的醇，例如戊醇、四氢糠醇、己醇、辛醇、N-甲基-2-吡咯烷酮以及类似物。水通常是用以稀释浓缩物的选择载体。适合的固体载体是，例如滑石、二氧化钛、叶蜡石粘土、硅石、凹凸棒石粘土、硅藻土、石灰石、碳酸钙、膨润土、钙蒙脱土、棉籽壳、小麦粉、大豆粉、浮石、木粉、胡桃壳粉、木素和类似材料，如像在CFR 180.1001.(c)&(d)中所描述的。

[0090] 许多表面活性物质可以有利地用在配制品中，尤其是在那些被设计为使用前要被载体稀释的配制品中。表面活性物质可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或聚合的并且它们可以用作乳化剂、湿润剂或悬浮剂或用于其他目的。典型的表面活性剂包括，例如，烷基

硫酸盐，比如二乙醇铵硫酸月桂基酯；烷芳基磺酸盐，比如十二烷基苯磺酸钙；烷基酚/氧化烯加成产物，比如壬基酚乙氧基化物；醇/烯烃氧化物加成产物，比如十三烷醇乙氧基化物；皂，比如硬脂酸钠；烷基萘磺酸盐，比如二丁基萘磺酸钠；磺基琥珀酸盐的二烷基酯，比如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠；山梨糖醇酯，比如山梨糖醇油酸酯；季铵类，比如十二烷基三甲基氯化铵；脂肪酸的聚乙二醇酯，比如聚乙二醇硬脂酸酯；环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物；以及单-烷基与二烷基磷酸酯的盐；以及还有描述在例如麦卡琴的洗涤剂和乳化剂年报(McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual)(MC出版公司，瑞吉伍德，新泽西州，1981年)中的其他物质。

[0091] 另外的通常可以用在这些配制品中的组分包括结晶作用抑制剂、粘度改性剂、悬浮剂、染料、抗氧化剂、发泡剂、光吸收剂、混合助剂、消泡剂、络合剂、中和或使pH改变的物质与缓冲液、腐蚀抑制剂、香料、湿润剂、吸收增强剂、微量营养素、增塑剂、助流剂、润滑剂、分散剂、增稠剂、防冻剂、杀微生物剂、以及还有液体与固体肥料。这样一种佐剂的一个实例是硫酸铵。

[0092] 根据本发明的这些配制组合物可以另外地包括一种添加剂，该添加剂包括植物来源或动物来源的油、矿物油、此类油的烷基酯或此类油与油衍生物的混合物。基于该喷雾混合物，根据本发明的组合物中的油添加剂的量大体上是从0.01％至10％。举例来说，可以在该喷雾混合物已经制备以后将该油添加剂以所希望的浓度加入喷雾罐中。优选的油添加剂包括矿物油或植物来源的油(例如菜籽油、橄榄油或葵花籽油)，乳化的植物油，比如AMIGO®(罗纳-普朗克加拿大公司(Rhône-Poulenc Canada Inc.))，植物来源的油的烷基酯，比如甲基衍生物，或动物来源的油，比如鱼油或牛脂。一种优选的添加剂包含例如按重量计基本上80％的鱼油烷基酯以及按重量计15％的甲基化菜籽油、以及还有按重量计5％的常用的乳化剂和pH改变剂作为活性组分。尤其优选的油添加剂包括C_{8-22}脂肪酸的烷基酯，尤其是C_{12-18}脂肪酸的甲基衍生物，例如重要的是月桂酸、棕榈酸以及油酸的甲基酯。那些酯被称为月桂酸甲酯(CAS-111-82-0)、棕榈酸甲酯(CAS-112-39-0)以及油酸甲酯(CAS-112-62-9)。一种优选的脂肪酸甲酯衍生物是Emery®2230与2231(科宁公司(Cognis GmbH))。那些以及其他的油衍生物还获知于《除草剂佐剂纲要》，第5版，南伊利诺伊大学，2000。另一种优选的佐剂是Adigor®(先正达公司(Syngenta AG))，这是一种甲基化的基于菜籽油的佐剂。

[0093] 这些油添加剂的施用与作用可以通过与表面活性物质(比如非离子的、阴离子的或阳离子的表面活性剂)组合来进行进一步的改进。合适的阴离子的、非离子的或阳离子的表面活性剂的实例于WO 97/34485的第7页与第8页列出。优选的表面活性物质是十二烷苄基磺酸盐类型的阴离子表面活性剂，尤其是其钙盐，以及还有脂肪醇乙氧基化物类型的非离子表面活性剂。给予特别优选的是乙氧基化度为从5至40的乙氧基化的C_{12-22}脂肪醇。可商购的表面活性剂的实例是Genapol类型(科莱恩特公司(Clariant AG))。还优选的是硅氧烷表面活性剂，尤其是聚烷基-氧化物-改性的七甲基三硅氧烷，它是可商购的，例如作为Silwet L-77®，以及全氟化的表面活性剂。与该总添加剂相关的表面活性物质的浓度总体上按重量计是从1％至30％。由油类或矿物油或其衍生物与表面活性剂的混合物构成的油类添加剂的实例为Edenor MESU®、Turbocharge®(先正达公司(Syngenta AG,CH))

或ActipronC(BP石油英国有限公司(BP Oil UKLimited,GB))。

[0094] 如果希望的话,所提及的表面活性物质以它们本身用在配制品中也是可能的,换言之,不需要油添加剂。

[0095] 此外,将一种有机溶剂加入到该油添加剂/表面活性剂混合物中可以导致作用的另外增强。合适的溶剂是,例如,Solvesso®(埃索石油公司(ESSO))或Aromatic Solvent®(埃克森公司(Exxon Corporation))。这类溶剂的浓度按重量计可以是总重量的从10%到80%。与溶剂混合在一起而存在的油添加剂描述在例如US-A-4,834,908中。其中披露的一种可商购的油添加剂的名称为MERGE®(巴斯夫公司(BASF Corporation))。根据本发明优选的另一种油添加剂是SCORE®(先正达加拿大分公司(Syngenta Crop Protection Canada.))。

[0096] 除了以上列出的这些油添加剂,为了增强根据本发明的这些组合物的作用,还可能将烷基吡咯烷酮的配制品(例如Agrimax®)加入到该喷雾混合物中。还可以使用合成胶乳,例如,聚丙烯酰胺、聚乙烯基化合物或聚-1-对-薄荷烯(例如Bond®、Courier®或Emerald®))的配制品。还有可能将包含丙酸的溶液(例如EurogkemPen-e-trate®)作为作用增强剂加入该喷雾混合物中。

[0097] 本发明的配制组合物总体上包括按重量计从0.1%到99%的,尤其是按重量计从0.1%到95%的多晶型物和一种除草剂以及按重量计从1%到99.9%的一种配制品佐剂,该配制品佐剂优选地包括按重量计从0到25%的一种表面活性物质。而商用的产品将优选地被配制为浓缩物,该最终使用者将通常使用稀释配制品。

[0098] 对于使用用于保护作物植物免受除草剂的有害作用的多晶型物或包含它们的组合物来说,多种方法和技术是适合的,例如,举例如下:

[0099] i)拌种

[0100] 通过在一个容器中摇动直至实现种子表面上的均匀分布,用配制为一种可湿性粉剂的多晶型物进行拌种(干拌)。在此处使用约1至500g的多晶型物(4g至2kg的可湿性粉剂)/100kg种子。

[0101] 拌种或对发芽的种子进行处理当然是施用的优选方法,因为用多晶型物进行的处理完全地定向在目标作物上。通常,每100kg的种子使用1g至1000g的多晶型物,优选地5g至250g的多晶型物,取决于方法,可能会比说明的限制浓度偏大或偏小(重复拌种),也允许添加其他活性化合物或微量营养物。

[0102] ii)作为桶混制剂施用

[0103] 使用了多晶型物与除草剂的液体加工混合物(量的反比在10:1与1:100之间),除草剂的施用量是0.005至5.0kg/公顷。此类桶混制剂是在播种前或播种后施用。

[0104] iii)施入种子犁沟

[0105] 将该多晶型物作为可湿性粉剂或作为颗粒引入开放播种的种子犁沟中。在覆盖种子犁沟之后,通过常规方法中的出苗前方法施用该除草剂。

[0106] iv)多晶型物的控释

[0107] 将该多晶型物吸收于溶液中的矿质载体颗粒或聚合颗粒(脲/甲醛)上并干燥。可以可任选地施用一种允许该多晶型物经某一时间段释放的包衣(包衣的颗粒)。

[0108] 具体而言，优选的配制品具有以下构成(%＝重量百分比；活性化合物的活性混合物是指具有化学式I的化合物与除草剂的混合物)：

[0109] 尘剂

[0110] 活性化合物的活性混合物：0.1％到10％，优选0.1％到5％

[0111] 固体载体：99.9％至90％，优选99.9％至99％

[0112] 悬浮液浓缩物

[0113] 活性化合物的活性混合物：5％到75％，优选10％到50％

[0114] 水：94％至24％，优选88％至30％

[0115] 表面活性剂：1％到40％，优选2％到30％

[0116] 可湿性粉剂

[0117] 活性化合物的活性混合物：0.5％到90％，优选1％到80％

[0118] 表面活性剂：0.5％至20％，优选10％至15％

[0119] 固体载体：5％至95％，优选15％至90％

[0120] 颗粒剂

[0121] 活性化合物的活性混合物：0.1％到30％，优选0.1％到15％

[0122] 固体载体：99.5％至70％，优选97％至85％

[0123] 本发明的多晶型物与一种除草剂的混合物的配制实例(%＝重量百分比；EO＝环氧乙烷)

[0124] 配制品1可湿性粉剂a) b) c) d)

[0125] 活性化合物混合物5％25％50％80％

[0126] 木质素磺酸钠4％-3％-

[0127] 十二烷硫酸钠2％3％-4％

[0128] 二异丁基萘-磺酸钠-6％5％6％

[0129] 辛基酚聚乙二醇醚(7-8mol EO)-1％2％-

[0130] 高度分散的硅酸1％3％5％10％

[0131] 高岭土88％62％35％-

[0132] 将该活性化合物混合物与这些佐剂充分混合，并将得到的混合物在适合的磨粉机中充分研磨，提供可湿性粉剂，该粉剂可用水稀释以给出任何所需浓度的悬浮液。

[0133] 配制品2包衣的颗粒a) b) c)

[0134] 活性化合物混合物0.1％5％15％

[0135] 高度分散的硅酸0.9％2％2％

[0136] 无机载体(直径0.1-1mm)例如$CaCO_3$或$SiO_2$99.0％93％83％

[0137] 将该活性化合物混合物溶解在亚甲基氯中并通过喷雾施加至该载体，并且然后将该溶剂在真空下蒸出。

[0138] 配制品3包衣的颗粒a) b) c)

[0139] 活性化合物混合物0.1％5％15％

[0140] 聚乙二醇MW 2001.0％2％3％

[0141] 高度分散的硅酸0.9％1％2％

[0142] 无机载体(直径0.1-1mm)例如$CaCO_3$或$SiO_2$98.0％92％80％

[0143] 在一个混合器中，将精细研磨的活性化合物混合物均匀施加至被聚乙二醇弄湿的载体。以此方式获得无尘的包衣的颗粒。

[0144] 配制品4挤压颗粒a) b) c) d)

[0145] 活性化合物混合物0.1%3%5%15%

[0146] 木质素磺酸钠1.5%2%3%4%

[0147] 羧甲基纤维素1.4%2%2%2%

[0148] 高岭土97.0%93%90%79%

[0149] 将该活性化合物混合物进行混合，并用这些佐剂研磨，并将该混合物用水弄湿。挤压该混合物，并且然后在空气流中干燥。

[0150] 配制品5尘剂a) b) c)

[0151] 活性化合物混合物0.1%1%5%

[0152] 滑石39.9%49%35%

[0153] 高岭土60.0%50%60%

[0154] 通过将该混合活性化合物混合物与这些载体进行混合来获得即用型尘剂，并在适合的磨粉机中碾磨该混合物。

[0155] 配制品6悬浮液浓缩物a) b) c) d)

[0156] 活性化合物混合物3%10%25%50%

[0157] 乙二醇5%5%5%5%

[0158] 壬基苯酚聚乙二醇醚(15mol EO)-1%2%-

[0159] 木质素磺酸钠3%3%4%5%

[0160] 羧甲基纤维素1%1%1%1%

[0161] 37%水性甲醛溶液0.2%0.2%0.2%0.2%

[0162] 硅油乳液0.8%0.8%0.8%0.8%

[0163] 水87%79%62%38%

[0164] 将精细研磨的活性化合物混合物与佐剂充分地混合，从而提供一种悬浮液浓缩物，可以通过用水稀释从该悬浮液浓缩物获得任何所希望的浓度的悬浮液。

[0165] 通常更实用的是单独配制该多晶型物和该除草剂，并且然后在本申请设备中在施用前不久以希望的混合比例将它们集合为一种在水中的‘桶混制剂’。

[0166] 本发明的组合物和配制品也可以与其他的活性成分，例如，其他除草剂、和/或杀昆虫剂、和/或杀螨剂、和/或杀线虫剂、和/或杀软体动物剂、和/或杀真菌剂、和/或植物生长调节剂组合使用。这些混合物、以及这些混合物的用以控制杂草和/或不希望的植物的生长的用途又形成了本发明的另一些方面。

[0167] 其中，本发明的一种多晶型物(具体地是形式2多晶型物)与至少一种除草剂组合，以下除草剂是特别优选的：乙草胺、三氟羧草醚、三氟羧草醚-钠、苯草醚、丙烯醛、拉草、禾草灭、烯丙醇、莠灭净、氨唑草酮、酰嘧磺隆、环丙嘧啶酸、氯氨吡啶酸、杀草强、氨基磺酸铵、莎稗磷、磺草灵、莠去津、艾维激素(aviglycine)、唑啶草酮、四唑嘧磺隆、BCPC、氟丁酰草胺、草除灵、苯酸草酮(bencarbazone)、氟草胺、呋草黄、苄嘧磺隆、苄嘧磺隆-甲基、地散磷、灭草松、双苯嘧草酮、双环磺草酮、吡草酮、二环吡草酮(bicyclopyrone)、甲羧除草醚、双丙氨膦、双草醚、双草醚-钠、硼砂、除草定、溴丁酰草胺、溴酚肟(bromophenoxim)、溴苯腈、丁

草胺、氟丙嘧草酯、抑草磷、仲丁灵、丁苯草酮、丁草敌、二甲基胂酸、氯酸钙、唑草胺、卡草胺、唑草酮(carfentrazone)、唑酮草酯-乙基、CDEA、CEPC、整形醇、整形醇-甲基、氯草敏、氯嘧磺隆(chlorimuron)、氯嘧磺隆-乙基、氯醋酸、绿麦隆、氯苯胺灵、氯磺隆、敌草索(chlorthal)、敌草索-二甲基、吲哚酮草酯(cinidon-ethyl)、环庚草醚、醚磺隆、咯草隆、烯草酮、炔草酯(clodinafop)、炔草酯-炔丙基(clodinafop-propargyl)、广灭灵、氯甲酰草胺、克草立特、氯酯磺草胺(cloransulam)、氯酯磺草胺-甲基(cloransulam-methyl)、CMA、4-CPB、CPMF、4-CPP、CPPC、甲酚、苄草隆、单氰胺(cyanamide)、氰草津(cyanazine)、草灭特、环丙嘧磺隆(cyclosulfamuron)、草噻喃、氰氟草酯(cyhalofop)、氰氟草酯-丁基(cyhalofop-butyl)、2,4-D、3,4-DA、杀草隆、茅草枯、棉隆(dazomet)、2,4-DB、3,4-DB、2,4-DEB、甜菜安、敌草净、麦草畏、敌草腈、邻二氯苯、对二氯苯、滴丙酸、滴丙酸-P、禾草灵、禾草灵-甲基、双氯磺草安、野燕枯、野燕枯甲硫酸盐、吡氟草胺、氟吡草腙、噁唑隆、哌草丹、二甲草胺、异戊乙净、二甲吩草胺、二甲吩草胺-P、噻节因、二甲基次胂酸、氨氟灵、特乐酚、草乃敌、异丙净(dipropetryn)、敌草快、敌草快二溴化物、氟硫草定、敌草隆、DNOC、3,4-DP、DSMA、EBEP、茵多酸、EPTC、戊草丹、乙丁烯氟灵、胺苯磺隆、胺苯磺隆-甲基、乙烯利、乙氧呋草黄、氯氟草醚、乙氧嘧磺隆、乙氧苯草胺、噁唑禾草灵(fenoxaprop)、精噁唑禾草灵(fenoxaprop-P)、噁唑禾草灵-乙基(fenoxaprop-ethyl)、精噁唑禾草灵-乙基(fenoxaprop-P-ethyl)、异噁苯砜(fenoxasulfone)、四唑酰草胺、硫酸亚铁、麦草伏-M、啶嘧磺隆、双氟磺草胺、吡氟禾草灵(fluazifop)、吡氟禾草灵-丁基、吡氟禾草灵-P、精吡氟禾草灵(fluazifop-p-butyl)、异丙吡草酯(fluazolate)、氟酮磺隆、氟酮磺隆-钠、氟吡磺隆、氟消草、氟噻草胺、氟哒嗪(flufenpyr)、氟哒嗪-乙基、氟节胺(flumetralin)、唑嘧磺草胺、氟烯草酸(flumiclorac)、氟烯草酸-戊基、灭炔氟草胺、炔草胺(flumipropin)、伏草隆、乙羧氟草醚(fluoroglycofen)、乙羧氟草醚-乙基(fluoroglycofen-ethyl)、氟普(fluoxaprop)、氟胺草唑(flupoxam)、丙嘧草酯(flupropacil)、氟丙酸(flupropanate)、氟啶嘧磺隆、氟啶嘧磺隆-甲基-钠、抑草丁、氟啶草酮(fluridone)、氟咯草酮、氟草烟、呋草酮、嗪草酸、嗪草酸-甲基、氟磺胺草醚、甲酰胺磺隆、调节膦、草丁膦、草铵膦、草甘膦、氯吡嘧磺隆、氯吡嘧磺隆-甲基、吡氟氯禾灵、吡氟氯禾灵-P、HC-252、环嗪酮、咪草酸、咪草酸-甲基、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、灭草烟、灭草喹、咪草烟、唑吡嘧磺隆、茚草酮、三嗪茚草胺(indaziflam)、碘甲烷、碘甲磺隆、碘甲磺隆-甲基-钠、碘苯腈、艾分卡巴腙(ipfencarbazone)、异丙隆、异噁隆、异噁草胺、异噁氯草酮、异噁唑草酮、异噁草醚(isoxapyrifop)、特胺灵、乳氟禾草灵、环草定、利谷隆、MAA、MAMA、MCPA、MCPA-硫代乙基、MCPB、氯苯氧丙酸(mecoprop)、氯苯氧丙酸-P、苯噻草胺、氟磺酰草胺、二磺隆(mesosulfuron)、二磺隆-甲基、硝草酮、威百亩、噁唑酰草胺、苯嗪草酮、吡唑草胺、双醚氯吡嘧磺隆(metazosulfuron)、甲苯噻隆、灭草唑(methazole)、甲基胂酸、甲基杀草隆、异硫氰酸甲酯、甲氧苯草隆、溴谷隆(metobromuron)、异丙甲草胺、S-异丙甲草胺、磺草唑胺、甲氧隆、嗪草酮、甲磺隆(metsulfuron)、甲磺隆-甲基(metsulfuron-methyl)、MK-616、禾草特、绿谷隆、单嘧磺隆(monosulfuron)、单嘧磺隆酯(monosulfuron-ester)、MSMA、萘丙胺、敌草胺、萘草胺、NDA-402989、草不隆、烟嘧磺隆、氟氯草胺(nipyraclofen)、n-甲基草甘膦、壬酸、氟草敏、油酸(脂肪酸类)、坪草丹、嘧苯胺磺隆、氨磺乐灵、丙炔噁草酮、噁草酮、环氧嘧磺隆、氯噁嗪草、乙氧氟草醚、百草枯、百草枯二盐酸盐、克草敌、二甲戊乐灵、五氟磺草

胺、五氯苯酚、甲氯酰草胺、环戊噁草酮、烯草胺、石油油料类、甜菜宁、甜菜宁-乙基、毒莠定、氟吡酰草胺、唑啉草酯、哌草磷、亚砷酸钾、叠氮化钾、丙草胺、氟嘧磺隆、氟嘧磺隆-甲基、氨氟乐灵、氟唑草胺、环苯草酮、调环酸钙(prohexadione-calcium)、扑灭通、扑草净、毒草胺、敌稗、喔草酯、扑灭津、苯胺灵、异丙草胺、丙苯磺隆、丙苯磺隆-钠、炔苯酰草胺、苄草丹、氟磺隆、双唑草腈、吡草醚、吡草醚-乙基、磺酰草吡唑(pyrasulfotole)、吡唑特、吡嘧磺隆、吡嘧磺隆-乙基、苄草唑、嘧啶肟草醚、稗草丹、氯苯咕醇(pyridafol)、哒草特、环酯草醚、嘧草醚、嘧草醚-甲基、吡丙醚(pyrimisulfan)、嘧草硫醚、嘧硫草醚-钠、派罗克杀草砜(pyroxasulfone)、嘧吡草胺(pyroxulam)、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、灭藻醌、喹禾灵(quizalofop)、精喹禾灵、喹禾灵-乙基(quizalofop-ethyl)、精喹禾灵-乙基(quizalofop-P-ethyl)、玉嘧磺隆、苯嘧磺草胺、稀禾定、环草隆、西玛津、西草净、SMA、亚砷酸钠、叠氮化钠、氯化钠、磺草酮、甲磺草胺、嘧磺隆、嘧磺隆-甲基、草硫膦、磺酰磺隆、硫酸、焦油类、2,3,6-TBA、TCA、TCA-钠、牧草胺(tebutam)、丁噻隆、双环磺草酮、环磺酮(Tembotrione)、得杀草、特草定、特丁通、特丁津、去草净、甲氧噻草胺、噻氟隆(thiazafluron)、噻草啶、噻吩磺隆、二噻酮磺隆(thiencarbazone)、噻吩磺隆-甲基、杀草丹、仲草丹、苯吡唑草酮、三甲苯草酮、氟酮磺草胺(triafamone)、野麦畏、醚苯磺隆、三嗪氟草胺、苯磺隆(tribenuron)、苯磺隆-甲基、杀草畏、绿草定、草达津、三氟啶磺隆、三氟啶磺隆-钠、氟乐灵、氟胺磺隆、氟胺磺隆-甲基、三氟苯氧丙酸(trifop)、三氟苯氧丙酸-甲基(trifop-methyl)、三羟基三嗪、抗倒酯(trinexapac-ethyl)、三氟甲磺隆、[3-[2-氯-4-氟-5-(1-甲基-6-三氟甲基-2,4-二氧代-1,2,3,4-四氢嘧啶-3-基)苯氧基]-2-吡啶基氧基]乙酸乙酯(CAS RN 353292-31-6)、4-氨基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)-2-吡啶羧酸(CAS RN 943832-60-8)以及4-羟基-3-[[2-(3-甲氧基丙基)-6-(二氟甲基)-3-吡啶基]羰基]-二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮。

[0168] 特别优选的组合是形式2的多晶型物与以下各项的组合:莠灭净、莠去津、二环吡喃酮、醚磺隆、炔草酯、异噁草酮、麦草畏、二甲草胺、敌草快、精吡氟禾草灵、氟磺胺草醚、草甘膦、硝草酮、禾草敌、敌草胺、S-异丙甲草胺、烟嘧磺隆、百草枯、唑啉草酯、丙草胺、氟嘧磺隆、扑草净、苄草丹、氟磺隆、哒草特、环酯草醚、三甲苯草酮、醚苯磺隆和三氟啶磺隆钠。

[0169] 尽管包括本发明的多晶型物和另一种除草剂的组合物明确地在上文进行披露,本领域的普通技术人员将理解本发明扩展到三元,以及另外的包括上述二元混合物的多种组合。

[0170] 为避免疑问,虽然没有明确在上面陈述,这些混合配伍物还可以处于任意适当的农用化学上可接受的酯或盐的形式,正如例如在杀有害生物剂手册(The Pesticide Manual)(第13版,英国农作物保护委员会,2003年)中提到的。

[0171] 现在通过举例和以下图更详细地说明本发明的不同方面和实施例,其中:

[0172] 图1显示称作形式1、形式2和形式3的N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺的多晶型物的粉末X射线衍射图,其中形式2和3的衍射轨迹是从单晶结构预测的那些,并且形式1的衍射轨迹是通过粉末X射线衍射分析获得的。

[0173] 图2显示(a)形式2、(b)形式3以及(c)在2天之后分析的50℃浆体的粉末X射线衍射图。

[0174] 图3显示(a)形式1、(b)形式2、(c)形式3和(d)在2天之后分析的50℃浆体(e)在2两天后分析的60℃浆体的粉末X射线衍射图。

[0175] 图4显示(a)形式2、(b)在8天之后分析的60℃浆体以及(c)在8天之后分析的50℃浆体的粉末X射线衍射图。

[0176] 图5显示(a)形式2、(b)形式3、(c)在8天之后分析的60℃浆体以及(d)在8天之后分析的50℃浆体的粉末X射线衍射图。

[0177] 实例

[0178] 1.多晶型物的制备

[0179] 具有化学式(I)的化合物是如在US 5,215,570中所述制备。

[0180] 1a多晶型物形式1的制备

[0181] 将如在US 5,215,5070中所述制备的具有化学式(I)的化合物吸收于冰水中，并分离掉沉淀的产物，并且干燥，产生多晶型物形式1。

[0182] 1b.多晶型物形式2的制备

[0183] 将55ml丙酮添加到4.6g多晶型物形式1中，并加热至回流(56℃)。添加3ml水以形成一种淡黄色溶液，允许该溶液缓慢冷却。通过过滤分离所得到的晶体，并干燥。DSC分析确认具有215℃的熔点的多晶型物形式2的存在。

[0184] 1c.形式1至形式2的接种(Seeded)浆体转化

[0185] 将300g多晶型物形式1与1500g 30％水/丙酮进行搅拌，并加热至60℃。将该浆体用3g多晶型物形式2接种。通过DSC监测形式1至形式2的转化。-在1小时之后，通过DSC未检测到形式1。在减压下，在60℃通过过滤收集这些晶体，将其在过滤器上吸干，并且然后在真空烘箱中在40℃干燥至恒重。该烘箱干燥进行了4小时，并产生具有97％纯度的200g多晶型物形式2(如通过DSC评估的)。

[0186] 1d.针对单晶分析，制备多晶型物形式2的晶体

[0187] 将0.5g多晶型物形式2和2g 50％乙酸乙酯/乙腈进行混合。将所得到的溶液放置120天。在这段时间中，溶剂水平下降并且晶体变得可见。将盖从该小瓶去除，并在收集这些晶体并进行分析之前允许剩下的溶剂蒸发。

[0188] 1e.多晶型物形式3的制备

[0189] 在45℃，将0.2g多晶型物形式1溶解于15至20ml丙酮中。添加水，以给出具有25％水的水/丙酮组合物。在45℃，将所得到的沉淀物进行搅拌。在30分钟之后取出的样品显示存在多晶型物形式1。在5、7和20天之后取出的样品显示存在多晶型物形式3。

[0190] 2.多晶型物的分析

[0191] 通过以上详述的方法进行的制备之后，通过粉末X射线衍射和/或单晶X射线衍射和/或差示扫描热量法(DSC)使这些样品经受分析。

[0192] 使用布雷克(Briker)D8粉末衍射仪进行固体材料的粉末X射线衍射分析。将样品安装在有机玻璃(Perspex)样品支架中，并使样品变平。使该样品支架旋转，并从4°至34°2-θ以25至30分钟的扫描时间(取决于图像强度)收集X射线。

[0193] 在牛津Xcalibar PX超衍射仪上使用Cu Kα辐射(($\lambda = 1.54056$ Å)用石墨单色器收集单晶强度数据。将该晶体在室温下安装在NVH油中以用于数据收集。使用CRYSTALS(晶体)软件包解决数据。

[0194] 使用梅特勒托利多(Mettler Toledo)DSC 820pr DSC进行DSC1。使用5mg左右的样品装载并将其在DSC820上以10℃/分钟的速率从25℃加热至250℃或在DSC1上以10℃/分钟

的速率从40℃加热至250℃。穿通该DSC坩埚的盖以允许在加热该样品过程中形成的任意气体漏出。

[0195] 3.多晶型物的稳定性

[0196] 在50℃和60℃,将各自大约0.1g的形式1、形式2和形式3添加到10ml乙醇中直至溶液中出现固体(一种浆体)。随着搅拌维持该温度并在2和8天之后检查晶形。

[0197] 在50℃和60℃,在2天之后,如在图1中所看到的仍然存在形式2和形式3。没有形式1的证据。

[0198] 进一步制浆持续总计8天显示在两个温度下均完全转化为形式2,参见图3。

[0199] 尽管已参照优选实施例和其实例描述本发明,但本发明的范围并不仅限于这些描述的实施例。如本领域的普通技术人员应该清楚的,在不背离本发明的精神和范围下可以对上述的发明进行修饰以及改写,本发明的精神和范围是由所附的权利要求书定义和限定的。出于所有目的,所有在此引用的出版物在此均以其整体通过引用而结合,其程度如同特别地和单独地指明每种出版物是通过引用结合。

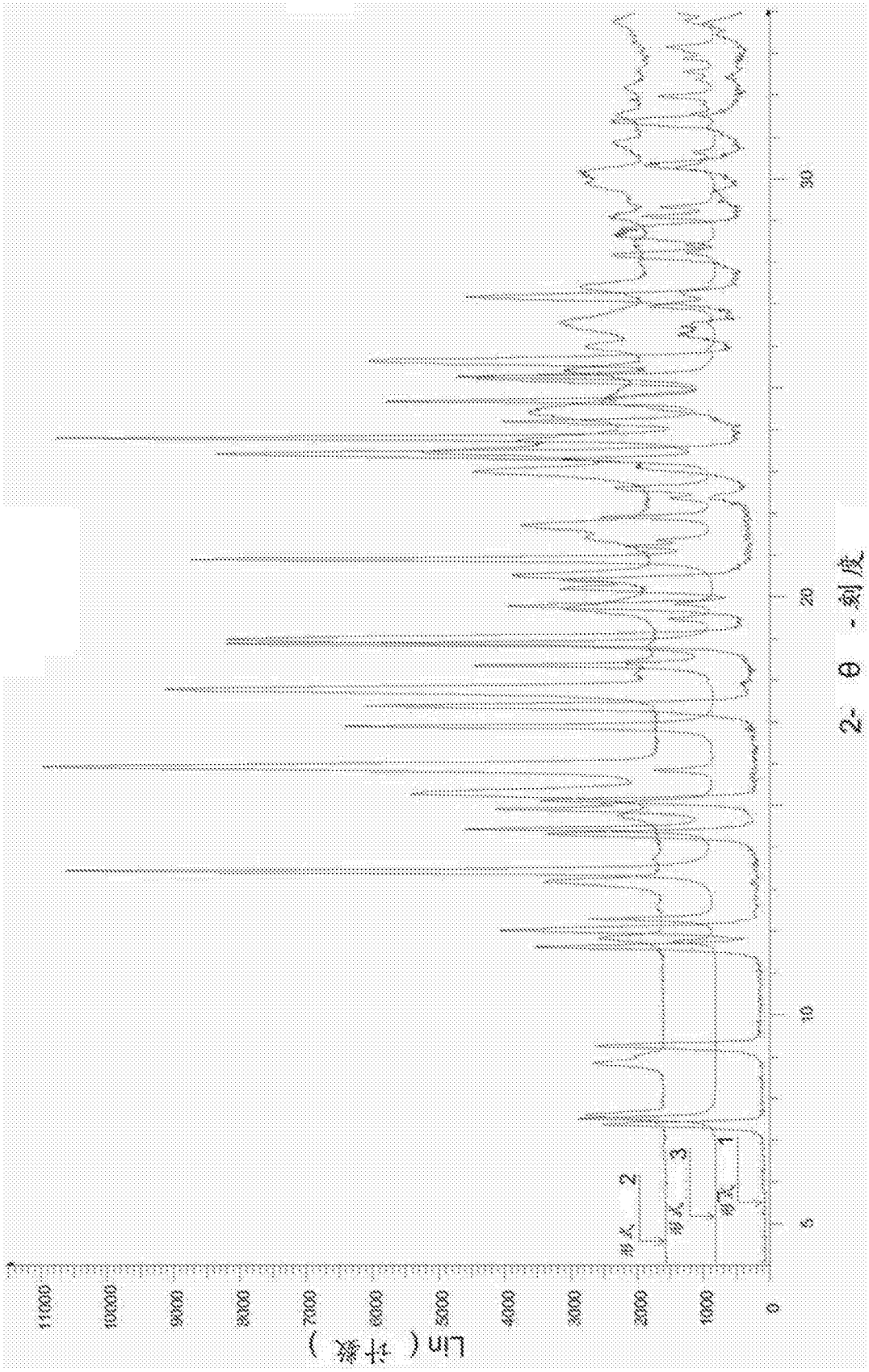

Lin (计数)
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
5
10
20
30
2θ - 刻度
1
2
3

图1

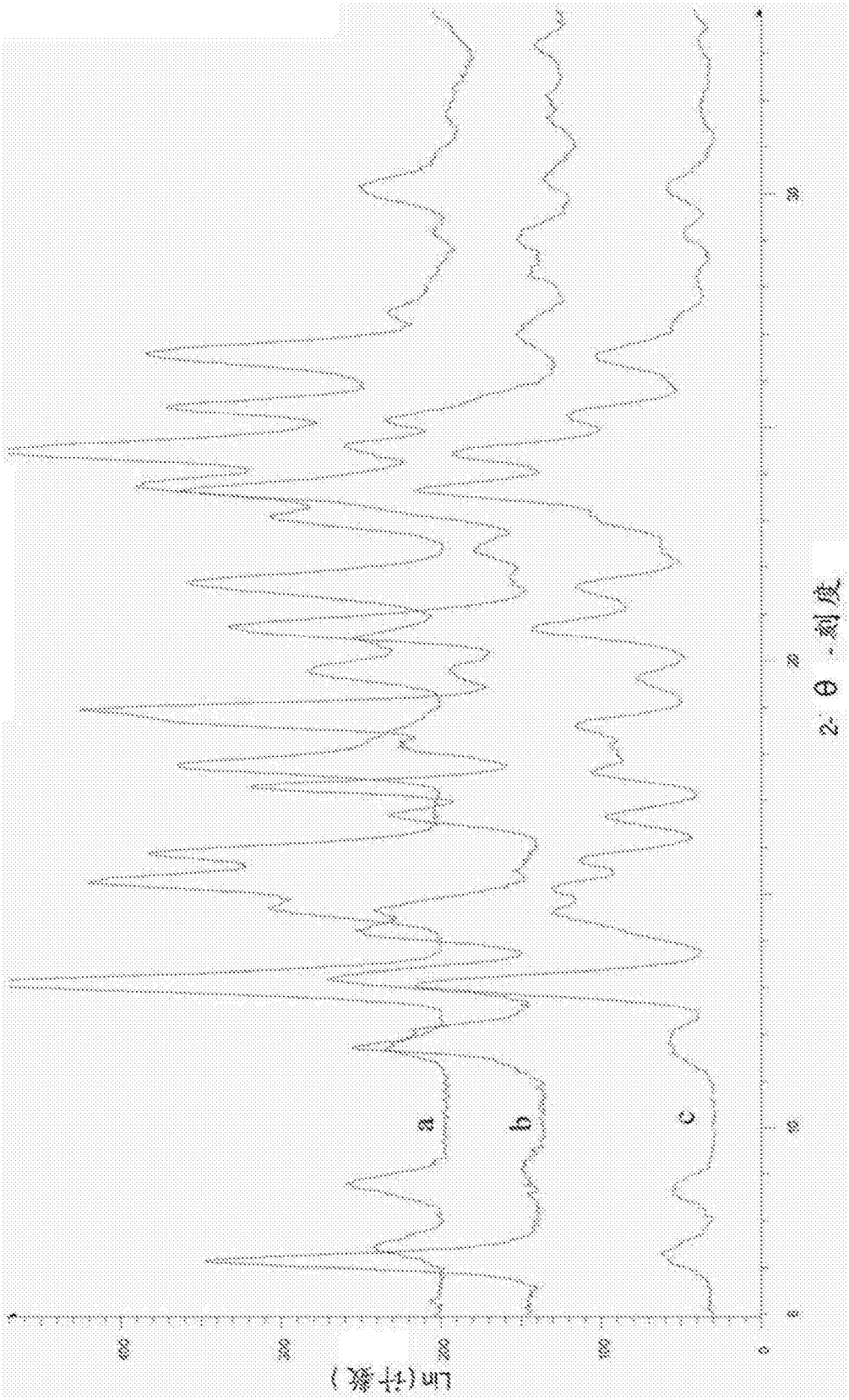


图2

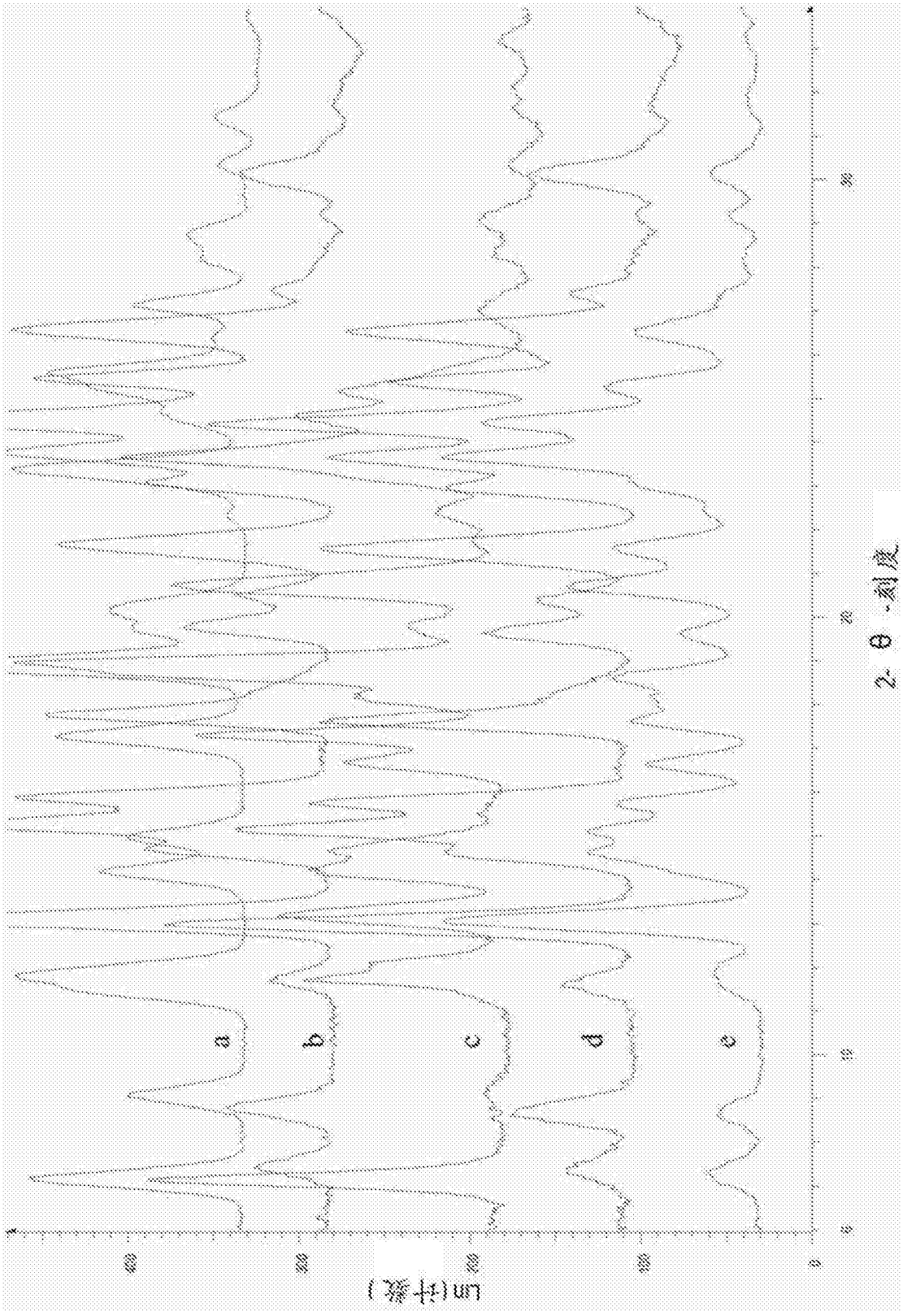


图3

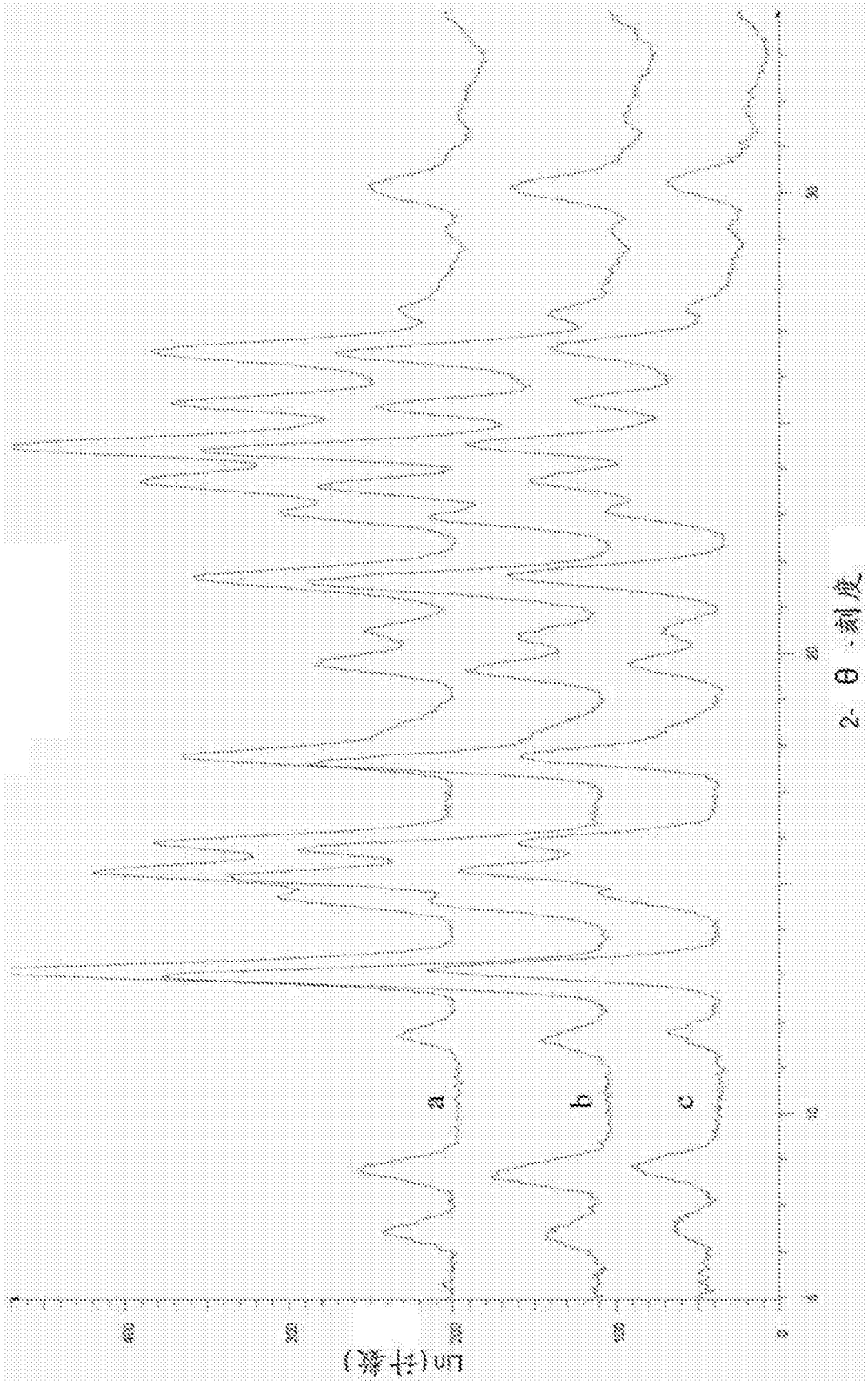


图4

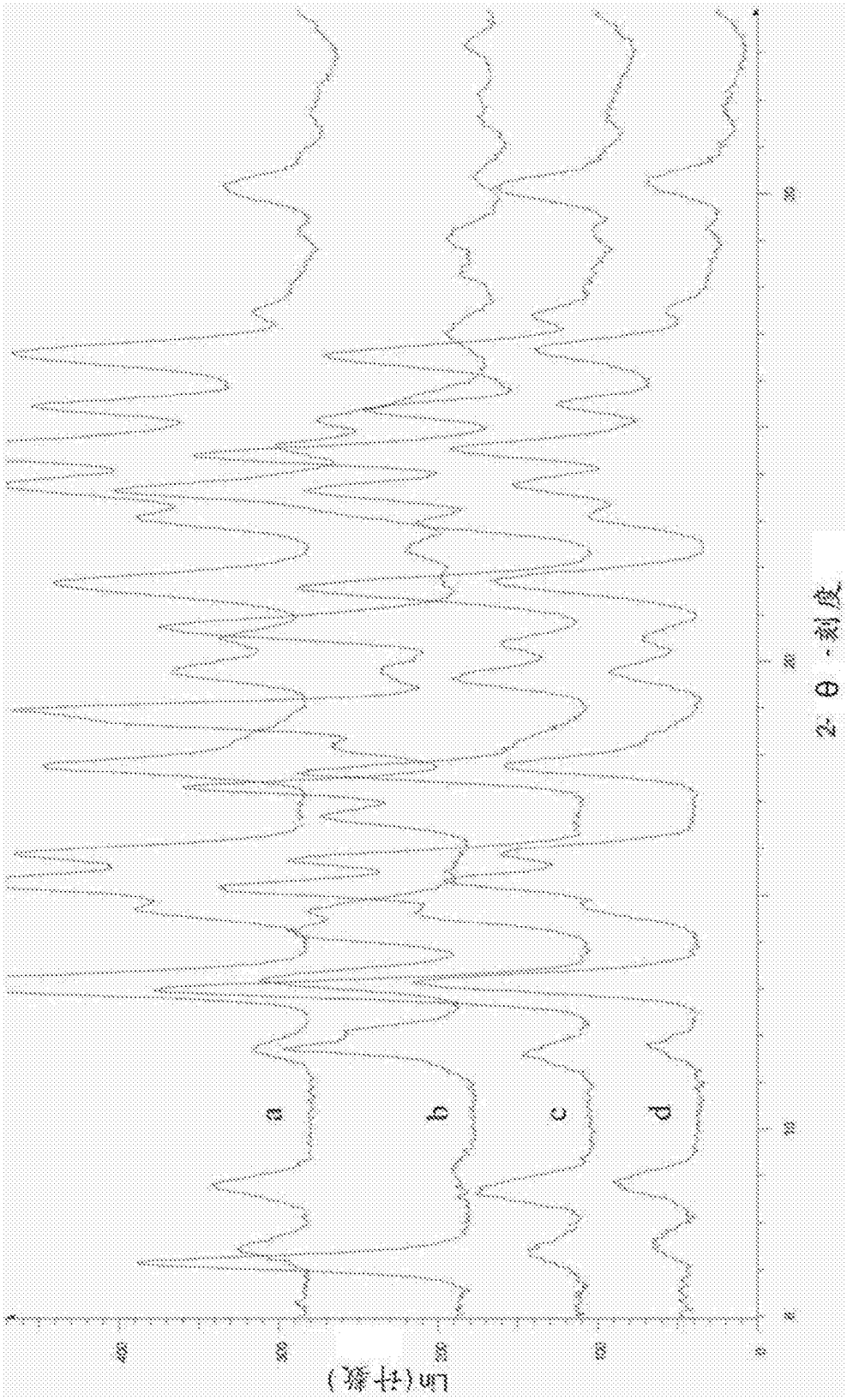


图5