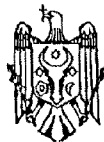




MD/EP 3233810 T2 2019.12.31

## REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) MD/EP 3233810 (13) T2

(51) Int. Cl.:C07D 239/52 (2006.01.01)  
A01N 47/36 (2006.01.01)  
A01P 13/00 (2006.01.01)  
A01P 21/00 (2006.01.01)

## (12) BREVET DE INVENȚIE EUROPEAN VALIDAT

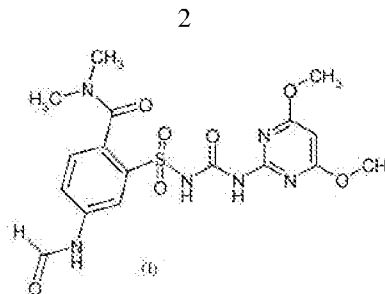
<p>(21) Numărul de depozit: e 2017 0199</p> <p>(22) Data de depozit: 2015.12.10</p> <p>(96) Numărul cererii și data de depozit a cererii de brevet european: 15817115.7, 2015.12.10</p> <p>(97) Numărul de publicare și data publicării de către OEB a cererii de brevet european:3233810, 2019.09.11</p> <p>(31) Numărul cererii prioritare: 14198010</p> <p>(32) Data de depozit a cererii prioritare: 2014.12.15</p> <p>(33) Țara cererii prioritare: EP</p>	<p>(49) Data publicării traducerii fascicului de brevet european validat: BOPI nr. 12/2019, 2019.12.31</p> <p>(80) Data publicării mențiunii eliberării de către OEB: EPB nr. 37/2019, 2019.09.11</p> <p>(82) Data publicării solicitării de validare a brevetului european: BOPI nr. 01/2018, 2018.01.31</p>
<p>(71) Solicitant: Bayer CropScience Aktiengesellschaft, DE</p> <p>(72) Inventatori: ANTONS Stefan, DE; OLENIK Britta, DE; KRUGER Martin, DE</p> <p>(73) Titular: Bayer CropScience Aktiengesellschaft, DE</p> <p>(74) Mandatar autorizat: MARGINE Ion</p>	

## (54) Noi forme de cristal ale sării monosodice de foramsulfuron

## (57) Rezumat:

1

Prezenta invenție se referă la o nouă formă de cristal a sării monosodice de foramsulfuron (formula (1)), la un procedeu pentru obținerea acestei forme de cristal, la utilizarea sa în preparate agrochimice, precum și la anumite compoziții, amestecuri sau preparate agrochimice conținând această formă de cristal. Invenția se referă, de asemenea, la un nou mono-metanol-solvat al sării monosodice de foramsulfuron.



Revendicări: 15

Figuri: 6

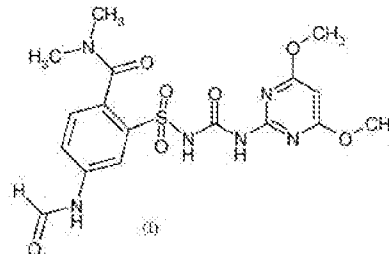
MD/EP 3233810 T2 2019.12.31

**(54) Novel crystal forms of the monosodium salt of foramsulfuron****(57) Abstract:**

1

The present invention relates to a novel crystal form of the monosodium salt of foramsulfuron (formula (I)), a method for producing said crystal form, the use thereof in agrochemical preparations as well as certain compositions, mixtures and/or agrochemical preparations containing said crystal form. The invention also relates to a novel monomethanol solvate of the monosodium salt of foramsulfuron.

2



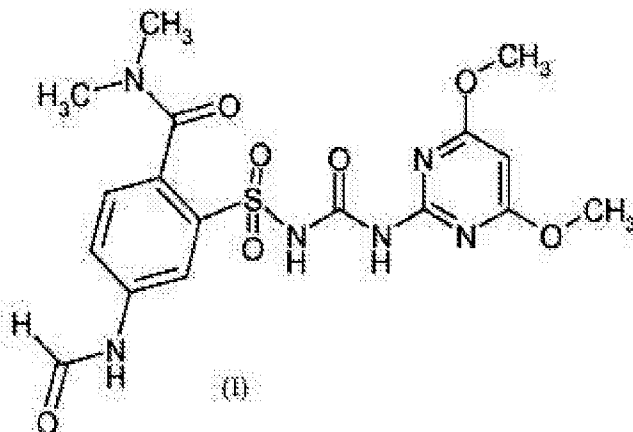
Claims: 15

Fig.: 6

**Descriere:****(Descrierea se publică în redacția solicitantului)**

- 5 Prezenta invenție se referă la o nouă formă de cristal a sării monosodice de foramsulfuron, la un procedeu pentru obținerea acestei forme de cristal, la utilizarea sa în preparate agrochimice, precum și la anumite compoziții, amestecuri sau preparate agrochimice conținând această formă de cristal, precum și la un nou mono-metanol-solvat al sării monosodice de foramsulfuron.

Foramsulfuronul cu următoarea formulă (I) și sarea sa monosodică sunt cunoscute din EP 0 757 679 A1.



- 10 Foramsulfuronul cu formula (I) și anumite săruri ale acestui compus sunt substanțe active erbicide cunoscute, vezi "The Pesticide Manual", ediția a 16-a, The British Crop protection and the Royal Society of Chemistry, 2012.

- 15 Este de asemenea cunoscut faptul că foramsulfuronul cu formula (I) și sărurile sale pot fi utilizate în combinație cu alte substanțe active erbicide și/sau cu agenți de protecție, așa cum este descris, de exemplu, în EP 0 790 771 A1 sau EP 1 104 239 A1.

- 20 Foramsulfuronul are formula empirică  $C_{17}H_{20}N_6O_7S$ , numărul CAS 173159-57-4 și denumirea IUPAC 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-[2-(dimetilcarbamoil)-5-formamidofenil sulfonil]uree, și este denumit în continuare și N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilamino-benzensulfonamidă.

Compusul cu formula (I) și sarea sa monosodică pot fi obținute prin procedeele descrise în EP 0 757 679 A1 și US 6.500.952 B1.

EP 1 902 618 A1 descrie procedee pentru obținerea sărurilor sulfonamidice.

- 25 Până acum a fost cunoscută doar o formă de cristal a sării monosodice de foramsulfuron, denumită în continuare forma de cristal A. Această formă de cristal A corespunde unui semi-metanol-solvat.

Rețeaua cristalină a unui solid poate fi compusă, de asemenea, din mai multe componente chimice. Când una dintre ele este un lichid (de exemplu, un solvent), vorbim atunci despre solvați.

- 30 Apariția ingredientelor active în diferite modificări cristaline (polimorfism) are o importanță deosebită atât pentru pregătirea proceselor de producție, cât și pentru elaborarea de formulări (preparate agrochimice). Astfel, diferitele modificări cristaline ale unui compus chimic diferă, pe lângă aspect (fizic cristalin) și duritate, prin numeroase alte proprietăți fizico-chimice. Diferențele de stabilitate, filtrabilitate, solubilitate, higroscopicitate, punct de topire, densitate a solidului și abilitatea de curgere pot exercita o influență puternică asupra calității și eficacității agenților de tratare a plantelor. Nu a fost posibilă până acum anticiparea apariției și a numărului modificărilor cristaline, inclusiv a proprietăților fizico-chimice. Mai presus de toate, nu poate fi anticipată stabilitatea termodinamică și comportamentul diferit după administrare în organisme vii. Observațiile de mai sus despre polimorfism se aplică în mod analog pseudopolimorfismului.

- 40 Forma de cristal A cunoscută are unele proprietăți dezavantajoase, care sunt descrise pe scurt mai jos.

- 45 Forma de cristal A poate afecta negativ stabilitatea sau durata de valabilitate a compozițiilor (de exemplu, a formulărilor agrochimice) care conțin forma de cristal A. Acesta poate fi cazul, pentru că de exemplu stabilitatea chimică a formei de cristal A în anumite compoziții este insuficientă și/sau alți constituenți (cum ar fi alte substanțe active) din aceste compoziții sunt afectați negativ în stabilitatea lor chimică prin forma de cristal A, iar conținutul lor

in compoziție scade în timp. De asemenea, se poate intampla ca o compoziție (de exemplu, formulare agrochimică) care conține forma de cristal A să nu fie stabilă pe o perioadă mai lungă (de păstrare) și proprietățile fizice ale compoziției să se schimbe, de exemplu vâscozitatea sau fluiditatea compoziției să se schimbe în mod nedorit.

5 Mai mult, se știe că erbicidele sulfoniluree în prezența anumitor excipienți, cum ar fi diluanții alcoolici, aici în special metanolul, suferă reacții de degradare chimică, ceea ce duce, în cazul perioadelor mai lungi de depozitare, la scăderea conținutului de ingredient activ al erbicidelor sulfoniluree, lucru care nu este de dorit. Această degradare chimică are loc și în  
10 compoziții (cum ar fi amestecuri sau formulări) care conțin foramsulfuron și sărurile sale în combinație cu alte erbicide sulfoniluree sau sărurile acestora, de exemplu în compozițiile descrise în EP 1 104 239 A1. Acest lucru este valabil în special pentru erbicidele sulfoniluree mai degradabile/hidrolizabile din punct de vedere chimic, cum ar fi iodossulfuron, iodossulfuron-metil și sărurile lor respective, cum ar fi iodossulfuron-sodiu sau iodossulfuron-metil-sodiu.

15 Mai mult, în unele cazuri, manipularea tehnică a formei cunoscute de cristal A este dificilă. Astfel, această formă de cristal A conform procesului de fabricație descris în EP 0 757 679 A1 apare sub formă de agregate floculare și foarte slab filtrabile.

Prin urmare, invenția se bazează pe obiectivul de a remedia unul, mai multe sau toate dezavantajele menționate mai sus în legătură cu forma cunoscută de cristal A sau de a îmbunătăți proprietățile dezavantațoase menționate mai sus în legătură cu forma cunoscută de cristal A.

20 Acest obiectiv este realizat printr-o nouă formă de cristal a sării monosodice a compusului cu formula (I) având formula empirică  $C_{17}H_{19}N_6O_7SNa$ , denumită în continuare forma de cristal B.

25 Prin urmare, în primul rând, invenția se referă la sarea monosodică de foramsulfuron sub formă cristalină (formă de cristal B), caracterizată prin aceea că difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări folosind radiația Cu K $\alpha$  la 25°C are cel puțin 3 din următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

valori 2 $\Theta$ (2 teta) in °
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

30 Această formă de cristal B conform invenției este caracterizată prin aceea că are o difractogramă pe pulbere cu raze X cu straturile de reflexie 2 $\Theta$  (2 teta) indicate în tabelul 1. Difractograma pe pulbere cu raze X a formei de cristal B este redată și în figura 2. Cele mai intense și mai caracteristice semnale 2 $\Theta$  (2 teta) ale difractogramei pe pulbere cu raze X a formei de cristal B sunt la 6,2, 6,4, 14,4, 14,6, 14,7, 18,4, 19,2, 20,1, 23,2, și 24,7° (fiecare  $\pm$  0,2°).

35 De preferință, forma de cristal B conform invenției este caracterizată prin aceea că difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări folosind radiația Cu K $\alpha$  la 25°C prezintă cel puțin 4, de preferință cel puțin 5, preferabil cel puțin 6, mai preferabil cel puțin 7, deosebit de preferabil cel puțin 8 și, în particular preferabil, toate dintre semnalele cele mai intense 2 $\Theta$  (2 teta) indicate mai sus.

40 Forma de cristal B conform invenției este caracterizată de preferință prin aceea că difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări atunci când se utilizează radiația Cu K $\alpha$  la 25°C prezintă suplimentar cel puțin două, patru, șase, opt, zece, douăsprezece sau mai multe, de preferință cel puțin 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 sau mai multe, de preferință toate dintre următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

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

Forma de cristal B conform invenției, spre deosebire de forma de cristal C descrisă mai jos, nu este higroscopică și are stabilități îmbunătățite în formulări (preparate agrochimice).

- 5 Forma de cristal B conform invenției este mai potrivită pentru prepararea formulărilor stabile (la stocare) și este mai compatibilă cu alte erbicide sulfoniluree și sărurile acestora, în particular cu iodofuronul și sărurile sale, deoarece erbicidele sulfoniluree (în particular iodofuronul) și sărurile acestora au o stabilitate nesatisfăcătoare, în particular o stabilitate chimică nesatisfăcătoare, în amestec cu forma de cristal A.

- 10 Toate datele de difractometrie pe pulbere cu raze X date aici se bazează pe următorii parametri de măsurare:

Axă de scanare	Gonio
Mod de scanare	Transmisie
Poziția Start [ $^{\circ}2\theta$ ]	2.0066
Poziția Finală [ $^{\circ}2\theta$ ]	37.9906
Material de anod	Cu
Lungime de undă K-Alpha 1 [Å]	1.54060
Lungime de undă K-Alpha 2 [Å]	1.54443
Lungime de undă K-Beta [Å]	1.39225
Raport K-A2/K-A1	0,50000
Generator	40 mA, 40 kV
Monocromator de fascicul incident	Oglindă x-ray de focalizare
Centrifugare	da
Indice valoare $2\theta$ (2 Teta)	$\pm 0,2^{\circ}$

- 15 Mai mult, în contextul prezentei invenții, s-a găsit forma cristalină desemnată mai jos ca forma de cristal C. Este vorba aici despre mono-metanol-solvatul sării monosodice a compusului cu formula (I). Forma de cristal C poate fi obținută, de exemplu, când forma de cristal A este păstrată cu metanol pentru o perioadă mai lungă de timp; În acest caz, forma de cristal A este transformată în forma de cristal C. Forma de cristal C va fi descrisă în detaliu mai jos.

- 20 Formele de cristal A, B și C se disting prin diferite difractograme pe pulbere cu raze X. În Tabelul 1 următor, sunt prezentate cele mai intense straturi de reflexie caracteristice  $2\theta$  (2 teta), iar Tabelul 3 de mai jos arată toate straturile de reflexie  $2\theta$  (2 teta).

Tabelul 1: StratURI de reflexie caracteristice - difractometria cu raze X a formelor de cristal A, B și C (definite ca mai sus)

Maxim de varf [2 teta], indicat in °		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
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	

- 5 Dacă straturile de reflexie  $2\Theta$  (2 teta), indicate in prezentul text, ale difractogramelor pe pulbere cu raze X pentru o formă cristalină dată au aici de două ori aceeași valoare (cum ar fi maximul de varf  $2\Theta$  la  $23,3^\circ$  în cazul formei de cristal A), este vorba astfel despre două vârfuri culcate aproape unul de celălalt. Rotunjind valoarea măsurată a maximului respectiv la o zecimală, pot rezulta două vârfuri cu aceeași valoare, însă în difractograma pe pulbere cu raze X este vorba de fapt despre două vârfuri.
- 10 Difractograma pe pulbere cu raze X a formei de cristal A este prezentată în figura 1.  
Difractograma pe pulbere cu raze X a formei de cristal B este prezentată în figura 2.  
Difractograma pe pulbere cu raze X a formei de cristal C este prezentată în figura 3.  
Sarea monosodică de foramsulfuron conform invenției, sub formă cristalină, este caracterizată deosebit de preferat prin aceea că difractograma pe pulbere cu raze X atunci când se
- 15 utilizează radiație Cu K $\alpha$  la  $25^\circ\text{C}$  corespunde substanțial cu spectrul redat în figura 2.  
Formele de cristal A, B și C sunt caracterizate prin diferite spectre Raman. În tabelul 2 următor sunt prezentate benzile caracteristice, cele mai intense.
- 20 Toate datele de spectroscopie Raman date in textul de față se referă la următorii parametri de măsurare, caz in care pozițiile maximelor de bandă ale numărului de undă (în engleză: Wavenumber) sunt indicate fiecare în  $\text{cm}^{-1}$ :

Aparat	Bruker Raman RFS 100/S
număr de scanare	64
Rezoluție	2 - 4 $\text{cm}^{-1}$
Putere Laser	50 mW
Lungime de undă Laser	1064 nm

- 25 Forma de cristal B conform invenției este caracterizată de preferință prin aceea că spectrul său Raman are cel puțin următoarele benzi:

Maxim de bandă [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2959
2915
1686
1587
1526
694

Maxim de bandă [ $\text{cm}^{-1}$ ]
345
133

Spectrul Raman al formei de cristal B conform invenției are de preferință cel puțin zece dintre benzile date în tabelul 4 de mai jos, de preferință 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 sau mai multe, de preferință toate benzile date în tabelul 4 de mai jos.

5

Tabelul 2: Benzi caracteristice ale spectrelor Raman ale formelor de cristal A, B și C (așa cum s-a definit mai sus)

Maxim de bandă [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
2941	2959	3090
1700	2915	2943
1320	1686	2919
1250	1587	1593
990	1526	1576
697	694	691
362	345	156
103	133	122

Spectrul Raman al formei de cristal A este prezentat în figura 4.

10

Spectrul Raman al formei de cristal B este prezentat în figura 5.

Spectrul Raman al formei de cristal C este prezentat în figura 6. De preferință, spectrul Raman al formei de cristal B conform invenției corespunde substanțial spectrului redat în figura 5.

Tabelul 3: Difractometria cu raze X a formelor de cristal A, B și C (așa cum s-a definit mai sus)

Maxim de varf [2 teta]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
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
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

# MD/EP 3233810 T2 2019.12.31

Maxim de varf [2 teta]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
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

Maxim de varf [2 teta]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
	34,8	
	35,6	
	35,9	
	36,2	
	36,4	
	36,9	
	37,4	

Tabelul 4: Benzi de spectroscopie Raman pentru formele de cristal A, B și C (așa cum s-a definit mai sus)

Maxim de bandă [cm <sup>-1</sup> ]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
3114	3338	3302
3097	3100	3090
3072	3061	3030
3032	3035	3016
2941	3018	2999
2890	2959	2943
2878	2915	2919
2842	2865	2870
2798	2810	2839
1700	1686	2812
1691	1654	1693
1653	1628	1628
1639	1604	1617
1604	1587	1607
1537	1526	1593
1513	1478	1576
1449	1451	1533
1404	1421	1517
1382	1393	1480
1320	1372	1449
1267	1304	1415
1250	1262	1404
1218	1244	1384
1196	1216	1372
1160	1206	1303
1150	1175	1261
1120	1142	1243
1101	1112	1215

# MD/EP 3233810 T2 2019.12.31

Maxim de bandă [cm <sup>-1</sup> ]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
1053	1092	1207
1004	1064	1168
990	1048	1148
936	1031	1137
926	1022	1111
896	1002	1092
760	983	1074
744	938	1048
697	925	1031
684	910	1015
642	904	1002
598	882	984
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

Maxim de bandă [cm <sup>-1</sup> ]		
Forma de cristal A	Forma de cristal B	Forma de cristal C
	98	122
	84	82

5 Intr-un alt aspect, prezenta invenție se referă la o compoziție care cuprinde forma de cristal B inventivă într-o cantitate totală de cel puțin 5% în greutate, această cantitate totală fiind de preferință de cel puțin 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție.

10 O astfel de compoziție conform invenției este caracterizată de preferință prin aceea că compoziția conține forma de cristal B conform invenției într-o cantitate totală de cel puțin 10% în greutate, de preferință 15% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție.

O compoziție preferată conform invenției este caracterizată prin aceea că la 25°C și 1013 mbar este în formă solidă, și/sau

15 conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 80% în greutate sau mai mult, de preferință 85% în greutate sau mai mult, de preferință 90% în greutate sau mai mult, mai preferabil 95% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

20 O compoziție preferată conform invenției este caracterizată prin aceea că compoziția conține forma de cristal B conform invenției într-o cantitate totală de cel puțin 25% în greutate, de preferință 40% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție,

și conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 80% în greutate sau mai mult, de preferință 85% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

25 O compoziție conform invenției deosebit de preferată este caracterizată prin aceea că compoziția conține forma de cristal B inventivă într-o cantitate totală de cel puțin 50% în greutate, de preferință de 60% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție,

30 și conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 85% în greutate sau mai mult, de preferință 90% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

O compoziție conform invenției foarte preferată este caracterizată prin aceea că compoziția conține forma de cristal B inventivă într-o cantitate totală de cel puțin 70% în greutate, de preferință de 80% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție,

35 și conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 85% în greutate sau mai mult, de preferință 90% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

40 O compoziție conform invenției cel mai mult preferată este caracterizată prin aceea că compoziția conține forma de cristal B inventivă într-o cantitate totală de cel puțin 80% în greutate, de preferință de 85% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție,

și conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 90% în greutate sau mai mult, de preferință 95% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

45 Una dintre cele mai preferate variante este o compoziție conform invenției caracterizată prin aceea că compoziția conține forma de cristal B inventivă într-o cantitate totală de cel puțin 90% în greutate, de preferință de 95% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție,

50 și conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 85% în greutate sau mai mult, de preferință 90% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

Intr-un alt aspect, prezenta invenție se referă la utilizarea formei de cristal B conform invenției sau a unei compoziții conform invenției, așa cum s-a definit mai sus, pentru obținerea preparatelor agrochimice, de preferință pentru obținerea preparatelor agrochimice active erbicid.

Intr-un alt aspect, prezenta invenție se referă la solvatul mono-metanol al sării monosodice de foramsulfuron sub formă cristalină (forma de cristal C), caracterizat prin aceea că difractograma cu raze X a acestei sări folosind radiația Cu K $\alpha$  la 25°C are cel puțin 3 dintre următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

5

10

15

20

25

30

Valori 2 $\Theta$ (2 Teta) in °
9,1
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

De preferință, când se utilizează radiație Cu K $\alpha$  la 25°C, difractograma pe pulbere cu raze X a formei de cristal C conform invenției are cel puțin 4, de preferință cel puțin 6, preferabil cel puțin 8, mai preferabil toate valorile 2 $\Theta$  (2 teta) menționate anterior.

35

Mai preferabil, difractograma pe pulbere cu raze X a formei de cristal C conform invenției, atunci când se utilizează radiație Cu K $\alpha$  la 25°C, are suplimentar cel puțin două, patru, șase, opt, zece, douăsprezece sau mai multe, de preferință cel puțin 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 sau mai multe, de preferință toate dintre următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

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

Forma de cristal C conform invenției este caracterizată de preferință prin aceea că spectrul său Raman are cel puțin următoarele benzi:

Maxim de bandă [ $\text{cm}^{-1}$ ]
3090
2943
2919
1593
1576
691

Maxim de bandă [cm <sup>-1</sup> ]
156
122

De preferință, spectrul Raman al formei de cristal C inventive are cel puțin zece dintre benzile indicate în tabelul 4, de preferință 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 sau mai multe, de preferință toate benzile indicate în tabelul 4.

5 De preferință, spectrul Raman al formei de cristal C conform invenției corespunde substanțial spectrului redat în figura 6.

10 Mai mult, prezenta invenție se referă la o compoziție care conține forma de cristal C într-o cantitate totală de cel puțin 5% în greutate, caz în care această cantitate totală este de preferință de cel puțin 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95% în greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe cantitatea totală de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție.

15 De preferință, prezenta invenție se referă la o compoziție care conține forma de cristal C (așa cum s-a definit mai sus), caz în care la 25°C și 1013 mbar compoziția este în formă solidă, și/sau conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 80% în greutate sau mai mult, și de preferință conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 85% în greutate sau mai mult, de preferință 90% în greutate sau mai mult, mai preferabil 95% din greutate sau mai mult, bazat în fiecare caz pe greutatea totală a compoziției.

Forma de cristal B conform invenției poate fi obținută prin procedeele descrise mai jos.

20 Invenția se referă suplimentar la un procedeu pentru producerea formei de cristal B, cuprinzând etapa de

(a) suspendare a unei sări monosodice de foramsulfuron (de preferință a formei de cristal A), a formei de cristal C, sau a unui amestec din aceste substanțe, într-un diluant sau amestec de diluanți,

25 în care diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon, de preferință alcooli primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecurile lor, sau constă din cel puțin 20% în greutate, de preferință cel puțin 30% în greutate, mai preferabil cel puțin 40% în greutate, chiar mai preferabil cel puțin 50% în greutate din acestea.

30 Forma de cristal B din prezenta invenție poate fi obținută atunci când diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în procedeul descris mai sus conține 20% în greutate sau mai mult alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon și/sau cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon.

35 Este de preferat dacă diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în procedeul descris mai sus conține 60% în greutate sau mai mult alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon și/sau cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, deoarece în acest fel se obțin cristale mai bine filtrabile, ceea ce reprezintă un avantaj semnificativ din punct de vedere procedural.

Prin urmare, invenția se referă în particular la un procedeu pentru producerea formei de cristal B, cuprinzând etapa de

40 (a) suspendare a unei sări monosodice de foramsulfuron (de preferință a formei de cristal A), a formei de cristal C, sau a unui amestec din aceste substanțe, într-un diluant sau amestec de diluanți,

45 în care diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon, de preferință alcooli primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone având 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 60% în greutate din acestea.

Invenția se mai referă și la un procedeu pentru producerea formei de cristal B, cuprinzând etapa de

(a) suspendare a foramsulfuronului într-un diluant sau amestec de diluanți,

50 (b) reacționarea foramsulfuronului cu o bază care conține sodiu, de preferință o bază organică, în acest caz, de preferință, metanolat de sodiu și/sau etanolat de sodiu,

în care amestecul de diluanți sau diluantul utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon, în acest caz, de preferință, alcooli primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon și amestecuri ale acestora, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 20% în greutate, de preferat 30% în greutate, mai preferat cel puțin 40% în greutate, cel mai mult preferat cel puțin 55 50% în greutate din acestea.

Invenția se referă în particular la un procedeu pentru producerea formei de cristal B, cuprinzând etapa de

(a) suspendare a foramsulfuronului într-un diluant sau amestec de diluanți,

5 (b) reacționarea foramsulfuronului cu o bază organică conținând sodiu, de preferință, metanolat de sodiu și/sau etanolat de sodiu,

în care amestecul de diluanți sau diluantul utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din alcoolii cu 3 până la 6 atomi de carbon, în acest caz, de preferință, alcoolii primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon și amestecuri ale acestora, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 60% în greutate din acestea.

10 În acest caz, este preferată în etapa (b) utilizarea metilatului de sodiu în metanol și/sau etilat de sodiu în etanol ca bază organică conținând sodiu.

Procedeele conform invenției pentru obținerea formei de cristal B sunt realizate, de preferință, astfel încât diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în etapa (a) este selectat din grupul format din alcoolii cu 3 până la 6 atomi de carbon, de preferință alcoolii primari cu 3 până la 6 atomi C, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 60% în greutate, de preferință 70% în greutate sau mai mult, de preferință 80% în greutate sau mai mult, mai preferabil 90% în greutate sau mai mult, mai preferabil 95% în greutate sau mai mult din acestea.

20 Procedeele conform invenției pentru obținerea formei de cristal B sunt realizate, de preferință, astfel încât diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din 1-butanol, acetonă, metil izobutil cetonă și amestecuri ale acestora, sau constă 60% în greutate sau mai mult (de preferință 70% în greutate sau mai mult, preferabil 80% în greutate sau mai mult, mai preferabil 90% în greutate sau mai mult, deosebit de preferat 95% în greutate sau mai mult) din acestea.

25 Procedeele conform invenției pentru obținerea formei de cristal B sunt efectuate, de preferință, la temperaturi de cel puțin 0°C. Procedeele conform invenției pentru obținerea formei de cristal B sunt efectuate, de preferință, la temperaturi cuprinse între 0 și 150°C, preferabil la temperaturi cuprinse între 25 și 130°C.

30 Procedeele conform invenției pentru obținerea formei de cristal B sunt efectuate, de preferință, la temperaturi de cel puțin 25°C, preferabil de cel puțin 30°C, de preferat de cel puțin 40°C. Procedeele conform invenției pentru obținerea formei de cristal B sunt efectuate, de preferință, la temperaturi cuprinse între 40 și 150°C, preferabil la temperaturi cuprinse între 45 și 130°C, deosebit de preferat cuprinse între 50 și 120°C.

35 În procedeele deosebit de preferate pentru obținerea formei de cristal B conform prezentei invenții, în etapa (a) este utilizată acetonă ca un diluant sau ca diluantul menționat. În acest caz, procedeele conform invenției pentru preparare sunt efectuate, de preferință, la temperaturi cuprinse între 0 și 65°C, preferabil cuprinse în intervalul de la 25 până la 56°C.

40 În alt procedeu deosebit de preferat pentru obținerea formei de cristal B conform prezentei invenții, în etapa (a) este utilizată acetonă ca un diluant sau ca diluantul menționat. În acest caz, procedeele conform invenției pentru preparare sunt efectuate, de preferință, la temperaturi cuprinse între 40 și 65°C, preferabil cuprinse în intervalul de la 45 până la 56°C, deosebit de preferat cuprinse în intervalul 50 până la 56°C.

45 Procedeele pentru obținerea formei cristaline B din prezenta invenție sunt realizate, de preferință, astfel încât raportul în greutate dintre cantitatea totală de foramsulfuron, formă de cristal A și formă de cristal C și cantitatea totală a diluantului sau amestecului de diluanți utilizat în etapa (a) să fie mai mic de 2 : 1. De preferință, raportul în greutate dintre cantitatea totală de foramsulfuron, săruri monosodice de foramsulfuron (de preferință, forma de cristal A) și forma de cristal C, și cantitatea totală a diluantului sau amestecului de diluant utilizat în etapa (a) este în intervalul 3 : 1 până la 1 : 20, de preferat în intervalul 2 : 1 până la 1 : 15, mai preferabil în intervalul 1 : 1 până la 1 : 10. În multe cazuri, acest raport ponderal este, de preferință, în intervalul 2 : 3 până la 1 : 8 și, mai preferabil, în intervalul 1 : 2 până la 1 : 5.

50 Procedeu conform invenției pentru obținerea formei de cristal B conform invenției cuprinde, de preferință, etape suplimentare, de preferință răcirea amestecului rezultat care conține forma de cristal B. Răcirea este aici efectuată, de preferință, pe o perioadă de cel puțin 15 minute, de preferință de cel puțin 30 de minute.

Răcirea se realizează, mai preferabil, pe o perioadă de cel puțin 60 de minute, mai preferabil de cel puțin 120 de minute și, de preferință, de cel puțin 180 de minute.

60 Procedeu inventiv pentru obținerea formei de cristal B conform invenției cuprinde, de preferință, alte etape, de preferință

Filtrarea amestecului rezultat de cristal B conținând forma de cristal B, și/sau

izolarea formei de cristal B și/sau uscarea formei de cristal B.

Este preferat în contextul procedurii inventiv pentru producerea formei de cristal B conform invenției, atunci când materialul de pornire utilizat, de preferință forma de cristal A și/sau forma de cristal C, este cel mult ușor dizolvat în diluant, și în particular - în contrast cu procesul de recristalizare - nu este complet dizolvat, ci are loc o transformare solid-solid a materialului de pornire în forma de cristal B, adică o transformare a solidelor. De asemenea, este descris un amestec cuprinzând

(i) sare monosodică de foramsulfuron și/sau un solvat al acesteia, de preferință cuprinzând forma de cristal A, forma de cristal B, forma de cristal C sau un amestec care cuprinde două sau toate aceste forme de cristal, și

(ii) un diluant sau amestec de diluanți ales din grupul constând din alcoolii cu 3 până la 6 atomi de carbon, de preferință alcoolii primari cu 3 până la 6 atomi de carbon și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 20% în greutate, de preferință cel puțin 30% în greutate, mai preferabil cel puțin 40% în greutate, chiar mai preferabil cel puțin 50% în greutate din acestea.

În particular este descris un amestec cuprinzând

(i) sare monosodică de foramsulfuron și/sau un solvat al acesteia, de preferință cuprinzând forma de cristal A, forma de cristal B, forma de cristal C sau un amestec care cuprinde două sau toate aceste forme de cristal, și

(ii) un diluant sau amestec de diluanți ales din grupul constând din alcoolii cu 3 până la 6 atomi de carbon, de preferință alcoolii primari cu 3 până la 6 atomi de carbon și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 60% în greutate, și constă de preferință 70% în greutate sau mai mult, preferabil 80% în greutate sau mai mult, mai preferabil 90% în greutate sau mai mult, deosebit de preferabil 95% în greutate sau mai mult din acestea.

De preferință, diluantul sau amestecul de diluanți al unui astfel de amestec conform invenției este selectat din grupul format din 1-butanol, acetonă, metil izobutil cetonă, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 60% în greutate (de preferință 70% în greutate sau mai mult, de preferință 80% în greutate sau mai mult, mai preferabil 90% în greutate sau mai mult, deosebit de preferabil 95% în greutate sau mai mult) din acestea.

Raportul în greutate dintre cantitatea totală de ingredient (a) sare monosodică de foramsulfuron și cantitatea totală de ingredient (b) diluant sau amestec de diluanți într-un amestec conform invenției corespunde, de preferință, raporturilor de greutate date mai sus (după preferință), bazat în fiecare caz pe greutatea totală a amestecului, care sunt indicate în legătură cu procesul de producție a formei de cristal B conform invenției.

Forma de cristal B conform invenției poate fi utilizată ca atare sau sub formă de preparate (formulări) agrochimice, combinată cu alte substanțe active pesticid, cum ar fi insecticide, acaricide, nematocide, erbicide, fungicide, agenți de siguranță, îngrășăminte și/sau regulatori de creștere, de exemplu ca formulare gata sau ca amestecuri de rezervor. Formulările combinate pot fi preparate pe baza formulărilor menționate mai jos, luând în considerare proprietățile fizice și stabilitățile substanțelor active care trebuie combinate. Forma de cristal B conform invenției poate fi formulată în diferite moduri, fiind utilizați auxiliarii de formulare obișnuiți în general în gama de pesticide și/sau alte substanțe (agrochimice) active.

Prin urmare, într-un alt aspect, invenția se referă la un preparat agrochimic care conține

(a) o cantitate eficientă erbicid din forma de cristal B,

și unul sau mai multe alte ingrediente selectate din grupul constând din următoarele ingrediente (b-i), (b-ii) și (b-iii):

(b-i) auxiliari de formulare uzuali în gama de pesticide,

(b-ii) alte substanțe agrochimice

și

(b-iii) forma de cristal C.

De preferință, o formulare conform invenției conține ca element constitutiv (b-ii) de preferință unul sau mai mulți agenți de protecție (de preferință izoxadifen, izoxadifen-etil și/sau cipro-sulfamidă) și/sau una sau mai multe substanțe active erbicide.

Substanțele active erbicide suplimentare sunt preferabil selectate dintre ingrediente active erbicide menționate în "The Pesticide Manual", ediția a 16-a, The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, 2012. Ingredientele active erbicide suplimentare preferate sunt ingredientele active menționate în EP 0 790 771 A1 sau EP 1 104 239 A1, în particular inhibitori ALS suplimentari (inhibitori-sintază-acetolactat), din nou preferabil tiencarbazonă-metil și sărurile sale și/sau alte erbicide sulfoniluree, din nou preferabil amidosulfuron, mezosulfuron, mezosulfuron-metil, iodossulfuron, iodossulfuron-metil, și sărurile respective, cum ar fi, de exemplu, iodossulfuron sodic sau iodossulfuron-metil-sodiu (a fost deja

menționat mai sus la avantajele speciale în ceea ce privește îmbunătățirea (stabilității) în combinație cu alte erbicide sulfoniluree).

5 În plus, preparatele (formulările) agrochimice menționate mai sus conțin, în mod opțional, agenții obișnuiți de aderență, de umectare, de dispersare, de emulsionare, de penetrare, de conservare, antigelul și solvenții, materialele de umplutură, purtătorii și coloranții, anti-spumanții, inhibitorii de evaporare și agenții care afectează valoarea pH și vâscozitatea. Exemple de auxiliari de formulare sunt descrise printre altele în "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", ed. D. A. Knowles, Kluwer Academic Publishers (1998).

10 Opțiunile posibile de formulare pentru preparate agrochimice conform invenției care conțin forma de cristal B conform invenției sunt, de exemplu: pulbere pulverizată (WP), pulberi solubile în apă (SP), concentrate solubile în apă, concentrate emulsionabile (CE), emulsii (EW), cum ar fi emulsii ulei-in-apă și apă-in-ulei, soluții pulverizabile, concentrate de suspensie (SC), dispersii pe bază de ulei sau apă, soluții miscibile cu ulei, suspensii de capsule (CS), praf (DP), mordanți, granule pentru aplicarea de împrăștiere și pe sol, granule (GR) în formă de  
15 microgranule, spray, elevator și adsorbție, granule dispersabile în apă (WG), granule solubile în apă (SG), formulări ULV, microcapsule și ceară.

In plus, s-a descoperit că, în anumite preparate agrochimice conform invenției, de exemplu unele dispersii de ulei (OD), este avantajos să se adauge un amestec de formă de cristal B conform invenției și formă de cristal C conform invenției. Astfel de preparate agrochimice conform invenției sunt bazate de preferință pe formulări, așa cum acestea sunt descrise, de exemplu, în US 2002/0016263 A1 sau US 2005/0032647 A1.

20 Astfel de preparate agrochimice conținând un amestec de forma de cristal B conform invenției și forma de cristal C conform invenției au arătat proprietăți îmbunătățite în comparație cu formulări identice altfel, care conțineau doar formă de cristal B, de exemplu o stabilitate suplimentară îmbunătățită, în particular în ceea ce privește fluiditatea și vâscozitatea formulării.

25 În astfel de preparate agrochimice conform invenției, raportul în greutate dintre cantitatea totală de formă de cristal B și cantitatea totală de formă de cristal C este, de preferință, în intervalul 20 : 1 până la 1:10, de preferință în intervalul 10 : 1 până la 1 : 5, mai preferabil în intervalul 10 : 1 până la 1 : 3, și mai preferabil în intervalul 5 : 1 până la 1 : 1, în fiecare caz pe baza  
30 greutateii totale a preparatului agrochimic conform invenției.

Aceste tipuri individuale de formulare sunt cunoscute în principiu și sunt descrise, de exemplu, în: Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie", volum 7, C. Hanser Verlag Munchen, ediția a IV-a 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, ediția a III-a 1979, G. Goodwin Ltd. London.

35 Auxiliarii necesari pentru formulare, cum ar fi materiale inerte, tensioactivi, solvenți și alți aditivi sunt de asemenea cunoscuți și sunt descriși, de exemplu, în: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", ediția a II-a, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; ediția a II-a, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; ediția a II-a, 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; Schonfeldt, "Grenzflächenaktive Athylenoxidaddukte", Editura Wiss, Stuttgart 1976; Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie", volumul 7, C. Hanser Verlag Munchen, ediția a IV-a 1986.

45 Pulberile pulverizabile sunt preparate uniform dispersabile în apă, care conțin, pe lângă substanța activă, în afară de un diluant sau o substanță inertă, și agenți tensioactivi de tip ionic și/sau nonionic (agenți de umectare, dispersanți), de exemplu alchilfenoli polioxietilați, alcooli grași polioxietilați, amine grase polioxietilate, sulfați de eter poliglicol alcool gras, alcansulfonați, alchilbensulfonați, lignosulfonat de sodiu, 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonat de sodiu, dibutilnaftalensulfonat de sodiu sau oleoilmetilaurat de sodiu. Pentru a pregăti pulberile  
50 pulverizabile, substanțele active erbicide sunt măcinate fin, de exemplu, în aparate obișnuite, cum ar fi mori cu ciocan, mori de suflare și mori cu jet de aer și amestecate simultan sau ulterior cu auxiliarii de formulare.

Concentratele emulsionabile sunt obținute dizolvând ingredientul activ într-un solvent organic, de exemplu butanol, ciclohexanonă, dimetilformamidă, xilen sau chiar aromatice sau hidrocarburi cu fierbere superioară sau amestecuri de solvenți organici cu adăugarea unuia sau mai  
55 multor agenți tensioactivi de tip ionic și/sau neionic (emulgatori). Exemple de emulgatori care pot fi folosiți sunt: sărurile de calciu ale acidului alchilarilsulfonic, cum ar fi dodecilbensulfonatul de calciu sau emulgatorii neionici, cum ar fi esterii poliglicolici ai acizilor grași, eterii alchilaril poliglicolici, eterii poliglicolici ai alcoolului gras, produșii de condensare propilenoxid-etilenoxid, alchilpolieteri, esterii de sorbitan, de exemplu esterii de acizi grași de sorbitan sau esterii polioxietilen sorbitan, cum ar fi esterii ai acizilor grași polioxietilen sorbitan.

Prafurile sunt obținute prin măcinarea ingredientului activ cu solide fin divizate, de exemplu talc, argile naturale, cum ar fi caolinul, bentonita și pirofilita, sau pământul diatomac.

Concentratele de suspensie pot fi pe bază de apă sau ulei. Ele pot fi preparate, de exemplu, prin măcinarea umedă folosind mori de perle disponibile din comerț și, dacă este cazul, prin adăugarea de agenți tensioactivi, așa cum s-au enumerat deja mai sus pentru celelalte tipuri de formulare, de exemplu.

Emulsii, de exemplu emulsiile ulei-in-apă (EW), pot fi preparate, de exemplu, cu ajutorul agitatorilor, morilor coloidale și/sau mixerelor statice folosind solvenți organici apoși și opțional agenți tensioactivi, cum ar fi cei enumerați deja mai sus pentru celelalte tipuri de formulare.

Granulele pot fi preparate fie prin atomizarea ingredientului activ pe material inert adsorbativ, granulat, fie prin aplicarea concentratelor de substanță activă, prin intermediul adezivilor, de exemplu alcool polivinilic, sodiu poliacrilacid sau chiar uleiuri minerale, pe suprafața transportorilor cum ar fi nisip, caolinite, sau a materialului inert granulat. De asemenea, este posibil să se granuleze ingrediente active adecvate în modul obișnuit pentru producerea de granule de îngrășămintă, dacă se dorește în amestec cu îngrășămintă.

Granulele dispersabile în apă sunt preparate în general prin procedeele obișnuite, cum ar fi uscarea prin pulverizare, granulara cu pat fluidizat, granulara plăcilor, amestecarea cu mixere de mare viteză și extrudarea fără material inert solid.

Pentru prepararea granulelor în plăci, în pat fluid, cu extruder și de pulverizare, vezi de exemplu procedeul din "Spray-Drying Handbook" ediția a III-a 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, pag. 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", ediția a V-a, McGraw-Hill, New York 1973, pag. 8-57.

Preparatele agrochimice preferate conform invenției sunt cele în care forma de cristal B conform invenției este în formă solidă. Acestea sunt, de exemplu, granule, granule încapsulate, tablete, granule dispersabile în apă, tablete dispersabile în apă, pulberi dispersabile în apă, formulări de praf, formulări în care ingredientul activ este sub formă dispersată, de exemplu: concentrate de suspensie (SC), concentrate de suspensie pe bază de ulei, suspo-emulsii, sau concentrate de suspensie.

Preparatele agrochimice deosebit de preferate conform invenției care conțin forma de cristal B conform invenției sunt cele în care preparatul agrochimic este prezent într-o formă selectată din grupul constând din pulbere de stropire (WP), pulberi solubile în apă (SP), concentrate de suspensie (SC), dispersie de ulei (OD), suspensii de capsule (CS), praf (DP), granule pentru împrăștiere și aplicare în sol, granule (GR) sub formă de granule micro, spray, elevator și adsorbție, granule dispersabile în apă (WG), granule solubile în apă (SG), formulări ULV, microcapsule și ceară.

Pentru detalii suplimentare privind formularea agenților de protecție a culturilor, a se vedea, de exemplu G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pag. 81-96 și J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", ediția a 5-a, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pag. 101-103.

Preparatele agrochimice conform invenției conțin, în general, de la 0,1 până la 99% în greutate, în particular de la 0,1 până la 95% în greutate, forma de cristal B conform invenției, pe baza greutății totale a preparatului agrochimic, caz în care cantitatea totală a formei de cristal B conform invenției poate varia în funcție de formulări.

În pulberile de stropire, cantitatea totală de formă de cristal B conform invenției este de obicei de la 10 până la 90% în greutate, restul până la 100% în greutate constând din constituenți de formulare obișnuiți.

În cazul concentratelor emulsionabile, cantitatea totală de formă de cristal B conform invenției poate fi aproximativ de la 1 până la 90, de preferință 5 până la 80% în greutate. Formulările asemănătoare prafului conțin de regulă o cantitate totală de formă de cristal B inventivă de la 1 până la 30% în greutate, de preferință de la 5 până la 20% în greutate. În cazul granulelor dispersabile în apă, cantitatea totală de formă de cristal B conform invenției este, de exemplu, în intervalul de la 1 până la 95% în greutate, în intervalul de la 10 până la 80% în greutate, pe baza greutății totale a preparatului agrochimic.

Prin urmare, obiectul invenției îl constituie, de asemenea, un procedeu pentru combaterea plantelor dăunătoare și/sau pentru regularizarea creșterii plantelor, caracterizat prin aceea că o cantitate eficientă

- de formă de cristal B,
- de compoziție care conține forma de cristal B, așa cum este definită mai sus,

sau

- de un preparat agrochimic conform invenției, așa cum este definit mai sus,

se aplică pe plante, semințe de plante, pe solul în care sau pe care cresc plantele, sau pe suprafața cultivată.

Mai mult, s-a constatat că forma de cristal B conform invenției, amestecuri conform invenției, compoziții conform invenției și formulări conform invenției, fiecare definită în contextul prezentei invenții, sunt potrivite pentru combaterea plantelor dăunătoare sau pentru regularizarea creșterii plantelor. Combaterea plantelor dăunătoare sau regularizarea creșterii plantelor se realizează în mod avantajos în anumite culturi. Plantele de cultură preferate sunt în particular rapiță, soia, bumbac, sfeclă de zahăr și ierburi dulci, în particular porumb, orz, grâu, secară, ovăz, triticales, mei, orez, porumb. Într-o realizare preferată, plantele de cultură, în particular plantele de cultură specificate ca fiind preferate, sunt plante transgenice.

În plus, este posibilă o aplicație pe gazon, cum ar fi pe terenurile de golf.

#### **Exemple:**

Următoarele exemple ilustrează invenția. Dacă nu se indică altfel, toate datele sunt referitoare la greutate.

Simbolul ">" înseamnă "mai mare" decât și simbolul "<" înseamnă "mai puțin de".

#### **Exemplul 1: Prepararea formei de cristal A**

1000 g N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formil amino-benzensulfonamidă au fost încărcate inițial în 4750 g (6000 mL) MeOH rece la 5°C.

Au fost adăugate 32 g cristale de semințe de formă de cristal A (conform EP 0 757 679 A1) și amestecul a fost răcit la 0°C în 20 de minute. După ce s-a atins o temperatură de 0°C, s-au adăugat 418 g (440 ml) soluție de metilat de sodiu 30% în 2 ore, astfel că nu a fost depășită o temperatură internă de 5°C.

Amestecul foarte păstos rezultat a fost apoi distribuit în două frite răcoroase de 4 L și filtrat cu aspirație. După aproximativ 2 ore, filtrarea a fost oprită și s-a spălat pe fiecare frită cu 500 ml.

A fost obținut un total de 2220 g de produs umed, care a fost apoi uscat la 65°C la o presiune < 100 mbar. Uscarea durează în total 44 de ore. La un conținut de metanol de 1,5% în greutate reziduu, uscarea a fost oprită. S-au obținut 1012 g dintr-un produs de 97%.

#### **Exemplul 2: Variația temperaturii în timpul preparării formei de cristal A în metanol**

În recipiente separate au fost introduse inițial câte 20 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formil amino-benzensulfonamidă în câte 100 g de MeOH.

În fiecare caz, s-a adăugat 1 g de cristale de semințe de formă de cristal A și, la temperatura specifică indicată pe o perioadă de 2 ore, un echivalent de NaOMe ca soluție metanolică 30%. Durata post-reacție a fost de 3 ore în fiecare caz.

Pentru a izola produsele respective, amestecul respectiv a fost încălzit la 20°C sau răcit și apoi filtrat. După uscare la 65°C la o presiune < 100 mbar, a fost determinat conținutul rezidual de metanol în fiecare produs.

Experiment nr.	T în °C	Timp de filtrare în s	Conținut de MeOH în % în greutate
1	0	150	0,53
2	15	50	1,49
3	35	4	2,83
4	50	5	5,19

#### **Exemplul 3: Depozitarea formei de cristal A umezite cu metanol și transformarea acesteia în forma de cristal C**

În recipiente separate, câte 5 g de formă de cristal A cu câte 20 g MeOH s-au agitat apoi s-au filtrat.

La 20°C, 30°C și 35°C, produsele umezite au fost depozitate timp de o săptămână și zilnic a fost prelevată o probă. Aceste probe au fost uscate la 65°C și 100 mbar și apoi a fost determinat conținutul respectiv de metanol.

Deja după 2 zile (35°C), 3 zile (30°C) și 7 zile (20°C), forma de cristal A s-a transformat aproape complet în forma de cristal C (conținut de MeOH aproximativ 6,4% în greutate).

**Exemplul 4: Prepararea formei de cristal B din forma de cristal A**

1000 g sare sodică de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobenzensulfonamidă (formă de cristal A) au fost suspendate în 3000 g acetonă și au fost încălzite sub reflux timp de 2 ore. După răcire la 20°C, suspensia a fost filtrată. Filtrarea a durat 60 de minute.

Produsul umed astfel obținut a fost apoi uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte. Au fost obținute 9230 g dintr-un produs 98,6%. Conținutul de MeOH din acest produs a fost < 0,1% în greutate, conținutul de acetonă a fost < 0,05% în greutate.

**Exemplul 5: Prepararea formei de cristal B din forma de cristal C**

100 g sare sodică de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobenzensulfonamidă (formă de cristal C, conținut de MeOH aproximativ 6,4%) au fost suspendate în 300 g de acetonă și încălzit sub reflux timp de două ore. După răcire la 20°C, suspensia a fost filtrată. Filtrarea a durat câteva secunde.

Produsul umed a fost uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte.

Au fost obținute 92 g dintr-un produs 99,2%. Conținutul de metanol în acest produs a fost sub limita de detecție, conținutul de acetonă a fost de 0,026% în greutate.

**Exemplul 6: Prepararea formei de cristal B din foramsulfuron și metilat de sodiu**

100 g N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobenzensulfonamidă au fost suspendate în 300 g de acetonă și agitate la 40°C timp de o oră cu un echivalent de NaOMe ca soluție metanolică 30% (40,21 g). Ulterior, amestecul rezultat a fost încălzit sub reflux timp de 2 ore. După răcire la 20°C, suspensia a fost filtrată. Filtrarea a durat aproximativ 30 de secunde.

Produsul umed a fost uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte.

Au fost obținute 104 g dintr-un produs 98,4%. Conținutul de metanol în produsul obținut a fost de 0,006% în greutate, iar conținutul de acetonă a fost de 0,048% în greutate.

**Exemplul 7: Prepararea formei de cristal B din foramsulfuron și etilat de sodiu**

100 g N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobenzensulfonamidă au fost suspendate în 400 g acetonă și încălzite sub reflux timp de o oră cu un echivalent de NaOEt ca soluție etanolică 21% (73,1 g). Amestecul a fost apoi încălzit sub reflux pentru încă 2 ore. După răcire la 20°C, suspensia a fost filtrată. Filtrarea a durat aproximativ 60 de secunde.

Produsul umed a fost uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte.

Au fost obținute 102 g dintr-un produs 98,6%. Conținutul de etanol în produsul obținut a fost de 0,0105 în greutate, iar conținutul de acetonă a fost de 0,024% în greutate.

**Exemplul 8: Test de stabilitate a formei de cristal B în metanol**

10 g de formă de cristal B (conținut de MeOH < 0,01%) au fost suspendate în 100 g de metanol și agitate la 30°C timp de 7 zile. Apoi a fost filtrat și apoi uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte.

Au fost obținute 9,1 g dintr-un produs 99,4%. Conținutul de metanol în produsul obținut a fost de 0,004% în greutate, iar conținutul de acetonă a fost de 0,0003% în greutate.

**Exemplul 9: Investigarea stabilității chimice de depozitare a formelor de cristal A și B**

Formele de cristal A și B au fost încorporate respectiv separat într-o formulare identică sub formă de dispersii de ulei (OD) și depozitate în aceleași condiții.

Dispersiile de ulei au fost depozitate în următoarele condiții de depozitare și analizate în ceea ce privește degradarea chimică a formei de cristal A respectiv B:

Depozitare timp de două săptămâni la 40°C (denumit în continuare 2W 40°C)

Depozitare timp de patru săptămâni la 40°C (denumit în continuare 4W 40°C)

Depozitare timp de două săptămâni la 54°C (denumit în continuare 2W 54°C)

În acest fel este simulată o depozitare pe o perioadă mai lungă la o temperatură corespunzător mai joasă.

Formele de cristal au fost încorporate în trei formulări diferite sub formă de dispersii de ulei (OD), caz în care aceste formulări conțineau pe lângă ingredientele active agrochimice enumerate mai jos ingrediente de formulare obișnuite, cum ar fi emulgatori, agenți de îngroșare și diluanți și parțial regulatori de pH și/sau agenți de reducere a spumei.

Formulara OD1 a conținut, pe lângă 3,05% în greutate formă de cristal A sau B ca ingrediente active suplimentare, 0,1% în greutate iodosulfuron-metil-sodiu (un erbicid sulfoniluree) și 2,91% în greutate izoxidiafen-etil (un agent de protecție).

5 Formulara OD2 a conținut, pe lângă 3,21% în greutate formă de cristal A sau B, ca alte ingrediente active, 1,02% în greutate tiencarbazonă-metil și 1,53% în greutate ciprosulfamidă (un agent de protecție).

Formulara OD3 a conținut, pe lângă 3,21% în greutate formă de cristal A sau B, ca alte ingrediente active, 0,11% în greutate iodosulfuron-metil-sodiu (un erbicid sulfoniluree), 1,02% în greutate tiencarbazonă-metil și 1,53% în greutate ciprosulfamidă (un agent de protecție).

10

Tabelul 9-1: Stabilitatea chimică a formelor de cristal A și B în formulara OD1

Forma de cristal	Degradare in %	
	4W 40°C	2W 54°C
Forma de cristal A	3,4	7,7
Forma de cristal B	1,5	3,4

Tabelul 9-2: Stabilitatea chimică a formelor de cristal A și B în formulara OD2

Forma de cristal	Degradare in %	
	2W 40°C	2W 54°C
Forma de cristal A	1,8	8,6
Forma de cristal B	0,6	1,8

15 Tabelul 9-3: Stabilitatea chimică a formelor de cristal A și B în formulara OD3

Forma de cristal	Degradare in %	
	4W 40°C	2W 54°C
Forma de cristal A	2,1	4,8
Forma de cristal B	0,3	1,4

**Exemplul 10: Prepararea formei de cristal B din foramsulfuron și metilat de sodiu**

20 100 g N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formil aminobenzensulfonamidă au fost suspendate în 300 g dintr-un amestec de acetonă/metanol (80:20 părți în greutate) și păstrate două ore la 30°C cu un echivalent de NaOMe ca soluție metanolică 30%. Amestecul a fost apoi agitat timp de 2 ore la 30°C. După răcire la 20°C, suspensia a fost filtrată. Filtrarea a durat 50 de secunde.

Produsul umed a fost uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte.

25 Au fost obținute 102 g dintr-un produs 98,6%. Conținutul de metanol în produsul obținut a fost de 0,03% în greutate, iar conținutul de acetonă a fost de 0,014 în greutate.

**Exemplul 11: Prepararea formei de cristal B din foramsulfuron și metilat de sodiu**

30 100 g N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formil aminobenzensulfonamidă au fost suspendate într-un amestec de 150 g de acetonă și 100 g de metanol, și încălzite la 30°C. După care, 38,6 g de NaOMe ca soluție metanolică 30% au fost adăugate uniform în două ore. Amestecul a fost apoi agitat la 30°C timp de o oră. Apoi temperatura a fost ridicată la 40°C, iar după o oră la această temperatură, încă o oră la 45°C.

După răcire la 20°C, suspensia a fost filtrată, iar tortul filtrat a fost spălat cu 100 g de acetonă.

Produsul umed a fost uscat la 70°C și o presiune < 100 mbar peste noapte.

35 Conținutul de metanol în produsul obținut a fost de 0,10% în greutate, iar conținutul de acetonă a fost de 0,13% în greutate.

**Exemplul 12: Curba de sorbție/desorbție a formei de cristal B**

40 Au fost măsurate izotermic la 25°C curbele de sorbție și desorbție ale formei de cristal B.

Curba de sorbție indică absorbția apei odată cu creșterea umidității relative a aerului, curba de desorbție indică comportamentul de uscare odată cu reducerea umidității.

Umiditatea relativă a aerului	Sorbție (% în greutate)	Desorbție (% în greutate)
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

Rezultatul investigării arată că forma de cristal B nu este higroscopică.

**Exemplul 13: Investigarea higroscopicității formelor de cristal A, B și C.**

- 5 Cate 100 mg de forme de cristal A, B și C au fost umplute separat in mici flacoane de sticlă cu capac. Aceste trei flacoane cu capac au fost așezate nesigilate într-un pahar de laborator, al cărui fund era acoperit cu o cantitate mică de apă. Paharul de laborator a fost apoi sigilat cu o folie de închidere extensibilă și păstrat la 25°C timp de o săptămână. După această perioadă de depozitare, conținutul de apă al fiecărei probe a fost determinat prin titrarea Karl Fischer.
- 10 Conținutul de apă al probei de formă de cristal B a fost de 0,4% în greutate, iar conținutul de apă al probelor de forme de cristal A și C a fost de 15,7, respectiv 21,3% în greutate.

Probele de forme de cristal A și C au fost higroscopice și foarte dure și lipicioase după depozitare, în timp ce proba de formă de cristal B a fost încă cristalină și pulverulentă.

**(56) Referințe bibliografice citate in raportul de documentare:**

- EP-A1- 1 902 618
- WO-A1-95/29899

**(57) Revendicări:**

1. Sare monosodică de foramsulfuron sub formă cristalină, caracterizată prin aceea că difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări folosind radiație Cu K $\alpha$  la 25°C are cel puțin 3 din următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

valori 2 $\Theta$ (2 Teta) in °
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

2. Sare monosodică de foramsulfuron conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări folosind radiație Cu K $\alpha$  la 25°C are cel puțin 4, de preferință cel puțin 6, de preferință cel puțin 8, mai preferabil toate valorile 2 $\Theta$  (2 teta) specificate în revendicarea 1.

3. Sare monosodică de foramsulfuron conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări folosind radiație Cu K $\alpha$  la 25°C are în plus cel puțin două, patru, șase, opt, zece, douăsprezece sau mai multe dintre următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

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. Sare monosodică de foramsulfuron conform uneia dintre revendicările 1 la 3, **caracterizată prin aceea că** spectrul său Raman are cel puțin următoarele benzi:

Maxim de bandă [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

5. Compoziție, conținând sarea monosodică de foramsulfuron conform uneia dintre revendicările 1 la 4 într-o cantitate totală de cel puțin 5% în greutate, pe baza cantității totale de sare monosodică de foramsulfuron conținută în compoziție.

6. Compoziție conform revendicării 5, în care compoziția este prezentă în formă solidă la 25°C și 1013 mbar, și/sau conținutul de sare monosodică de foramsulfuron este de 80% în greutate sau mai mult, pe baza greutății totale a compoziției.

7. Utilizare a sării monosodice de foramsulfuron conform uneia dintre revendicările 1 la 4 sau a unei compoziții conform revendicării 5 sau 6 pentru obținerea preparatelor agrochimice.

8. Mono-metanol-solvat al sării monosodice de foramsulfuron în formă cristalină, **caracterizat prin aceea că** difractograma pe pulbere cu raze X a acestei sări folosind radiație Cu K $\alpha$  la 25°C are cel puțin 3 dintre următoarele valori 2 $\Theta$  (2 teta):

valori 2 $\Theta$ (2 Teta) in °
9,1
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

9. Procedeu pentru obținerea sării monosodice de foramsulfuron în formă cristalină conform uneia sau mai multora dintre revendicările 1 la 4, cuprinzând etapa de

(a) suspendare a unei sări monosodice de foramsulfuron, a mono-metanol-solvatului sării monosodice de foramsulfuron conform revendicării 8, sau a unui amestec al ambelor forme de cristal, într-un diluant sau amestec de diluanți,

în care diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon, în acest caz, de preferință, alcooli primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 20% în greutate din acestea.

10. Procedeu pentru obținerea sării monosodice de foramsulfuron în formă cristalină conform uneia dintre revendicările 1 la 4, cuprinzând etapa de

(a) suspendare a foramsulfuronului într-un diluant sau amestec de diluanți,

(b) reacționarea foramsulfuronului cu o bază care conține sodiu, de preferință o bază organică, în acest caz, de preferință, metilat de sodiu și/sau etilat de sodiu,

în care diluantul sau amestecul de diluanți utilizat în etapa (a) este selectat din grupul constând din alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon, în acest caz, de preferință, alcooli primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 20% în greutate din acestea.

11. Procedeu conform revendicării 9 sau 10, **caracterizat prin aceea că** procedeul se realizează la o temperatură de cel puțin 0°C.

12. Procedeu conform uneia dintre revendicările 9 la 11, **caracterizat prin aceea că** raportul de greutate al cantității totale de foramsulfuron, sare monosodică de foramsulfuron și mono-metanol-solvat al sării monosodice de foramsulfuron conform revendicării 8, la cantitatea totală de diluant sau amestec de diluanți utilizat în etapa (a) este mai mic de 2:1.

13. Amestec cuprinzand

(i) sare monosodică de foramsulfuron conform uneia dintre revendicările 1 la 4 și/sau un solvat al acesteia conform revendicării 8, și

(ii) un diluant sau amestec de diluanți selectat din grupul constând din alcooli cu 3 până la 6 atomi de carbon, în acest caz, de preferință, alcooli primari cu 3 până la 6 atomi de carbon, și cetone cu 3 până la 6 atomi de carbon, și amestecuri ale acestora, sau constă cel puțin 20% în greutate din acestea.

14. Preparat agrochimic, cuprinzand

(a) o cantitate eficientă din punct de vedere erbicid din sarea monosodică de foramsulfuron în formă cristalină conform uneia dintre revendicările 1 la 4,

și unul sau mai mulți constituenți selectați din grupul constând din următorii constituenți (b-i), (b-ii) și (b-iii):

(b-i) auxiliari de formulare obișnuiți în domeniul pesticidelor,

(b-ii) alte ingrediente active agrochimice

și

(b-iii) mono-metanol-solvatul sării monosodice de foramsulfuron conform revendicării 8.

**15.** Procedeu pentru combaterea plantelor dăunătoare sau pentru regularizarea creșterii plantelor, **caracterizat prin aceea că** o cantitate eficientă

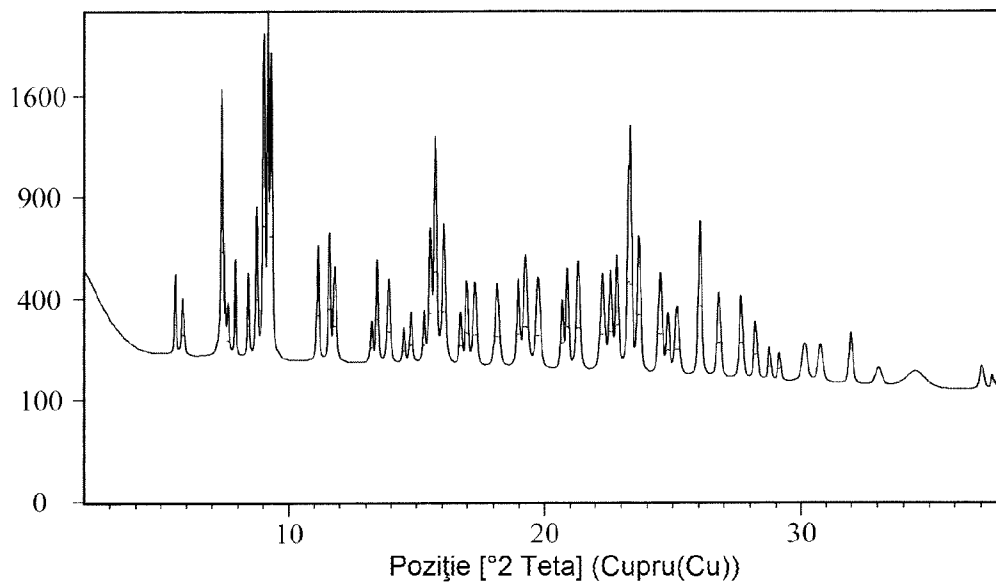
- din sarea monosodică de foramsulfuron conform uneia dintre revendicările 1 la 4,

- dintr-o compoziție conform revendicării 5 sau 6, sau

- dintr-un preparat agrochimic conform revendicării 14 se aplică pe plante, semințele plantelor, solul în care sau pe care cresc plantele, sau pe suprafața cultivată.

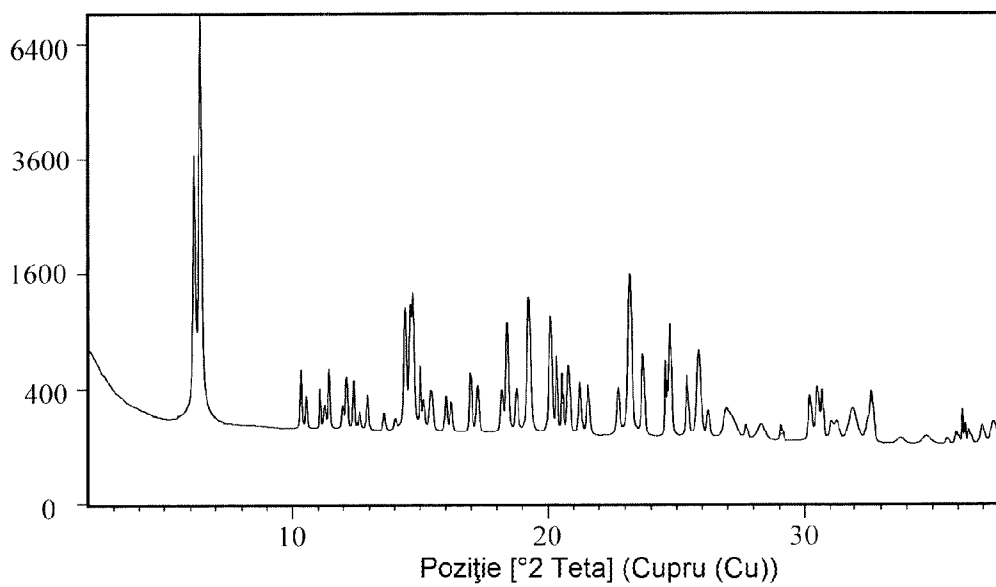
**Figura 1**

Numerotări



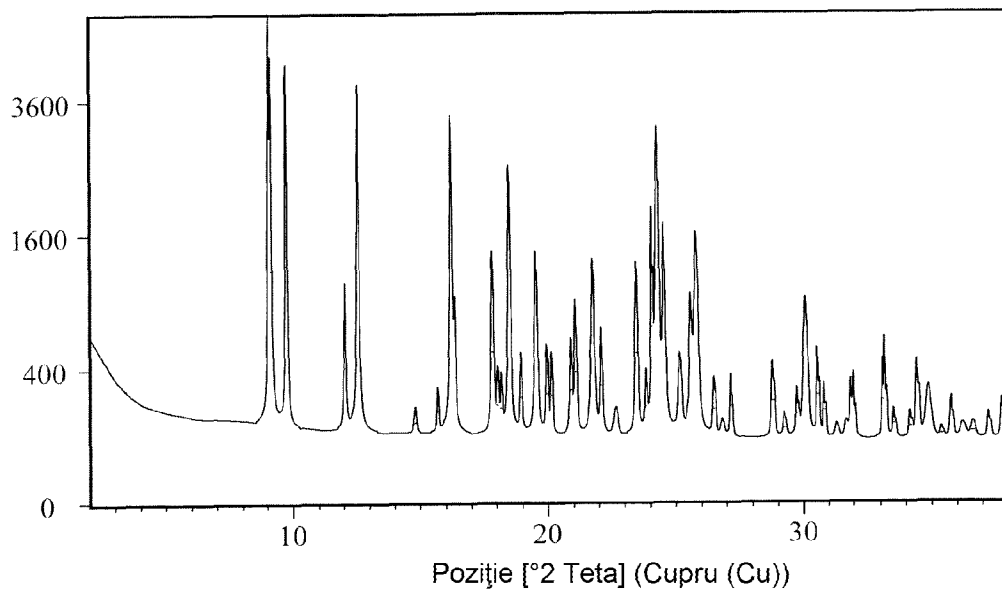
**Figura 2**

Numerotări



**Figura 3**

Numărători



**Figura 4**

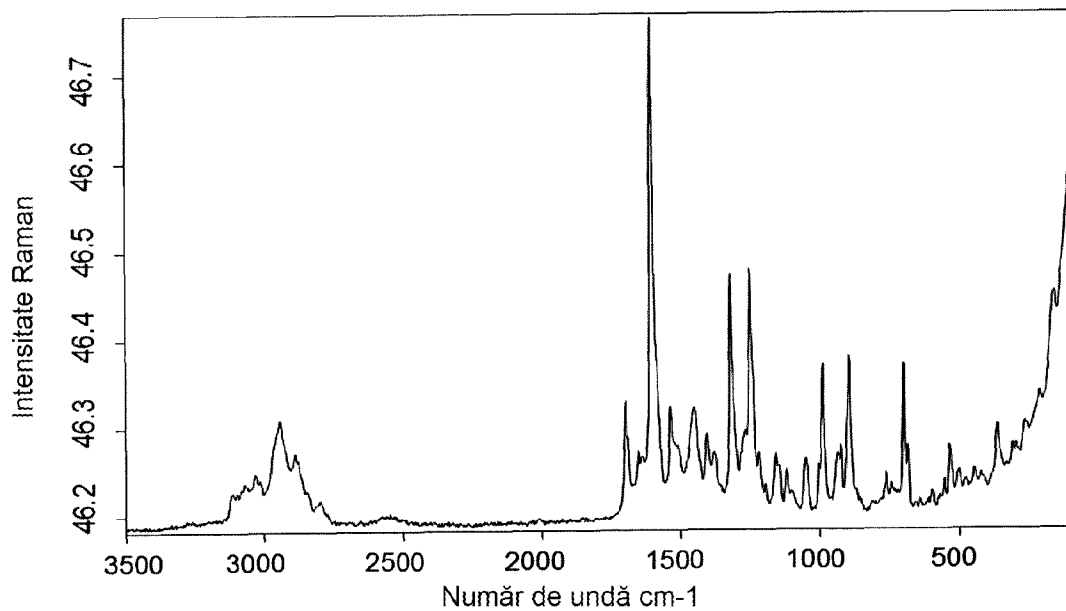


Figura 5

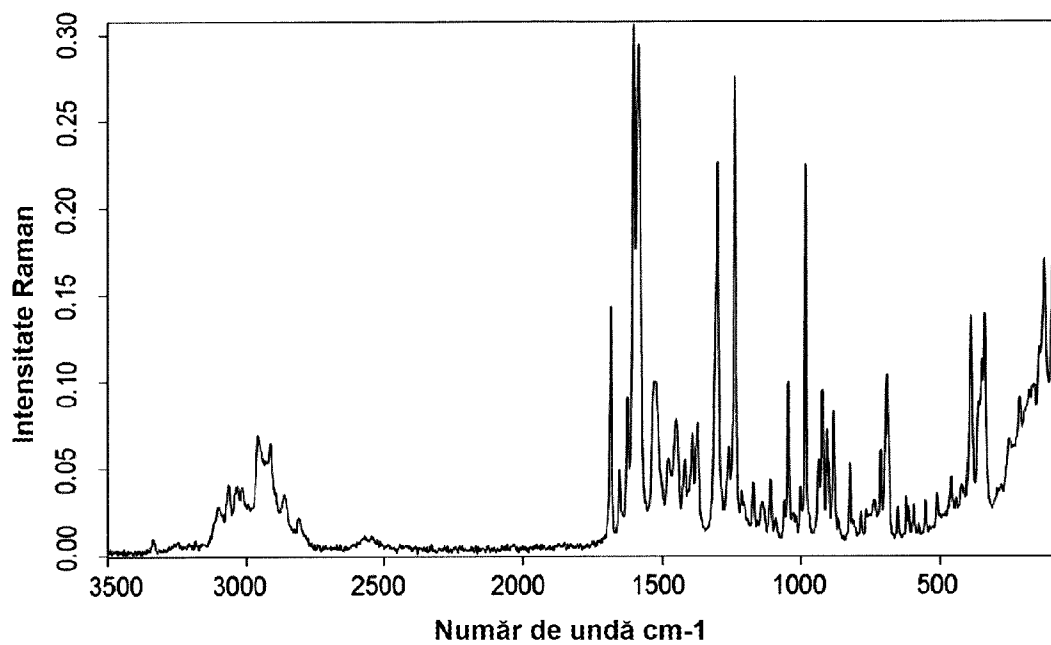


Figura 6

