



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83196 (13) C2
(51) МПК (2006)
A01N 47/36 (2006.01)
A01P 13/00
B29C 47/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

**(54) ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ ЕКСТРУДОВАНОЇ З ПАСТИ СУЛЬФОНАМІДНОЇ ГЕРБИЦИДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ
ТА ЕКСТРУДОВАНА З ПАСТИ СУЛЬФОНАМІДНА КОМПОЗИЦІЯ**

1

(21) а200502653
(22) 09.09.2003
(86) РСТ/US03/28256, 09.09.2003
(31) 60/410,197
(32) 12.09.2002
(33) US
(31) 60/468,706
(32) 07.05.2003
(33) US
(46) 25.06.2008, Бюл.№ 12, 2008 р.
(72) КІНАН ДЖОЗЕФ ДЖ., ПУХ ЛУАНН М., РОУЧ
РОБЕРТ Т.
(73) Е. І. ДЮ ПОН ДЕ НЕМУР ЕНД КОМПАНІ
(56) WO 9316596, A1, 02.09.1993
WO 9508265, A1, 30.03.1995
(57) 1. Процес одержання екструдованої з паст
сульфонамідної гербіцидної композиції, який
включає
(а) приготування суміші, що містить
(i) від 2 до 90 % мас. на безводній основі одного чи
декількох активних інгредієнтів, які включають щонайменше одну вільну кислоту сульфонамідного
гербіциду;
(ii) вибірково до 95 % мас. на безводній основі
однієї чи декількох домішок, вибраних з групи, що
складається із змочувальних агентів, диспергентів,
змащувальних речовин, розпушувачів, хімічних
стабілізаторів та розріджувачів; і
(iii) щонайменше приблизно 50 еквівалентних %
основи, вибраної з еквівалентів неорганічних ос-
нов, що мають рK_a спряженої кислоти щонаймен-
ше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий рK_a
компонента вільної кислоти сульфонамідного
гербіциду;
причому сума масових процентів всіх інгредієнтів
суміші дорівнює 100 % на безводній основі; і
(iv) достатню кількість води для того, щоб зробити
з суміші придатну для екструзії пасту;
(b) екструдування суміші, виготовленої на стадії
(a), через мундштук чи сито для одержання екст-
рудату; і
(c) сушіння екструдату.
2. Процес за п. 1, у якому суміш включає щонай-
менше приблизно 75 еквівалентних % основи.

2

3. Процес за п. 2, у якому суміш включає щонай-
менше приблизно 100 еквівалентних % основи.
4. Процес за п. 1, у якому основа включає неорга-
нічну основу, вибрану з групи, що складається з
гідрокарбонату натрію, карбонату натрію, гідроор-
тофосфату натрію, фосфату натрію, гідрокарбона-
ту калію, карбонату калію, гідроортофосфату калію
та фосфату калію.
5. Процес за п. 4, у якому основа включає неорга-
нічну основу, вибрану з групи, що складається з
карбонату натрію, фосфату натрію, карбонату ка-
лію та фосфату калію.
6. Процес за п. 5, у якому основа включає карбо-
нат натрію.
7. Процес за п. 5, у якому основа включає фосфат
натрію.
8. Процес за п. 7, у якому фосфат натрію має фо-
рму додекагідрату.
9. Процес за п. 1, у якому суміш включає від при-
близно 0,5 до приблизно 50 % мас. сахариду на
безводній основі.
10. Процес за п. 1, у якому щонайменше одну ві-
льну кислоту сульфонамідного гербіциду вибира-
ють з групи, що складається з амідосульфурону,
азимсульфурону, бенсульфурон-метилу, хлориму-
рон-етилу, хлорсульфурону, циносульфурону,
циклосульфамурону, етаметсульфурон-метилу,
етоксисульфурону, флупірсульфурон-метилу,
флазасульфурону, форамсульфурону, галосуль-
фурон-метилу, імазосульфурону, йодсульфурон-
метилу, мезосульфурон-метилу, метсульфурон-
метилу, нікосульфурону, оксасульфурону, примі-
сульфурон-метилу, просульфурону, піразосуль-
фурон-етилу, римсульфурону, сульфометурон-
метилу, сульфосульфурону, тифенсульфурон-
метилу, триасульфурону, трибензурон-метилу,
трифлорисульфурону, трифлуорсульфурон-метилу,
трисосульфурону, клорансулам-метилу, диклосу-
ламу, флорасуламу, флуметсуламу, метосуламу
та пенноксуламу.
11. Процес за п. 10, у якому щонайменше одну
вільну кислоту сульфонамідного гербіциду виби-
рають з групи, що складається з азимсульфурону,
бенсульфурон-метилу, хлоримурон-етилу, хлор-
сульфурону, етаметсульфурон-метилу, флупірсу-

C2
(13)

83196
(11)

UA
(19)

льфулон-метилу, метсульфулон-метилу, нікосульфурону, римсульфуруну, сульфометурон-метилу, тифенсульфулон-метилу, трибенулон-метилу та трифлусульфурон-метилу.

12. Процес за п. 1, у якому щонайменше одна вільна кислота сульфонамідного гербіциду є сульфометурон-метилом, а основа включає фосфат натрію.

13. Процес за п. 1, у якому щонайменше одна вільна кислота сульфонамідного гербіциду є тифенсульфулон-метилом, а основа включає карбонат натрію.

14. Процес за п. 1, у якому щонайменше одна вільна кислота сульфонамідного гербіциду є трибенулон-метилом, а основа включає карбонат натрію.

15. Процес за п. 1, у якому на стадії (а) додають кількість води, достатню для утворення придатної для екструзії пасти, до твердої композиції, що включає від 2 до 90 % мас. на безводній основі одного чи декількох активних інгредієнтів, які містять щонайменше одну вільну кислоту сульфонамідного гербіциду, від 0,5 до 94 % мас. на безводній основі сахариду, від 1 до 20 % мас. на безводній основі поверхнево-активного компонента, щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи, вибраної з еквівалентів неорганічних основ, які мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a компонента вільної кислоти сульфонамідного гербіциду і, необов'язково, інші інгредієнти; сума % мас. всіх інгредієнтів у твердій композиції дорівнює 100 % на безводній основі; причому щонайменше 10 % вмісту сульфонамідного гербіциду у твердій композиції знаходиться у формі вільних кислот.

16. Процес за п. 1, який додатково включає стадію просіювання висушеного екструдату.

17. Процес за будь-яким з пп. 1-9, 15-16, у якому щонайменше одну вільну кислоту сульфонамідно-

го гербіциду вибирають з групи, що складається з амідосульфурону, азимсульфуруну, бенсульфулон-метилу, хлоримурон-етилу, хлорсульфуруну, циносульфуруну, циклосульфамурону, етаметсульфулон-метилу, етоксисульфурону, флупірсульфурон-метилу, флазасульфурону, форамсульфуруну, галосульфурон-метилу, імазосульфурону, йодсульфулон-метилу, мезосульфурон-метилу, нікосульфурону, оксасульфурону, примісульфулон-метилу, просульфурону, піразосульфурон-етилу, римсульфуруну, сульфометурон-метилу, сульфосульфурону, тифенсульфулон-метилу, триасульфурону, трибенулон-метилу, трифлорисульфурону, трифлусульфурон-метилу, тритосульфурону, клорансулам-метилу, диклосуламу, флорасуламу, флуметсуламу, метосуламу та пенноксуламу.

18. Процес за будь-яким з пп. 1-3, 9-11, 15-17, у якому основа включає неорганічну основу, вибрану з групи, що складається з гідрокарбонату натрію, гідроортофосфату натрію, фосфату натрію, гідрокарбонату калію, карбонату калію, гідроортофосфату калію, фосфату калію, пірофосфату натрію, трипірофосфату натрію, трисилікату натрію, триметафосфату натрію, гексаметафосфату натрію, поліфосфату натрію, гідроортофосфату амонію, оксиду літію, гідроксиду літію, карбонату літію, гідроксиду натрію, (орто)фосфату літію, метасилікату літію, ортосилікату літію, гідроксиду калію, метасилікату натрію, ортосилікату натрію та пірофосфату калію.

19. Процес за будь-яким з пп. 1-18, у якому суміш включає від приблизно 0,5 до приблизно 50 % мас. дисахариду на безводній основі.

20. Процес за будь-яким з пп. 1-19, у якому суміш включає два чи декілька активних інгредієнтів.

21. Екструдована з пасти сульфонамідна гербіцидна композиція, вироблена відповідно до процесу за будь-яким з пп. 1-20.

З моменту відкриття сульфонамідних гербіцидів, які включають сульфонілсечовини та триазолопіримідини, було розроблено більше двох дюжин сульфонілсечовинних та близько півдюжини триазолопіримідинових комерційних гербіцидів для селективної боротьби з бур'янами різноманітних культурних рослин [The Pesticide Manual, Twelfth Edition, C.D.S.Tomlin, ed., British Crop Protection Council, Surrey, U.K., 2000]. Оскільки способом дії цих сульфонамідних гербіцидів є інгібування ферменту ацетолактатсинтази (ALS), який зустрічається у рослин, але відсутній у тварин, сульфонамідні гербіциди забезпечують цінну комбінацію чудової ефективності проти бур'янів з низькими нормами застосування та дуже низькою токсичністю для тварин.

Сульфонамідні гербіциди, як і інші сільськогосподарські хімікати, можуть бути виготовлені як концентрати у різноманітних формах, включаючи рідкі композиції, такі як емульговані концентрати, та тверді композиції, такі як змочувані порошки і гранули. Гранульовані композиції можна зручно перемішати та відміряти, як рідини, але на відміну

від рідин, дуже мало залишків налипає на стінки контейнера продукту. Крім того, при цьому не використовуються органічні розчинники та пари. У порівнянні із змочуваними порошками, гранули є відносно непилучими. Особливо корисним типом гранул є вододисперговані. Вододисперговані гранули, які інколи називають "сухими плинними матеріалами", легко диспергуються при додаванні до води з утворенням розчину чи суспензії, які можна потім розбризкувати на ділянці, що підлягає обробці. Перевагами гранульованих композицій є також добра стійкість до стирання, низька липкість і а рівномірна об'ємна густина.

Вододисперговані гранули виробляються різноманітними способами, включаючи гранулювання у псевдозрідженому шарі, гранулювання у чашці, сушіння розпилюванням, інтенсивне перемішування, пресування, екструзія пасти та екструзія у нагрітому стані (така як екструзія розплаву). Фізичні розміри та пористість вододиспергованих гранул залежить від виробничого процесу, що застосовується. Гранулювання у псевдозрідженому шарі, сушіння розпилюванням та інтенсивне перемішу-

вання дають гранули, які дуже швидко кришаться та диспергуються у воді через геометричні властивості гранул, такі як малий розмір, нерівна поверхня та пористість. З іншого боку, екструзія пасти та екструзія у нагрітому стані дають гранули з відносно постійними діаметром та формою. Постійний діаметр екструдованих гранул робить їх придатними для використання у однорідних сумішах, як описано у [патенту США № 6022552].

Склад гранул є важливим фактором забезпечення достатньо швидкого диспергування екструдованих гранул. Дисперговані частинки, що утворюються при розчиненні, не повинні бути більшими за 50 мікрон у найбільшому напрямку, щоб уникнути передчасного осідання, яке може призвести до нерівномірного застосування пестициду. Тому необхідно, щоб всі компоненти композиції продукту швидко та повністю диспергувалися чи розчинялися у воді розведення. (Якщо всі компоненти повністю розчиняються, то їх можна вважати диспергованими на молекулярному рівні). Вододиспергованість гранул визначається не лише композицією гранул, але також композицією та іншими властивостями водного середовища, до якого додають гранули. Наприклад, низькі температури та високі концентрації розчинних речовин можуть сильно уповільнювати руйнування гранул.

Екструдовані гранули часто найзручніше та з найбільшою економічною ефективністю одержують шляхом екструзії пасти з використанням води для пластифікації порошкоподібної суміші, яку потім висушують після екструзії. Екструзія пасти дозволяє уникнути необхідності включення зв'язуючих, що розм'якшуються при підвищеній температурі, як це потрібно для екструзії у нагрітому стані. Однак, використання при екструзії пасти води як пластифікатора перешкоджає включенню активованих водою газотвірних інгредієнтів, які інакше могли б бути використані для прискорення руйнування та диспергування термоекструдованих чи спресованих гранул.

Крім досягнення задовільного руйнування та диспергування гранул, важливим фактором може бути також очищення розпилювального обладнання. Оскільки сульфонамідні гербіциди є високоактивним класом гербіцидів, бажано очищати розпилювальне обладнання перед його подальшим використанням для проведення обробки культур, чутливих до раніше застосовуваних сульфонамідних гербіцидів. Очищення може потребувати процедури промивання, яка потребує багато часу та приводить до утворення стічних вод, що потребують належної екологічно безпечної утилізації. Крім того, очищення може бути ускладнене, якщо розпилювальне обладнання містить органічні осадки, які залишилися від попередніх операцій хімічного захисту культур чи від інших хімікатів, що змішуються у баку із сульфонамідною гербіцидною композицією.

Публікація патентної заявки [PCT WO 93/16596] описує спосіб зниження залишкового забруднення сульфонілсечовинними гербіцидами розпилювального обладнання шляхом проведення як першої стадії складання композиції сульфонілсечовинного активного інгредієнта у формі сільсь-

кого господарсько придатної водорозчинної солі. Хоч відомі різноманітні способи одержання солей сульфонамідних гербіцидів з відповідних форм вільних кислот, оскільки процеси одержання активного інгредієнта сульфонамідного гербіцида часто приводять до утворення форми вільної кислоти безпосередньо чи під час виділення, перетворення на сіль вимагає проведення додаткової стадії процесу. Кращими будуть композиції з поліпшеною придатністю для очищення розпилювального обладнання, у яких в процесі складання композицій використовується безпосередньо форма вільної кислоти сульфонамідного гербіциду.

Нами був знайдений процес зручного одержання екструдованих з пасти гранульованих сульфонамідних гербіцидних композицій, які не лише мають задовільну диспергованість у воді, але й поліпшену придатність для очищення розпилювального обладнання.

Даний винахід стосується процесу одержання екструдованої з пасти сульфонамідної гербіцидної композиції, який включає

(а) приготування суміші, що включає

(i) від 2 до 90% мас. на безводній основі одного чи кількох активних інгредієнтів, які включають щонайменше одну вільну кислоту сульфонамідного гербіциду;

(ii) від 0 до 95% мас. на безводній основі однієї чи кількох домішок, вибраних з групи, що складається зі змочувальних агентів, диспергентів, змащувальних речовин, розпушувачів, хімічних стабілізаторів та розріджувачів; і

(iii) щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи, вибраної з еквівалентів неорганічних основ, що мають значення pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше найвищого pK_a компонента вільної кислоти сульфонамідного гербіциду;

причому сума масових процентів всіх інгредієнтів суміші дорівнює 100% на безводній основі; і

(iv) достатню кількість води для того, щоб зробити суміш придатною для екструзії пастою;

(b) екструзію суміші, одержаної на стадії (а), через мундштук чи сито з утворенням екструдату; і

(c) сушіння екструдату.

Винахід також стосується екструдованої з пасти сульфонамідної гербіцидної композиції, одержаної згідно з вищезгаданим способом.

Було знайдено, що екструдовану з пасти сульфонамідну гербіцидну композицію, що має не лише чудову диспергованість у воді, але й істотно поліпшені властивості при очищенні розпилювального обладнання, одержують при екструзії суміші, яка включає щонайменше одну вільну кислоту сульфонамідного гербіциду, шляхом введення в суміш для екструзії щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи, вибраної з еквівалентів неорганічної основи, що мають значення pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж pK_a вільної кислоти сульфонамідного гербіциду з найвищим pK_a . Вільною кислотою сульфонамідного гербіциду називають форму вільної кислоти сульфонамідного гербіциду, але не сольову форму (у якій сульфонамідний гербіцид депротонований у його кислотному сульфонамід-

ному центрі). Суміш для екструзії може також включати сольову форму одного чи кількох сульфонамідних гербіцидів у суміші компонентів, але лише кислотна форма присутнього сульфонамідного гербіциду має складати щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи, вибраної з еквівалентів неорганічної основи. Звичайно додані при виготовленні суміші для екструзії сульфонамідні гербіциди знаходяться щонайменше на 10% у кислотній формі, типово, щонайменше на 50%, ще краще, щонайменше на 80%, і найкраще, щонайменше на 90%, у кислотній формі.

Значення pK_a сульфонамідних гербіцидів визначають у воді при температурі навколишнього середовища, типово, приблизно 20-25°C. Значення pK_a можуть бути визначені стандартними способами, такими як методика, описана нижче в Аналітичному прикладі 1, а виміряні значення для комерційних гербіцидів звичайно публікуються у довідковій літературі, такий як The Pesticide Manual, Twelfth Edition, edited by C.D.S. Tomlin [British Crop Protection Council, Surrey, UK, 2000]. Для зручності читача, у Таблиці А нижче наведені значення pK_a для багатьох комерційно доступних сульфонамідних гербіцидів.

ТАБЛИЦЯ А

Молекулярна вага та значення pK_a деяких сульфонамідних гербіцидів

Сульфонамід	Мол.вага	pK_a	Сульфонамід	Мол.вага	pK_a
<i>Сульфонілсечовини</i>					
амідосульфурон	369,4	3,6	піразосульфурон-етил	414,4	3,7
азимсульфурон	424,4	3,6	римсульфурон	431,4	4,0
бенсульфурон-метил	410,4	5,2	сульфометурон-метил	364,4	5,2
хлоримурон-етил	414,8	4,2	сульфосульфурон	470,5	3,5
хлорсульфурон	357,8	3,6	тифенсульфурон-метил	387,4	4,0
циносульфурон	413,4	4,7	триасульфурон	401,8	4,6
циклосульфамурон	421,4	5,0	трибенурон-метил	395,4	5,0
етаметсульфурон-метил	410,4	4,6	трифлорисульфурон	437,1	4,8
флазасульфурон	407,3	4,4	трифлусульфурон-метил	492,4	4,4
флупірсульфурон-метил	465,4	4,9			
галосульфурон-метил	434,8	3,4	<i>Триазолопіримідини</i>		
імазосульфурон	412,8	4,0	флорасулам	359,3	4,5
йодосульфурон-метил	507,3	3,2	метосулам	418,3	4,8
метосульфурон-метил	381,4	3,3	флуметсулам	325,3	4,6
нікосульфурон	410,4	4,6	диклосулам	406,2	4,0
оксасульфурон	406,4	5,1	клорансулам-метил	429,8	4,8
прімісульфурон-метил	468,3	3,5	пенокссулам	483,4	5,1
просульфурон	419,4	3,8			

Щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи у суміші для екструзії відповідно до даного винаходу вибирають з еквівалентів основ, що є неорганічними, тобто, утворених неорганічними основами. Особливо придатні неорганічні основи описані детальніше нижче. Термін "еквівалентний % основи" та "еквіваленти основи" стосуються

того, що деякі неорганічні основи можуть забезпечувати більш ніж один еквівалент основності на моль. У контексті даного винаходу, число основних еквівалентів на моль основи обмежене еквівалентами основи, що мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a одного чи кількох компонентів вільної кислоти

сульфонамиду в суміші. Розрахунок числа молей основи, потрібних для забезпечення щонайменше 50 еквівалентних % основи, детальніше описаний далі.

Значення pK_a спряжених з основами кислот можуть бути визначені стандартними способами.

Опубліковані значення можна знайти у різноманітних довідкових джерелах, таких як The Chemist's Companion by A.J.Gordon та R.A.Ford [Wiley-Interscience, New York, 1972]. Для зручності читача, у Таблиці В наведені значення pK_a спряжених кислот для деяких звичайних основ.

ТАБЛИЦЯ В

Формульні маси та значення pK_a спряжених кислот для деяких основ

Основа	Формульна маса	Перший pK_a	Другий pK_a	Третій pK_a
LiOH	23,95	14,0	-	-
Li ₂ CO ₃	73,89	10,2	6,4	-
Li ₃ PO ₄	115,79	12,7	7,2	2,1
NaOH	40,00	14,0	-	-
NaHCO ₃	84,01	6,4	-	-
Na ₂ CO ₃	105,99	10,2	6,4	-
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	124,01	10,2	6,4	-
Na ₂ HPO ₄	141,96	7,2	2,1	-
Na ₃ PO ₄	163,94	12,7	7,2	2,1
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	380,13	12,7	7,2	2,1
Na ₄ P ₂ O ₇	265,90	9,0	7,0	2,0
KOH	56,11	14,0	-	-
KHCO ₃	100,12	6,4	-	-
K ₂ CO ₃	138,21	10,2	6,4	-
K ₂ HPO ₄	174,18	7,2	2,1	-
K ₃ PO ₄	212,28	12,7	7,2	2,1
K ₄ P ₂ O ₇	330,35	9,0	7,0	2,0

Еквівалентний % основи, вибраної з еквівалентів неорганічних основ, розраховують по відношенню до загального числа молей одного чи кількох сульфонамідних гербіцидів, доданих до суміші у формі їхніх вільних кислот (тобто, не солей), за умови, що основність еквівалентів неорганічних основ, для яких pK_a спряженої кислоти у воді є щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж pK_a сульфонамідного гербіциду з найвищим pK_a . Наприклад, якщо до суміші додані один моль тифенсульфурон-метилу та один моль трибенурон-метилу у формі їхніх вільних кислот, то до уваги беруть pK_a трибенурон-метилу (5,0), а не pK_a тифенсульфурон-метилу (4,0), оскільки перший має більше

значення pK_a . В цьому прикладі, загальне число молей сульфонамідних гербіцидів у формі вільних кислот становить два моля, а 50 еквівалентних % неорганічної основи відповідатиме одному еквіваленту основи. Фосфорна кислота містить три кислотні атоми гідрогену, з відповідними значеннями водних pK_a 2,1, 7,2 та 12,7. Оскільки лише 7,2 та 12,7 є щонайменше на 2,1 одиниці більшими, ніж 5,0, фосфат натрію є двоосновним (тобто, відповідає двом еквівалентам основи на моль), з урахуванням вимоги про те, що різниця у pK_a повинна становити щонайменше 2,1 одиниці. Відповідно, півмоля (тобто, половина від формульної маси) фосфату натрію містить один еквівалент основи.

Карбонова кислота містить два кислотні атоми гідрогену, з відповідними водними pK_a 6,4 та 10,2. Оскільки лише 10,2 є щонайменше на 2,1 одиниці більшим, ніж 5,0, карбонат натрію є одноосновним (тобто, забезпечує один еквівалент основи на моль), з урахуванням вимоги про те, що різниця у pK_a повинна складати щонайменше 2,1 одиниці. Таким чином, один моль (тобто, кількість, що відповідає одній формульній масі) карбонату натрію буде забезпечувати один еквівалент основи.

Для багатьох сульфонамідних гербіцидів, особливо тих, що мають розчинність у воді, забуферений до pH 7 при температурі навколишнього середовища (тобто, приблизно 20-30°C), більшу ніж приблизно 1000 мг/л, композиції, виготовлені у відповідності до процесу за даним винаходом з включенням приблизно 50 еквівалентних % основи по відношенню до вільної кислоти сульфонамідних гербіцидів, даватимуть значно знижені залишки у розпилювальному обладнанні. Додавання основи є особливо корисним для екструдованих з пасти композицій сульфонамідних гербіцидів з розчинністю у воді, забуферений до pH 7, меншою ніж приблизно 10000 мг/л, тому що для сульфонамідних гербіцидів з більшою розчинністю залишки у резервуарі обприскувача утворюються рідко. (Ілюстративними прикладами сульфонамідних гербіцидів, що мають розчинність у воді, забуферений до pH 7, від 1000 до 10000 мг/л, є хлоримурон-етил, метсульфурон-метил, тифенсульфурон-метил та трибенмурон-метил). Для сульфонамідних гербіцидів, що мають розчинність у воді, забуферений до pH 7, меншу ніж приблизно 1000 мг/л, для значного зниження залишків у розпилювальному обладнанні може виявитися потрібним більш ніж 50 еквівалентних % основи по відношенню до вільної кислоти сульфонамідних гербіцидів у композиції, виготовленій у відповідності до процесу за даним винаходом. (Ілюстративними прикладами сульфонамідних гербіцидів, що мають розчинність у воді, забуферений до pH 7, меншу ніж 1000 мг/л, є бенсульфурон-метил та сульфометурон-метил). Для композицій цих сульфонамідних гербіцидів, типово, приблизно 75-100 еквівалентних % основи значно знижують залишки розпилюваної композиції, і більші кількості (тобто, до приблизно 200 еквівалентних %) основи можуть бути корисними для зменшення кількості залишків до дуже малих рівнів. Розчинність сульфонамідних гербіцидів у воді, забуферений до pH 7, може бути визначена стандартними способами, такими як методика, описана нижче в Аналітичному прикладі 2.

Таким чином, для поліпшення придатності до очищення розпилювального обладнання, суміш для екструзії у відповідності до процесу за даним винаходом, краще, містить щонайменше приблизно 75 еквівалентних % основи, ще краще, щонайменше приблизно 100 еквівалентних % основи, по відношенню до однієї чи кількох вільних кислот сульфонамідних гербіцидів. Крім того, якщо суміш містить інші кислотні речовини крім вільних кислот сульфонамідних гербіцидів, відповідно, треба додавати більшу кількість основи. Може бути введено більш ніж 100 еквівалентних % основи по відношенню до однієї чи кількох вільних кислот

сульфонамідних гербіцидів, за умови, що суміш не включає інгредієнтів, нестабільних по відношенню до основи.

Основа в суміші для екструзії у відповідності до процесу за даним винаходом включає щонайменше одну неорганічну основу. Неорганічні основи, особливо придатні для даного винаходу, включають такі, що містять катіони, утворені з лужних металів чи амонію, та протиіони, вибрані з аніонів карбонату, фосфату, оксиду, гідроксиду та силікату, включаючи димерні, тримерні та полімерні форми, такі як пірофосфат, триполіфосфат, поліфосфат, трисилікат і т.д. Приклади неорганічних основ включають, без обмеження, (орто)фосфат натрію (Na_3PO_4), гідроортофосфат натрію (Na_2HPO_4), (орто)фосфат калію (K_3PO_4), гідроортофосфат калію (K_2HPO_4), гідроортофосфат амонію ($(NH_4)_2HPO_4$), карбонат натрію (Na_2CO_3), гідрокарбонат натрію ($NaHCO_3$), карбонат калію (K_2CO_3), гідрокарбонат калію ($KHCO_3$), оксид літію (Li_2O), гідроксид літію ($LiOH$), карбонат літію (Li_2CO_3), гідроксид натрію ($NaOH$), (орто)фосфат літію (Li_3PO_4), метасилікат літію (Li_2SiO_3), ортосилікат літію (Li_4SiO_4), гідроксид калію (KOH), метасилікат натрію (Na_2SiO_3), ортосилікат натрію (Na_4SiO_4), пірофосфат калію ($K_4P_2O_7$), триметафосфат натрію ($(NaPO_3)_3$), гексаметафосфат натрію ($(Na_6P_6O_{21})$), поліфосфат натрію ($NaPO_3)_n$), пірофосфат натрію ($Na_4P_2O_7$), триполіфосфат натрію (трифосфат натрію, $Na_5P_3O_{10}$) та трисилікат натрію ($Na_2Si_3O_7$), включаючи їхні безводні та гідратовані форми.

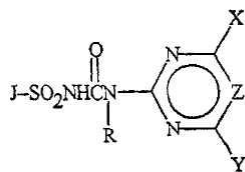
Кращими за показниками вартості, ефективності та зручності є неорганічні основи, які включають катіон лужного металу, вибраного з натрію (Na^+) та калію (K^+), ще краще, натрію. Також кращими за показниками вартості, ефективності та зручності є неорганічні основи, що включають протиіон, вибраний з гідрокарбонату (HCO_3^-), карбонату (CO_3^{2-}), гідроортофосфату (HPO_4^{2-}) та (орто)фосфату (PO_4^{3-}), ще краще, карбонату та фосфату. Таким чином, кращі неорганічні основи включають гідрокарбонат натрію, карбонат натрію, гідроортофосфат натрію, фосфат натрію, гідрокарбонат калію, карбонат калію, гідроортофосфат калію та фосфат калію. Ці неорганічні основи включають гідратовані форми, такі як моногідрат карбонату натрію, гептагідрат гідроортофосфату натрію, додекагідрат фосфату натрію, сесквігідрат карбонату калію, тригідрат гідроортофосфату калію та октагідрат фосфату калію. Ще краще, неорганічними основами є карбонат натрію, фосфат натрію, карбонат калію та фосфат калію, включаючи їхні гідратовані форми. Найкращою неорганічною основою є карбонат натрію, включаючи його гідратовані форми. Іншою найкращою неорганічною основою є фосфат натрію, включаючи його гідратовані форми. Хоч неорганічні основи є корисними при використанні поодиночі, суміші неорганічних основ можуть бути кращими.

Під час додавання води для одержання придатної для екструзії пасти, теплота гідратації безводних основ може, в залежності від кількості та природи основи і охолоджувальної здатності обладнання для перемішування чи змішування,

спричинити значне зростання температури з потенційно небажаним впливом на хімічний склад та/або екструдовність паст. Якщо зростання температури, викликане безводними основами, буде надмірним, то кращими для приготування суміші для екструзії будуть гідратовані, а не безводні форми основ. Оскільки теплота гідратації безводного фосфату натрію є особливо великою, додекагідрат є кращою формою фосфату натрію для процесу за даним винаходом.

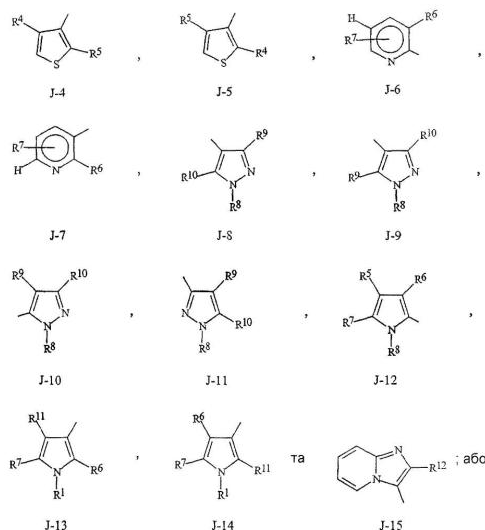
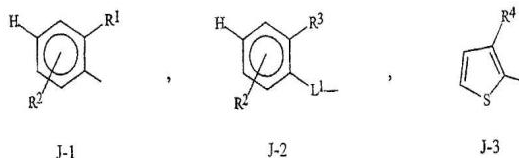
Суттєвою ознакою молекулярної структури сульфонамідних гербіцидів є сульфонамідний фрагмент $(-S(O)_2NH-)$. В тому значенні, що використовується тут, сульфонамідні гербіциди включають, зокрема, сульфонілсечовинні гербіциди, у яких сульфонамідний фрагмент є компонентом сульфонілсечовинного фрагмента $(-S(O)_2NHC(O)NH(R)-)$, та триазолопіримідинові гербіциди, у яких сульфонільний кінець сульфонамідного фрагмента приєднаний до заміщеної [1,2,4]триазолопіримідинової кільцевої системи у 2-му положенні, а амінний кінець сульфонамідного фрагмента приєднаний до заміщеної арильної, типово, фенільної, групи. В сульфонілсечовинних гербіцидах сульфонільний кінець сульфонілсечовинного фрагмента приєднаний безпосередньо або через атом кисню чи необов'язково заміщену аміногрупу чи метиленову групу до типово заміщеної циклічної чи ациклічної групи. На протилежному кінці сульфонілсечовинного місточка, аміногрупа, яка може мати замісник, такий як метил (R позначає CH_3) замість гідрогену, приєднана до гетероциклічної групи, типово, симетричного піримідинового чи триазинового кільця, що має один чи два замісники, такі як метил, етил, трифлюорметил, метокси, етокси, метиламіно, диметиламіно, етиламіно та галогени.

Типовими сульфонілсечовинами, передбаченими для використання за даним винаходом, є сполуки формули:



у якій:

J вибирають з групи, що складається з



J позначає $R^{13}SO_2N(CH_3)-$;

R позначає H чи CH_3 ;

R^1 позначає F , Cl , Br , NO_2 , C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -галоїдалкіл, C_3 - C_4 -циклоалкіл, C_2 - C_4 -галоїдалкеніл, C_1 - C_4 -алкокси, C_1 - C_4 -галоїдалкокси, C_2 - C_4 -алкоксіалкокси, CO_2R^{14} ,

$C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$, CH_2CN чи L ;

R^2 позначає H , F , Cl , Br , I , CN , CH_3 , OCH_3 , SCH_3 , CF_3 чи OCF_2H ;

R^3 позначає Cl , NO_2 , CO_2CH_3 , $CO_2CH_2CH_3$, $C(O)CH_3$, $C(O)CH_2CH_3$, $C(O)$ -циклопропіл, $SO_2N(CH_3)_2$, SO_2CH_3 , $SO_2CH_2CH_3$, OCH_3 , чи OCH_2CH_3 ;

R^4 позначає C_1 - C_3 -алкіл, C_1 - C_2 -галоїдалкіл, C_1 - C_2 -алкокси, C_2 - C_4 -галоїдалкеніл, F , Cl , Br , NO_2 , CO_2R^{14} , $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$ чи L ;

R^5 позначає H , F , Cl , Br чи CH_3 ;

R^6 позначає C_1 - C_3 -алкіл, C_1 - C_2 -алкокси, C_2 - C_4 -галоїдалкеніл, F , Cl , Br , CO_2R^{14} , $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$ чи L ;

R^7 позначає H , F , Cl , CH_3 чи CF_3 ;

R^8 позначає H , C_1 - C_3 -алкіл чи піридил;

R^9 позначає C_1 - C_3 -алкіл, C_1 - C_2 -алкокси, F , Cl , Br , NO_2 , CO_2R^{14} , $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, OCF_2H , $C(O)R^{20}$, C_2 - C_4 -галоїдалкеніл чи L ;

R^{10} позначає H , Cl , F , Br , C_1 - C_3 -алкіл чи C_1 - C_2 -алкокси;

R^{11} позначає H , C_1 - C_3 -алкіл, C_1 - C_2 -алкокси, C_2 - C_4 -галоїдалкеніл, F , Cl , Br , CO_2R^{14} , $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$ чи L ;

R^{12} позначає галоген, C_1 - C_4 -алкіл чи C_1 - C_3 -алкілсульфоніл;

R^{13} позначає C_1 - C_4 -алкіл;

R^{14} вибирають з групи, що складається з алілу, пропаргілу, оксетан-3-ілу та C_1 - C_3 -алкілу, необов'язково заміщеного щонайменше одним членом, незалежно вибраним з галогену, C_1 - C_2 -алкокси та CN ;

R^{15} позначає H , C_1 - C_3 -алкіл чи C_1 - C_2 -алкокси;

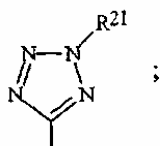
R^{16} позначає C_1 - C_2 -алкіл;

R^{17} позначає Н, C_1 - C_3 -алкіл, C_1 - C_2 -алкокси, аліл чи циклопропіл;

R^{18} позначає Н чи C_1 - C_3 -алкіл,

R^{19} позначає C_1 - C_3 -алкіл, C_1 - C_3 -галоїдалкіл, аліл чи пропаргіл;

R^{20} позначає C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -галоїдалкіл чи C_3 - C_5 -циклоалкіл, необов'язково заміщений галогеном;
n дорівнює 0, 1 чи 2;
L позначає



L^1 позначає CH_2 , NH чи O ;

R^{21} вибирають з групи Н та C_1 - C_3 -алкілу;

X вибирають з групи Н, C_1 - C_4 -алкілу, C_1 - C_4 -алкокси, C_1 - C_4 -галоїдалкокси, C_1 - C_4 -галоїдалкілі, C_1 - C_4 -галоїдалкілітіо, C_1 - C_4 -алкілітіо, галогену, C_2 - C_5 -алкоксіалкілі, C_2 - C_5 -алкоксіалкокси, аміно, C_1 - C_3 -алкіламіно та ді- $(C_1$ - C_3 -алкіл)аміно;

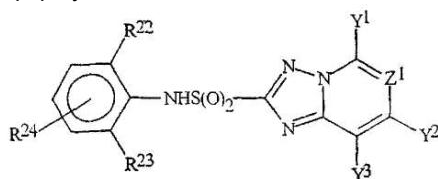
Y вибирають з групи Н, C_1 - C_4 -алкілу, C_1 - C_4 -алкокси, C_1 - C_4 -галоїдалкокси, C_1 - C_4 -алкілітіо, C_1 - C_4 -галоїдалкілітіо, C_2 - C_5 -алкоксіалкілі, C_2 - C_5 -алкоксіалкокси, аміно, C_1 - C_3 -алкіламіно, ді- $(C_1$ - C_3 -алкіл)аміно, C_3 - C_4 -алкенілокси, C_3 - C_4 -алкінілокси, C_2 - C_5 -алкілітіоалкілі, C_2 - C_5 -алкілсульфінілалкілі, C_2 - C_5 -алкілсульфонілалкілі, C_1 - C_4 -галоїдалкілі, C_2 - C_4 -алкінілі, C_3 - C_5 -циклоалкілі, азидо та ціано; i

Z вибирають з групи CH та N ;

за умови, що (i) коли один чи обидва з X та Y позначають C_1 -галоїдалкокси, то Z позначає CH ; i (ii) коли X позначає галоген, то Z позначає CH i Y позначає OCH_3 ,

OCH_2CH_3 , $N(OCH_3)CH_3$, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$ чи OCF_2H .

Прикладами триазолопіримідинів, що передбачаються для використання в даному винаході, є сполуки формули:



у якій:

R^{22} та R^{23} кожний незалежно вибирають з галогену, нітро, C_1 - C_4 -алкілу, C_1 - C_4 -галоїдалкілі, C_1 - C_4 -алкокси, C_1 - C_4 -галоїдалкокси та C_2 - C_3 -алкоксикарбонілу;

R^{24} вибирають з Н, галогену, C_1 - C_2 -алкілу та C_1 - C_2 -алкокси;

Y^1 вибирають з Н, C_1 - C_2 -алкілу та C_1 - C_2 -алкокси;

Y^2 вибирають з Н, F, Cl, Br, C_1 - C_2 -алкілу та C_1 - C_2 -алкокси;

Y^3 вибирають з Н, F та метокси; i

Z^1 вибирають з CH та N ;

за умови, що щонайменше один з Y^1 та Y^2 відрізняється від Н.

Цікавими є зазначені триазолопіримідини, у яких Y^3 позначає Н чи F.

У наведених вище визначеннях, термін "алкіл", що використовується сам чи у складних словах, таких як "алкілітіо" чи "галоїдалкіл", включає лінійний чи розгалужений алкіл, такий як метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, чи різні бутильні ізомери. "Циклоалкіл" включає, наприклад, циклопропіл, циклобутил та цикlopентил. "Алкеніл" включає лінійні чи розгалужені алкени, такі як етеніл, 1-пропеніл, 2-пропеніл та різні бутенільні ізомери. "Алкеніл" також включає полієни, такі як 1,2-пропадієніл та 2,4-бутадієніл. "Алкініл" включає лінійні чи розгалужені алкіни, такі як етиніл, 1-пропініл, 2-пропініл та різні бутинільні ізомери. "Алкініл" може також включати фрагменти, що містять численні потрійні зв'язки, такі як 2,5-гексадіїніл. "Алкокси" включає, наприклад, метокси, етокси, н-пропілокси, ізопропілокси та різні бутоксильні ізомери. "Алкоксіалкіл" позначає алкоксизаміщення алкілу. Приклади "алкоксіалкілу" включають CH_3OCH_2 , $CH_3OCH_2CH_2$, $CH_3CH_2OCH_2$, $CH_3CH_2CH_2OCH_2$ та $CH_3CH_2OCH_2CH_2$. "Алкоксіалкокси" позначає алкоксизаміщення алкоксигрупи. "Алкенілокси" включає лінійні чи розгалужені фрагменти алкенілокси. Приклади "алкенілокси" включають $H_2C=CHCH_2O$, $(CH_3)CH=CHCH_2O$ та $CH_2=CHCH_2CH_2O$. "Алкінілокси" включає лінійні чи розгалужені фрагменти алкінілокси. Приклади "алкінілокси" включають $HC\equiv CCH_2O$ та $CH_3C\equiv CCH_2O$. "Алкілітіо" включає розгалужені чи лінійні фрагменти алкілітіо, такі як метилтіо, етилтіо та різні ізомери пропілтіо. "Алкілітіоалкіл" позначає алкілітіозаміщення алкілу. Приклади "алкілітіоалкілу" включають CH_3SCH_2 , $CH_3SCH_2CH_2$, $CH_3CH_2SCH_2$, $CH_3CH_2CH_2SCH_2$ та $CH_3CH_2SCH_2CH_2$; "алкілсульфінілалкіл" та "алкілсульфонілалкіл" включають відповідні сульфоксиди та сульфони, відповідно. Інші замісники, такі як "алкіламіно", "діалкіламіно", визначаються аналогічно.

Загальне число атомів карбону в групі замісника позначається префіксом " C_1 - C_j ", у якому i та j є числами від 1 до 5. Наприклад, C_1 - C_4 -алкіл позначає групи від метилу до бутилу, включаючи різні ізомери. Як додаткові приклади, C_2 -алкоксіалкіл позначає CH_3OCH_2 ; C_3 -алкоксіалкіл позначає, наприклад, $CH_3CH(OCH_3)$, $CH_3OCH_2CH_2$ чи $CH_3CH_2OCH_2$; i C_4 -алкоксіалкіл позначає різні ізомери алкільної групи, заміщеної алкоксигрупою, що містять загалом чотири атоми карбону, приклади яких включають $CH_3CH_2CH_2OCH_2$ та $CH_3CH_2OCH_2CH_2$.

Термін "галоген (галоїд)", що використовується сам чи у складних словах, таких як "галоїдалкіл", включає флюор, хлор, бром чи йод. Крім того, при використанні у складних словах, таких як "галоїдалкіл", зазначений алкіл може бути частково чи повністю заміщеним атомами галогену, які можуть бути однаковими чи різними. Приклади "галоїдалкілу" включають F_3C , $ClCH_2$, CF_3CH_2 та CF_3CCl_2 . Термін "галоїдалкокси", "галоїдалкілітіо" i т.п., визначаються аналогічно терміну "галоїдалкіл". Приклади "галоїдалкокси" включають CF_3O ,

$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ та $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$. Приклади "галодалкілтіо" включають CCl_3S , CF_3S , $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{S}$ та $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$.

Вказані далі сульфонілсечовинні гербіциди ілюструють сульфонілсечовини, придатні для використання у даному винаході: амідосульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]-сульфоніл]-N-метилметан-сульфонамід), азимсульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]-1-метил-4-(2-метил-2H-тетразол-5-іл)-N-піразол-5-сульфонамід), бенсульфурон-метил (метил-2-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]-сульфоніл]метил]бензоат), хлоримурон-етил (етил-2-[[[(4-хлор-6-метокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), хлорсульфурон (2-хлор-N-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]бензолсульфонамід), циносульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]-2-(2-метоксietокси)бензолсульфонамід), циклосульфамурон (N-[[[2-(циклопропілкарбоніл)феніл]аміно]сульфоніл]-N-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)сечовина), етаметсульфурон-метил (метил-2-[[[(4-етокси-6-(метиламіно)-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), етоксисульфурон (2-етоксифеніл-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]сульфамат), флупірссульфурон-метил (метил-2-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]-сульфоніл]-6-(трифлюорметил)-3-піридинкарбоксилат), флазасульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]-3-(трифлюорметил)-2-піридин-сульфонамід), форамсульфурон (2-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-4-(форміламіно)-N,N-диметилбензамід), галосульфурон-метил (метил-3-хлор-5-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксилат), імазосульфурон (2-хлор-N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]імідазо[1,2- α]піридин-3-сульфонамід), йодсульфурон-метил (метил-4-йод-2-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), мезосульфурон-метил (метил-2-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-4-[[[(метилсульфоніл)аміно]метил]бензоат), метсульфурон-метил (метил-2-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), нікосульфурон (2-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]-сульфоніл]-N,N-диметил-3-піридинкарбоксамід), оксасульфурон (3-оксетаніл-2-[[[(4,6-диметил-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), примісульфурон-метил (метил-2-[[[(4,6-біс(трифлюорметокси)-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), просульфурон (N-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]-2-(3,3,3-

трифлюорпропіл)бензолсульфонамід), піразосульфурон-етил (етил-5-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]-аміно]сульфоніл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксилат), римсульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]-3-(етилсульфоніл)-2-піридинсульфон-амід), сульфометурон-метил (метил-2-[[[(4,6-диметил-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), сульфосульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]-2-(етилсульфоніл)імідазо[1,2- α]піридин-3-сульфон-амід), тифенсульфурон-метил (метил-3-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-2-тіофенкарбоксилат), триасульфурон (2-(2-хлоретокси)-N-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]бензол-сульфонамід), трибенурон-метил (метил-2-[[[(N-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)-N-метиламіно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат), трифлюксисульфурон (N-[[[(4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]карбоніл]-3-(2,2,2-трифлюоретокси)-2-піридинсульфонамід), трифлусульфурон-метил (метил-2-[[[(4-диметиламіно)-6-(2,2,2-трифлюоретокси)-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-3-метилбензоат) та тритосульфурон (N-[[[(4-метокси-6-(трифлюорметил)-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]-2-(трифлюорметил)бензолсульфонамід).

Вказані далі сульфонілсечовини є кращими для використання у розкритому винаході: азимсульфурон, бенсульфурон-метил, хлоримурон-етил, хлорсульфурон, етаметсульфурон-метил, флупірссульфурон-метил, метсульфурон-метил, нікосульфурон, римсульфурон, сульфометурон-метил, тифенсульфурон-метил, трибенурон-метил та трифлусульфурон-метил.

Вказані далі триазолопіримідинові гербіциди ілюструють триазолопіримідини, придатні для використання у даному винаході: клорансулам-метил (метил-3-хлор-2-[[[(5-етокси-7-флюоро[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-іл)сульфоніл]аміно]бензоат, диклосулам (N-(2,6-дихлорфеніл)-5-етокси-7-флюоро[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-сульфонамід, флорасулам (N-(2,6-дифлюорофеніл)-8-флюоро-5-метокси[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-сульфон-амід), флуметсулам (N-(2,6-дифлюорофеніл)-5-метил[1,2,4]триазоло-[1,5- α]піримідин-2-сульфонамід), метосулам (N-(2,6-дихлор-3-метилфеніл)-5,7-диметокси[1,2,4]триазоло-[1,5- α]піримідин-2-сульфонамід) та пенокссулам (2-(2,2-дифлюороетокси)-N-(5,8-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-іл)-6-(трифлюорометил)бензолсульфонамід).

Цікавими для процесу за даним винаходом є сульфонамідні гербіциди, вибрані з групи, що складається з амідосульфурону, азимсульфурону, бенсульфурон-метилу, хлоримурон-етилу, хлорсульфурону, циносульфурону, циклосульфамурону, етаметсульфурон-метилу, етоксисульфурону, флупірссульфурон-метилу, флазасульфурону. Фо-

Процес за умовою 32, 32А чи 32В, у якому неорганічна основа включає щонайменше одну основу, вибрану з карбонату натрію, гідрокарбонату натрію, фосфату натрію, гідроортофосфату натрію, карбонату калію, гідрокарбонату калію, фос-

фату калію та гідроортофосфату калію, включаючи їхні гідратовані форми.

Процес за винаходом, у якому суміш включає флора сулам.

Процес за умовою 33, у якому суміш включає щонайменше приблизно 75 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до флорасуламу.

Процес за умовою 33, у якому суміш включає щонайменше приблизно 100 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до флорасуламу.

Процес за умовою 33, 33А чи 33В, у якому неорганічна основа включає щонайменше одну основу, вибрану з карбонату натрію, фосфату натрію, гідроортофосфату натрію, карбонату калію, фосфату калію та гідроортофосфату калію, включаючи їхні гідратовані форми.

Процес за винаходом, у якому суміш включає флуметсулам.

Процес за умовою 34, у якому суміш включає щонайменше приблизно 75 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до флуметсуламу.

Процес за умовою 34, у якому суміш включає щонайменше приблизно 100 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до флуметсуламу.

Процес за умовою 34, 34А чи 34В, у якому неорганічна основа включає щонайменше одну основу, вибрану з карбонату натрію, фосфату натрію, гідроортофосфату натрію, карбонату калію, фосфату калію та гідроортофосфату калію, включаючи їхні гідратовані форми.

Процес за винаходом, у якому суміш включає метосулам.

Процес за умовою 35, у якому суміш включає щонайменше приблизно 75 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до метосуламу.

Процес за умовою 35, у якому суміш включає щонайменше приблизно 100 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до метосуламу.

Процес за умовою 35, 35А чи 35В, у якому неорганічна основа включає щонайменше одну основу, вибрану з карбонату натрію, фосфату натрію, гідроортофосфату натрію, карбонату калію, фосфату калію та гідроортофосфату калію, включаючи їхні гідратовані форми.

Процес за винаходом, у якому суміш включає пенноксулам.

Процес за умовою 36, у якому суміш включає щонайменше приблизно 75 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до пенноксуламу.

Процес за умовою 36, у якому суміш включає щонайменше приблизно 100 еквівалентних % неорганічної основи по відношенню до пенноксуламу.

Процес за умовою 36, 36А чи 36В, у якому неорганічна основа включає щонайменше одну основу, вибрану з карбонату натрію, фосфату натрію, гідроортофосфату натрію, карбонату калію, фосфату калію та гідроортофосфату калію, включаючи їхні гідратовані форми.

Кращі композиції включають ті, що були виготовлені у відповідності до кращих процесів за винаходом.

Суміш для екструзії у відповідності до процесу за даним винаходом та виготовлена з неї вододи-

спергована гранульована композиція може включати інші активні інгредієнти, крім сульфонамідних гербіцидів. Такі інші активні інгредієнти можуть включати гербіциди, регулятори росту рослин, засоби забезпечення безпечного застосування гербіцидів, інсектициди, антифіданти для комах, мітициди, нематоциди, бактерициди та фунгіциди. Найчастіше, інші активні інгредієнти будуть гербіцидами чи засобами забезпечення безпеки застосування гербіцидів. Приклади гербіцидів включають ацетохлор, ацифлуорфен, аклоніфен, алахлор, алоксидим, аметрин, амікарбазон, амітрол, анілофос, асулам, атразин, азафенідин, бефлутамід, беназолін, бенфлуралш, бенфуресат, бенсулід, бентазон, бензабіциклон, бензофенап, біфенокс, біланафос, біспірібак, бромацил, бромобутид, бромоксиніл, бутахлор, бутафенацил, бутаміфос, бутралін, бутроксидим, бутилат, кафенстрол, карбетамід, карфентразон-етил, хлорамбен, хлорбромурон, хлорфлуренол-метил, хлоридазон, хлортолурон, хлорпрофам, хлорталдиметил, хлортіамід, цинідон-етил, цинметилін, клетодим, клодинафоп-пропаргіл, кломазон, клемпроп, клопіралід, кумілурун, ціаназин, циклоат, циклоксидим, цигалофоп-бутил, 2,4-D, даїмурун, 2,4-DB, дазомет, десмедифам, дикамба, дихлобеніл, дихлорпроп, диклофоп-метил, дифензокват метилсульфат, дифлуфенікан, дифлуфензопір, димефурон, димепіперат, диметакхлор, диметаметрин, диметенамід, диметипін, динітрамін, динотерб, дифенамід, дикват дибромід, дитопір, діурон, ендотал, ЕРТС, еспрокарб, еталфлуралін, етофумесат, етобензанід, феноксапроп-Р-етил, фентразамід, фенурун, флампроп-М, флуазифоп-бутил, флуазифоп-Р-бутил, флуазолат, флукарбазон, флухлоралін, флуфенацет, флуміхлоракпентил, флуміоксазин, флуометурон, флуороглікофен-етил, флуридон, флуорхлоридон, флуороксипір, флуртамон, флутіацет-метил, фомесафен, глүфосинат, гліфосат, галоксифоп, гексазинон, імазаметабенц-метил, імазамокс, імазапін, імазапін, імазаквін, імазетапін, інданофан, іоксиніл, ізопротурон, ізоурон, ізоксабен, ізоксафлутол, ізоксахлортол, лактофен, ленацил, лінурун, МСРА, МСРВ, мекопроп, мекопроп-Р, мефенацет, мефлуїдид, месотрион, метамітрон, метазакхлор, метабензтіазурон, метилдимрон, метобензурун, метобромурон, метолахлор, S-метолахлор, метоксурон, метрибузин, молінат, монолінурун, напроанілід, напропамід, напалам, небурон, норфлуразон, орбенкарб, оризалін, оксадіаргіл, оксадіазон, оксацикломефон, оксифлуорфен, паракват дихлорид, пебулат, пендиметалін, пентанохлор, пентоксазон, фенмедіфам, піклорам, піколінафен, піперофос, претілахлор, продіамін, прометон, прометрин, пропахлор, пропаніл, пропаквізафоп, пропазин, профам, пропізохлор, пропізамід, просульфокарб, пірафлуфен-етил, піразолінат, піразоксифен, пірибензоксим, пірибутикарб, піридат, пірифталід, піримінобак-метил, піритіобак, квінклорак, квінмерак, квізалофоп, квізалофоп-Р, сетоксидим, сидурун, симазін, симетрин, сулкотріон, сульфентразон, 2,3,6-ТВА, тебутам, тебутіурун, тепралоксидим, тербацил, тербуметон, тербутілазин, тербутрин, тенілхлор, тіазопір, тіобенкарб, тіокарбазил, трал-

коксидим, три-алат, триазифлам, триклопір, три-етазин, трифлуралін та вернолат. Приклади засобів для забезпечення безпеки застосування гербіцидів включають беноксакор, BCS (1-бромо-4-[(хлорметил)сульфоніл]бензол), клоквінтоцет-мексил, ціометриніл, дихлормід, 2-(дихлорметил)-2-метил-1,3-діоксолан (MG 191), фенхлоразол-етил, фенклорим, флуразол, флуксофенім, фури-лазол, ізоксадифен-етил, мефенпір-етил, метокси-фенон ((4-мегокси-3-метилфеніл)-(3-метилфеніл)метанон), нафтойний ангідрид та оксабетриніл. Цікавими є композиції, у яких молярне співвідношення інших активних інгредієнтів до сульфонамідних гербіцидів становить від 1:100 до 100:1.

Цікавими є процеси за даним винаходом, у яких суміш для екструзії включає сульфометурон-метил та основу, що містить фосфат натрію, або включає тифенсульфурон-метил та основу, що містить карбонат натрію, або включає трибенурон-метил та основу, що містить карбонат натрію. Як ілюстрація комбінації неорганічних основ, далі цікавим є процес за даним винаходом, у якому суміш для екструзії включає трибенурон-метил та основу, що містить карбонат натрію та фосфат натрію. Також цікавими є екструдовані з пасти сульфонамідні гербіцидні композиції, виготовлені зазначеними процесами.

Суміш для екструзії у відповідності до процесу за даним винаходом може необов'язково містити до 95%, типово, від 5 до 70%, і часто, від 20 до 50% мас., на безводній основі, домішок, вибраних зі змочувальних агентів, диспергентів, змачувальних речовин, розпушувачів, хімічних стабілізаторів та розріджувачів. Фахівець в даній області розуміє призначення та принципи вибору цих домішок.

Змочувальні агенти включають, без обмеження, алкілсульфосукцинати, лаурати, складні алкілсульфатні та фосфатні ефіри, ацетиленненасичені діюли, етоксифторовані спирти, етоксиковані силіціорганічні сполуки, алкілфенолетоксилати, бензолсульфонати, алкілзаміщені бензолсульфонати, алкіл- α -олефісульфонати, нафталінсульфонати, алкілзаміщені нафталінсульфонати, продукти конденсації нафталінсульфонатів і алкілзаміщених нафталінсульфонатів з формальдегідом, та етоксилати спиртів. Цікавими є композиції, що включають до 10% мас. (наприклад, від 0,1 до 5%) змочувального агента на безводній основі. Композиції, виготовлені у відповідності до процесу за даним винаходом, можуть включати значно більшу кількість змочувальних агентів (наприклад, до приблизно 90% мас.), якщо вміст активного інгредієнта та основи будуть відповідно обмежені для забезпечення можливості введення зазначеної кількості змочувального агента.

Диспергенти включають, без обмеження, натрієві, кальцієві та амонієві солі лігнінсульфонатів (необов'язково, поліетоксикованих); натрієві та амонієві солі співполімерів малеїнового ангідриду; натрієві солі конденсованої фенолсульфонової кислоти; і продукти конденсації нафталінсульфонату-формальдегіду. Цікавими є композиції, що включають до 10% мас. (наприклад, від 0,1 до 5%) диспергента на безводній основі. Особливо при-

датними для використання у процесі та композиції за винаходом є лігнінсульфони, такі як лігносульфонат натрію.

Змачувальні речовини включають, без обмеження, полівінілпіролідон, полівініловий спирт та поліетиленоксид. Вони мають середню молекулярну масу більш ніж 50000, температуру плинності розплаву щонайменше 98°C і не мають поверхнево-активних властивостей. Кращим є поліетиленоксид. Цікавими є композиції, що включають до 3% мас. (наприклад, від 0,01 до 2%) змачувальної речовини на безводній основі. Вищі рівні є менш бажаними, тому що вони можуть уповільнити швидкість розкладання гранул.

Розпушувачі запобігають грудкуванню гранул, яке може відбуватися під час зберігання в умовах опалюваного складу. Неорганічні основи, такі як фосфати натрію та амонію, що використовуються для забезпечення еквівалентів основи, також можуть допомогти запобіганню грудкуванню гранул. В тому значенні, що використовується тут, термін "розпушувач" не включає неорганічні основи, які мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a вільної кислоти сульфонамідного компонента. Розпушувачі включають, без обмеження, фосфати натрію та амонію, які не мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a вільної кислоти сульфонамідного компонента (наприклад, дигідроортофосфат натрію), ацетат натрію, гідроксид магнію (всі, необов'язково, у формі гідратів), безводний хлорид кальцію, молекулярні сита, алкілсульфосукцинати натрію, оксиди кальцію та барію. Цікавими є композиції, що включають до 10% мас. (наприклад, від 0,1 до 5%) розпушувача на безводній основі.

Хімічні стабілізатори запобігають розкладанню активного інгредієнта під час зберігання. Неорганічні основи, такі як фосфати літію, натрію та калію, що використовуються для забезпечення еквівалентів основи, також можуть сприяти запобіганню розкладанню активного інгредієнта. В тому значенні, що використовується тут, термін "хімічний стабілізатор" не включає неорганічні основи, які мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a вільної кислоти сульфонамідного компонента. Хімічні стабілізатори включають, без обмеження, фосфати літію, натрію та калію, які не мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a вільної кислоти сульфонамідного компонента (наприклад, дигідроортофосфат натрію); сульфати лужноземельних металів та перехідних металів, таких як магній, цинк, алюміній та ферум; хлорид та оксид кальцію; і борний ангідрид. Цікавими є композиції, що включають до 10% мас. (наприклад, від 0,1 до 5%) хімічного стабілізатора на безводній основі.

Розріджувачі, які включають, без обмеження, зв'язуючі та наповнювачі, можуть бути водорозчинними чи водонерозчинними. Неорганічні основи, такі як фосфати лужних металів, що використовуються для забезпечення еквівалентів основи, можуть також діяти як зв'язуючі чи наповнювачі. В тому значенні, що використовується тут, термін

"розріджувач" не включає неорганічні основи, які мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a вільної кислоти сульфонамідного компонента. Водорозчинними розріджувачами можуть бути, наприклад, солі чи вуглеводи, які швидко розчиняються у воді; необмежуючі приклади включають фосфати лужних металів, що не мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a вільної кислоти сульфонамідного компонента (наприклад, дигідрофосфат натрію), фосфати лужноземельних металів, сульфати натрію, калію, магнію та цинку, хлориди натрію та калію, сорбіт, бензоат натрію, лактозу та сахарозу. Водонерозчинні розріджувачі включають, без обмеження, глини, синтетичні та діатомові діоксиди силіцію, силікати кальцію та магнію, діоксид титану, оксиди алюмінію, кальцію та цинку, карбонат кальцію та магнію, сульфати натрію, калію, кальцію та барію, і вугілля. Кращими є водорозчинні розріджувачі. Цікавими є композиції, що включають до 85% мас (наприклад, від 5 до 70%) розріджувача на безводній основі. Кращими для використання як розріджувачі у процесі та композиції за винаходом є сахариди, включаючи моносахариди (наприклад, глюкоза) та дисахариди (наприклад, лактоза, сахароза), у кількості від приблизно 0,5 до приблизно 50% мас. на безводній основі. Особливо кращими є дисахариди, такі як лактоза та сахароза.

При виготовленні суміші для екструзії, інші компоненти суміші типово змішують з утворенням гомогенної композиції перед додаванням води для того, щоб зробити з суміші придатну для екструзії пасту. Цікавою є тверда композиція (наприклад, порошок), яка містить від 2 до 90% мас. на безводній основі одного чи кількох активних інгредієнтів, включаючи щонайменше одну вільну кислоту сульфонамідного гербіциду; від 0,5 до 94% мас. на безводній основі сахариду, краще, дисахариду, такого як лактоза чи сахароза; від 1 до 20% мас. на безводній основі поверхнево-активного компонента, який краще включає диспергент, наприклад, лігнінсульфонатний диспергент (наприклад, лігносульфонат натрію) та, необов'язково, змочувальний агент, наприклад лаурилсульфатну сіль (наприклад, лаурилсульфат натрію); і щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи, вибраної з еквівалентів неорганічних основ, що мають pK_a спряженої кислоти щонайменше на 2,1 одиниці більше, ніж найвищий pK_a компонента вільної кислоти сульфонамідного гербіциду; у якому щонайменше 10% вмісту сульфонамідного гербіциду в композиції знаходиться у формі вільних кислот. Зазначена сахаридвмісна тверда композиція може необов'язково включати додаткові інгредієнти; причому сума % мас., всіх інгредієнтів у зазначеній композиції дорівнює 100% на безводній основі.

Незволжена гомогенна суміш може бути розмелена у разі потреби з утворенням порошку для екструзії. Розміри частинок порошку для екструзії можуть змінюватися у значному ступеню, але забезпечують у відповідності до процесу за даним винаходом екструдовану сульфонамідну композицію, яка має гарну диспергованість, гербіцидну ефективність та властивості очищення розпилю-

вального обладнання. Типово, після помелу порошок для екструзії має середній розмір частинок менш ніж приблизно 60 мікрон (мкм), причому щонайменше 90% частинок є меншими, ніж приблизно 300 мікрон, де розмір частинок є еквівалентним сферичним діаметром частинок, тобто, діаметром сфери рівного з частинками об'єму. Помел з використанням такого обладнання, як молоткові млини, типово може забезпечити значно більш тонкодисперсні порошки, що може збільшити швидкість диспергування чи поліпшити інші властивості сульфонамідної композиції, виготовленої за даним процесом. Середній розмір частинок порошку для екструзії є моментальним об'ємним середнім, також відомим як об'ємне середнє та середнє де Брукера. Що стосується розподілу частинок порошку за розміром, процентна частка частинок також вказується в розрахунку на об'єм (наприклад, "щонайменше 90% частинок с меншими ніж приблизно 300 мікрон" означає, що щонайменше 90% від загального об'єму частинок складається з частинок, які мають еквівалентні сферичні діаметри менш ніж приблизно 300 мікрон). Принципи гранулометричного аналізу є добре відомими фахівцям; стислий технічний огляд наведений у A.Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis" (документ MRK034, опублікований фірмою Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK). Об'ємний розподіл частинок у порошках може бути зручно виміряний такими методами, як малокутове лазерне світлорозсіяння (відоме також як LALLS та лазерна дифракція), яке ґрунтується на тому, що кут дифракції є зворотно пропорційним до розміру частинок. Комерційно доступні інструменти, придатні для проведення аналізу об'ємного розподілу частинок у порошках методом LALLS, включають Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Кращим є процес за даним винаходом, у якому порошок для екструзії має середній розмір частинок менш ніж приблизно 30 мікрон, ще краще, менш ніж приблизно 20 мікрон, і найкраще, менш ніж приблизно 15 мікрон, та у якому щонайменше 90% частинок є меншими ніж приблизно 100 мікрон, ще краще, меншими ніж приблизно 40 мікрон, і найкраще, меншими ніж приблизно 30 мікрон. За іншим варіантом, помел компонентів може проводитися роздільно перед їхнім введенням у суміш. У деяких випадках, достатньо розмелювати лише водонерозчинні компоненти. Придатні млини включають, без обмеження, лабораторні високошвидкісні роторні млини, такі як Techmar® A10 Analytical Mill, та промислові молоткові млини і млини з пневмокласифікаторами, такі як вироблювані фірмою Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, NJ.

Для того, щоб зробити суміш придатною для екструзії, додають воду для утворення придатної для екструзії пасти. Суміш сухих компонентів типово подають до змішувача із зсувним зусиллям від малого до помірного, чи до місильної машини, звозжують водою та перемішують до одержання придатної для екструзії пасти. Вода може додаватися розбризкуванням чи струменем. Типово, для одержання придатної для екструзії пасти потрібно від 5 до 50% води від ваги суміші сухих компонентів (тобто, від 5 до 50 частин води на 100 вагових

частин суміші сухих компонентів) За іншим варіантом, до води можуть бути додані водорозчинні інгредієнти. Водорозчинні інгредієнти, що можуть бути додані, включають, наприклад, але без обмеження ними, інші леткі розчинники, такі як низькомолекулярні спирти (наприклад, метанол, етанол та ізопропанол), а також нелеткі інгредієнти для складання композицій, описані вище (наприклад, змочувальні агенти, диспергенти, змашувальні речовини, розпушувачі, хімічні стабілізатори та розріджувачі), які є водорозчинними. Також, частина чи всі еквіваленти неорганічних основ в суміші можуть бути спочатку розчинені у воді. Типово додана вода не містить водорозчинних інгредієнтів, крім домішок, звичайно присутніх у водопровідній (тобто, питній) воді. Придатні змішувачі включають, без обмеження, обладнання для харчової промисловості, сигма-лопатеві змішувачі (такі як "Kneadmaster", що виробляється фірмою The Patterson Foundry & Machine Co., East Liverpool, OH), глиномішалки та місильні машини безперервної дії (такі як вироблювані фірмою LCI Corporation, Charlotte, NC).

Екструзія здійснюється шляхом пропускання пасти через екструдер пасти для одержання екструдату (вологої екструдованої стрічки). Приклади екструдерів пасти включають, без обмеження, ситові екструдери, радіальні екструдери та чашкові екструдери; такі як вироблювані фірмою LCI Corporation, Charlotte, NC. Екструдер обладнаний мундштуком чи ситом з діаметром отворів типово від 0,3 до 3мм, краще, від 0,5 до 1,5мм, найкраще, від 0,7 до 1,0мм.

Екструдат потім висушують. Для сушіння екструдату можуть бути використані різноманітні способи. Звичайні способи сушіння включають лоткове, ротаційне, у псевдозрідженому шарі та у псевдозрідженому шарі з віброефектом. Способи сушіння, при яких екструдат піддають вібрації, перекочуванню чи іншим формам перемішування, допомагають також розділити екструдовану стрічку на коротші відрізки і, зрештою, на гранули, які можна дозувати об'ємними методами. Сушіння у псевдозрідженому шарі є кращим, оскільки зрідження посилює ламання висихаючої екструдованої стрічки на окремі гранули при ударі. Найкращим є сушіння у псевдозрідженому шарі з віброефектом. Висихування до рівнів вологості менш ніж 5% (краще, менш ніж 3%), вимірюваних за допомогою терезів для вимірювання вологості, таких як вироблених фірмою Mettler, Inc., Toledo, OH, дає отверділі гранули, що не мають липких властивостей. Отверділі неліпкі гранули є кращими, тому що вони мають знижену здатність до агломерації. Температури сушіння, вищі ніж приблизно 40°C, краще, щонайменше 60°C, але не вище 110°C, типово, не вище 90°C, дозволяють ефективно одержати потрібні рівні вологості.

Перед пакуванням та використанням, висушені екструдовані гранули типово просівають для видалення дрібняка та будь-яких агломерованих грудок, а також, можливо, для подрібнення екструдованих гранул на коротші відрізки. Відповідно, процес за даним винаходом може додатково включати стадію просівання висушеного екструдату.

Композиції гранул з довжиною, яка робить їх придатними для дозування об'ємними методами, можуть бути одержані шляхом подрібнення висушених гранул шляхом просівання для одержання розподілу за довжиною від приблизно 0,3 до приблизно 7мм, краще, від приблизно 0,5 до приблизно 5мм, і найкраще, від приблизно 0,7 до приблизно 4мм. За іншим варіантом, висушені гранули можуть бути подрібнені за допомогою ротаційного просіювача, як описано у патенті США №6270025, з одержанням розподілу за довжиною, що є особливо придатним для одержання гомогенної суміші, як описано у патенті США №6022552.

Було виявлено, що, крім значно поліпшеної придатності для очищення резервуара обприскувача, композиції, виготовлені з суміші, яка містить щонайменше приблизно 50 еквівалентних % основи у відповідності до процесу за даним винаходом, забезпечують за певних умов значно кращі властивості боротьби з бур'янами, ніж порівняльні композиції, виготовлені з суміші, що не містить основи чи містить меншу її кількість. Оскільки граничним значенням показника боротьби з бур'янами є 100%, краща боротьба з бур'янами при використанні композиції за даним винаходом, скоріш за все, буде реалізована, коли зазначені порівняльні композиції забезпечують показники контролю менш ніж 100%. Такі умови включають обробку важких для контролю видів бур'янів, які можуть бути лише пригнічені зазначеними порівняльними композиціями замість ефективного знищення. Поліпшена гербіцидна ефективність композиції за даним винаходом може також бути реалізована при боротьбі з інакше відносно легкими для контролю видами бур'янів з низькими дозами внесення, при яких зазначені порівняльні композиції забезпечують лише пригнічення. Інші умови, у яких композиції за даним винаходом можуть забезпечувати суттєво поліпшений контроль бур'янів, включають застосування з використанням відносно малих об'ємів розбризкуваної композиції. Композиції за даним винаходом можуть усунути необхідність додавати до розбризкуваної рідини допоміжні поверхнево-активні речовини крім тих, що входять до складу композиції, хоч додавання таких поверхнево-активних речовин також може поліпшити контроль бур'янів з використанням композицій за даним винаходом.

Вважається, що фахівці в цій області техніки, використовуючи наведений вище опис, можуть в повному обсязі застосовувати даний винахід без додаткового детального опису. Наведені далі Приклади, таким чином, повинні тлумачитися як чисто ілюстративні та такі, що ніяким чином не обмежують винахід.

Аналітичний приклад 1

Ілюстративна процедура визначення pK_a сульфонамідного гербіциду

Готують маточний буферний розчин шляхом розчинення тригідрату ацетату натрію (6,8г), декагідрату фосфату натрію (19,0г) та декагідрату борату натрію (19,1г) у високочистій воді (500мл). Цей маточний буферний розчин типово розводять 100-кратно високочистою водою, одержуючи 0,001M тестовий буферний розчин, який має pH в

інтервалі від pH 9 до pH 10. Якщо треба, може бути приготовлений більш концентрований буфер. Готують маточний розчин вільної кислоти сульфонамідного гербіциду в органічному розчиннику, краще, розчиннику, змішваному з водою, такому як ацетон. Концентрація маточного розчину не повинна перевищувати найменшого значення з 1M чи половини концентрації насичення для використуваного органічного розчинника.

Для реєстрації спектрів сульфонамиду при різних pH використовують УФ/видимий спектрофотометр, обладнаний засобами температурного контролю, придатними для підтримання температури на рівні температури тестування (наприклад, 20°C). Для холостого дослідження використовують 0,001M буферний розчин. Реєструють спектри для аліквот маточного розчину сульфонамиду, які додають до розчину хлористоводневої кислоти (pH<2) та розчину гідроксиду натрію (pH>10), відповідно. Визначають оптимальну аналітичну довжину хвилі, на якій кислотна та основна (сольові) форми сульфонамиду істотно відрізняються одна від одної за поглинанням та використовують її у подальшому аналізі. Аліквоту маточного розчину сульфонамиду поміщають у колбу і розчинник випаровують під азотом. Додають в колбу буферний розчин (0,001M, 100мл) і суміш перемішують за допомогою магнітної мішалки для одержання тестованого розчину. Вимірюють pH за допомогою каліброваного pH-метра, здатного розрізняти різницю у 0,1 одиниці pH чи менше. Значення pH тестованого розчину доводять до приблизно pH 2 за допомогою хлористоводневої кислоти, а потім додають поступово розчин гідроксиду натрію таким чином, щоб величина pH змінювалася на приблизно 0,5 одиниці чи менше на одне додавання до pH 10-12, і реєструють УФ/видиме поглинання як функцію зміни pH на аналітичній довжині хвилі. Проводять регресійний аналіз кривої залежності поглинання від pH на основі нелінійної моделі методом найменших квадратів для визначення pH, при якому вільна кислота сульфонамиду та сульфонамідна сіль будуть присутніми в еквімолярній кількості; це значення pH є величиною pK_a сульфонамиду. Випробування краще проводять з кількома паралельними дослідженнями для забезпечення точності.

Аналітичний приклад 2

Ілюстративна процедура визначення розчинності сульфонамідного гербіциду в буфері з pH 7

Готують маточний буферний розчин з pH 7 шляхом додавання водного розчину гідроксиду натрію (0,1M, 145мл) до водного розчину дигідроортофосфату калію (0,1M, 250мл), а потім додавання достатньої кількості дистильованої води для доведення кінцевого об'єму до 500мл. До посудини для перемішування, що містить маточний буферний розчин, додають сульфонамід у кількості,

яка від щонайменше 1 до приблизно 5 разів перевищує кількість, потрібну для насичення, при температурі тестування (наприклад, 20°C). Суміш перемішують за допомогою магнітної мішалки в темряві, підтримуючи її при температурі тестування. Періодично відбирають зразки для аналізу. Зразки центрифугують за допомогою високошвидкісної центрифуги з контрольованою температурою при температурі тестування протягом приблизно 20 хвилин при $\geq 12000 \times g$ для видалення суспендованих частинок. Відбирають аліквоту кожної надосадної рідини для аналізу.

Концентрацію сульфонамиду в надосадній рідині визначають методом рідинної хроматографії високого тиску (ВЕРХ), придатним для даного конкретного сульфонамиду. Типово, у способі ВЕРХ використовують оберненофазову хроматографічну колонку та УФ-детектування. Спосіб повинен включати обчислення оптимізованих калібрувальних кривих на основі щонайменше трьох стандартних розчинів методом лінійного регресійного аналізу. Вимірюють також pH надосадної рідини за допомогою каліброваного pH-метра, здатного розрізняти різницю в 0,1 одиниці pH чи менше, для підтвердження того, що pH дорівнює 7.

Зразки послідовно відбирають з посудини для перемішування та аналізують доти, поки три послідовні зразки не матимуть однакової концентрації чи незначні розбіжності у концентрації. Випробування краще проводять з кількома паралельними дослідженнями для забезпечення точності.

Приклади процесу складання композицій

Композиції готують шляхом змішування інгредієнтів у вказаному процентному співвідношенні для одержання від 20 до 50 грамів незволоженої суміші. Якщо не вказано інше, композиції містять 50% сульфонамідного гербіциду, 0,5% Supralate® ME Dry (лаурилсульфат натрію, продається фірмою Witco Inc, Greenwich, CT), 5% Reax® 8SB (лігносульфонат натрію, продається фірмою Westvaco Corp., N. Charleston Heights, SC), та неорганічну основу в кількості, потрібній для забезпечення вказаної кількості еквівалентів основи (по відношенню до сульфонамідного гербіциду) у кінцевій композиції. Решта композиції складається з сахарози та/або моногідрату лактози. Суміш змішують та розмелюють у високошвидкісному ротаційному млині. Розмелену суміш (від 10 до 15г) та воду (від 2 до 5мл) змішують з використанням як змішувача ротаційного млина на низькій швидкості для утворення пасти, яку потім екструдують крізь мундштук з отвором 1,0мм. Вологий екструдат висушують при 70°C у вакуумній печі, а потім просівають крізь сита 0,71 - 2мм для одержання гранул продукту. Склад композицій за прикладом вказаний у Таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики композицій за прикладом

Пр	Інгредієнт сульфонамідного гербіциду	Кількість сульфонамиду, (%)	Supralate ME (%)	Reax SSB (%)	Сахароза (%)	Лактоза (*) (%)	Інгредієнт основи	Основа (%)
1	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	43,5	немає	—
2	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	34,5	Na ₂ HPO ₄	9,0
3	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	6,5	Na ₂ HPO ₄	37,0
4	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	36,5	K ₃ PO ₄	7,0
5	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	16,5	K ₃ PO ₄	27,0
6	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	40,1	Na ₂ CO ₃	3,4
7	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	29,5	Na ₂ CO ₃	14,0
8	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	36,5	KHCO ₃	7,0
9	Тифенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	1,0	17,5	KHCO ₃	26,0
10	Сульфометурон-метил	50,0	0,5	5,0	3,0	41,5	немає	-
11	Сульфометурон-метил	50,0	0,5	5,0	3,0	38,6	Na ₃ PO ₄ (**)	2,9
12	Сульфометурон-метил	50,0	0,5	5,0	3,0	35,9	Na ₃ PO ₄ (**)	5,6
13	Сульфометурон-метил	50,0	0,5	5,0	3,0	30,1	Na ₃ PO ₄ (**)	11,4
14	Сульфометурон-метил	50,0	0,5	5,0	3,0	19,1	Na ₃ PO ₄ (**)	22,4
15	Сульфометурон-метил	36,5	0,4	3,6	2,2	24,5	Na ₃ PO ₄ (**)	32,8
16	Сульфометурон-метил	50,0	0,5	4,0	0,0	0,5	Na ₃ PO ₄	45,0
17	Бенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	44,5	немає	-
18	Бенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	41,1	Na ₂ CO ₃	3,4

19	Бенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	37,8	Na ₂ CO ₃	6,7
20	Бенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	31,5	Na ₂ CO ₃	13,0
21	Бенсульфурон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	18,5	Na ₂ CO ₃	26,0
22	Трибенулон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	44,5	немає	-
23	Трибенулон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	37,8	Na ₂ CO ₃	6,7
24	Трибенулон-метил	50,0	0,5	5,0	0,0	18,0	Na ₂ CO ₃	26,5

(*) Масові проценти включають також воду гідратації та технічні домішки у композиції.

(*¹) Na₂PO₄ додають у формі додекагідрату, але вказана кількість розрахована як безводний еквівалент.

Гранульовані композиції оцінюють за допомогою описаної далі процедури тесту на очищення, яка визначає кількість залишків сульфонамідного гербіциду, що може потенційно залишитися у вигляді органічних осадів в резервуарі обприскувача.

Лабораторна процедура тесту на очищення

Випробування проводять шляхом диспергування у воді зразка гранульованої композиції для одержання концентрації, яка нормально використовується при застосуванні гербіциду 600млн⁻¹ для тифенсульфурон-метилу і 350млн⁻¹ для сульфометурон-метилу, бенсульфурон-метилу та трибенулон-метилу. Відповідну кількість гранул додають до водопровідної води (300мл) у хімічному стакані на 400мл і перемішують за допомогою магнітної мішалки протягом 2 хвилин. Після перемішування додають Tilt® 250 (1,5мл, композиція пропіконазолу, комерційно доступна від фірми Syngenta, Basil, Switzerland). Суміш потім перемішують ще 2 хвилини, після чого одержану дисперсію дозують трьома аліквотами по 100мл у поліетиленові пляшки об'ємом 118мл (4 унції). Пляшки укупорюють, двічі перевертають і залишають на ніч.

Після витримування протягом ночі, кожен окрему пляшку двічі перевертають і рідкий вміст виливають. Додають водопровідну воду (10мл) і пляшку перевертають доти, поки весь осад не буде знов суспендований, після чого вміст виливають. Додають водопровідну воду (100мл), пляшку двічі перевертають і потім залишають стояти нерухомо протягом 10 хвилин. Пляшку ще двічі перевертають і вміст виливають. Додають до пляшки ацетонітрил (10мл) для екстрагування залишкового матеріалу. Ацетонітрильний розчин аналізують методом оберненофазової рідинної хроматографії з УФ-детектуванням. Бальний показник очищення (концентрація сульфонамідного гербіциду в ацетонітрильному розчині) в млн.⁻¹ наведений у Таблиці 2 нижче. Нижчі значення показника очищення відповідають більш ефективному очищенню у порівнянні з вищими значеннями показника. Тест на очищення повторюють двічі для прикладів композицій 1, 10 та 17, які не містять основи, і два набори даних наведені окремо

Таблиця 2

Характеристики композицій за результатами тесту на очищення

Пр.	Інгредієнт сульфонамідного гербіциду	Кількість сульфонамід, (%)	Інгредієнт основи	Осно ва (%)	Приблизно еквівалентних % основи по відношенню до одиниць сульфонамід (S.U.)	Показник очищення (млн ⁻¹ S.U.)
1	Тифенсульфурон-метил	50,0	немає	-	0	203, 150
2	Тифенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ HPO ₄	9,0	49	2
3	Тифенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ HPO ₄	37,0	202	0
4	Тифенсульфурон-метил	50,0	K ₃ PO ₄	7,0	51	66
5	Тифенсульфурон-метил	50,0	K ₃ PO ₄	27,0	197	4

6	Тифенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	3,4	50	9
7	Тифенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	14,0	204	0
8	Тифенсульфурон-метил	50,0	KHCO ₃	7,0	54	3
9	Тифенсульфурон-метил	50,0	KHCO ₃	26,0	201	0
10	Сульфометурон-метил	50,0	Немає	-	0	280, 310
11	Сульфометурон-метил	50,0	Na ₃ PO ₄	2,9	13	280
12	Сульфометурон-метил	50,0	Na ₃ PO ₄	5,6	25	270
13	Сульфометурон-метил	50,0	Na ₃ PO ₄	11,4	50	290
14	Сульфометурон-метил	50,0	Na ₃ PO ₄	22,4	99	50
15	Сульфометурон-метил	36,5	Na ₃ PO ₄	32,8	197	1
16	Сульфометурон-метил	50,0	Na ₃ PO ₄	45,0	198	2
17	Бенсульфурон-метил	50,0	Немає	-	0	330, 190
18	Бенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	3,4	26	190
19	Бенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	6,7	51	220
20	Бенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	13,0	100	120

21	Бенсульфурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	26,0	199	6
22	Трибенурон-метил	50,0	Немає	-	0	70
23	Трибенурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	6,7	50	5
24	Трибенурон-метил	50,0	Na ₂ CO ₃	26,5	198	0

Композиції Прикладів 1, 10, 17 та 22 ілюструють звичайні екструдовані з пасти гранульовані сульфонамідні гербіцидні композиції, які не містять неорганічної основи чи містять незначну її кількість. Як можна побачити з даних у Таблиці 2, гранульовані композиції, виготовлені у відповідності до процесу за даним винаходом з вмістом приблизно 50 еквівалентних процентів основи, забезпечують набагато нижчі рівні сульфонамідного гербіциду в ацетоні грильному промивному розчині при використанні як сульфонамідного гербіциду тифенсульфурон-метилу, особливо ефективним, в % мас, при використанні у процесі виготовлення

композиції тифенсульфурон-метилу з малою кількістю залишків за даним винаходом був карбонат натрію. Для трибенурон-метилу при 50 еквівалентних процентах основи досягався дуже значний ефект. У випадку сульфометурон-метилу та бенсульфурон-метилу для досягнення значного ефекту було потрібно близько 100 еквівалентних процентів основи, а збільшення кількості основи до близько 200 еквівалентних процентів зменшувало залишок до нехтовно малих рівнів. Це свідчить про те, що гранульовані композиції, виготовлені у відповідності до процесу за даним винаходом, можуть забезпечувати значно меншу кількість зали-

шків сульфонамідних гербіцидів у розпилюваль-
ному обладнанні.

Приклади тестування гербіцидів

Виготовлення композиції

Були виготовлені зразки композицій за При-
кладами 1, 5 та 7 (тифенсульфурон-метил) та
Прикладами 22 та 24 (трибенурон-метил) у відпо-
відності до процедури, описаної вище у розділі
Прикладів процесу складання композицій.

Біотестування у теплиці

Різні композиції тифенсульфурон-метилу та
трибенурон-метилу оцінювали шляхом проведен-
ня окремих випробувань на *Convolvulus arvensis* L.
(березка польова) та *Galium aparine* L. (підмарен-
ник чіпкий). Обидва види висівали на глибину при-
близно 1-2 см у пластикові горшечки розміром
15 см. *Convolvulus arvensis* проріджували після
сходження до двох рослин, а *Galium aparine* прорі-
джували до трьох рослин. Горшечки містили син-
тетичне середовище для вирощування (середо-
вище для горшечків Redi-Earth®, Scotts-Sierra
Horticultural Products Company, Marysville, OH
43041) і поливалися та удобрювалися для швидко-
го росту. Металогалогенні лампи, які забезпечува-
ли 160 мкЕ (мікроейнштейн)/м²/с фотосинтетично
активного випромінювання, використовувалися
додатково до природного освітлення протягом 16-
годинного світлового періоду, якщо інтенсивність

освітлення була нижчою за 500 мкЕ/м²/с. Денна
температура становила 28±2°C, а нічна темпера-
тура становила 22±2°C. *Convolvulus arvensis* та
Galium aparine вирощували обидва протягом 19
днів та відбирали приблизно однакові рослини
перед обприскуванням. Висота рослин *Convolvulus*
arvensis та *Galium aparine* складала 10-13 см та 4-
6 см, відповідно.

Розбризкувані суміші виготовляли з викорис-
танням деіонізованої води при кімнатній темпера-
турі. Суміші розбризкували при об'ємній витраті
94 л/га приблизно через одну годину після приготу-
вання. Обробку повторювали чотири рази і прово-
дили за допомогою плоскої насадки для вентиля-
тора (модель TeeJet® flat-fan SS8001E, Spraying
Systems Co., Wheaton, IL 60188) з висоти 51 см при
тиску розбризкування 138 кПа. У вказаних випад-
ках використовували поверхнево-активну речови-
ну cetareth-25 (поліетиленгліколевий простий
ефір цетеарилового спирту (суміш цетилового та
стеарилового спиртів), який містить в середньому
25 етиленгліколевих ланок) в кількості 0,1% від
об'єму розбризкуваної суміші. Паростки рослин
зважували через 15 днів після обробки, і визнача-
ли інгібування ваги сирової тканини у порівнянні з
необробленими рослинами. Середні значення,
виражені як процент інгібування, наведені у Таб-
лиці 3.

Таблиця 3

Порівняння активності композицій тифенсульфурон-метилу та трибенурон-
метилу на *Convolvulus arvensis* та *Galium aparine* з додаванням та без додавання
0,1% мас./мас. неіонної поверхнево-активної речовини cetareth-25

Гербіцид	Норма внесення (г акт.інгр./га)	Компо- зиція	Неіонна поверхнево- активна речовина	% Інгібування <i>Convolvulus</i>	% Інгібування <i>Galium</i>
Тифенсульфу- рон-метил	15	Пр. 1	Немає	35	87
			Cetareth-25	84	97
		Пр.5	Немає	72	89
			Cetareth-25	91	98
		Пр.7	Немає	69	88
			Cetareth-25	94	96
	45	Пр. 1	Немає	61	94
			Cetareth-25	89	97
		Пр.5	Немає	79	92
			Cetareth-25	94	99
		Пр.7	Немає	78	96
			Cetareth-25	95	98
Трибенурон- метил	15	Пр.22	Немає	81	61
			Cetareth-25	88	92
		Пр.24	Немає	84	83
			Cetareth-25	90	94
	45	Пр.22	Немає	78	90
			Cetareth-25	92	96
		Пр.24	Немає	89	91
			Cetareth-25	93	96

Як можна побачити з результатів, наведених у Таблиці 3, екструдовані з пасти композиції тифенсульфурон-метилу, виготовлені з суміші, що містить основу у відповідності до процесу за даним винаходом (тобто, Приклади композицій 5 та 7) забезпечують набагато кращий контроль *Convolvulus arvensis*, ніж порівняльна композиція, виготовлена з суміші без доданої основи (тобто, Приклад композиції 1). Хоч додавання поверхнево-активної речовини *seteareth-25* до розбризкуваного розчину підвищувало ефективність порівняльного Прикладу композиції 1, поверхнево-активна речовина також додатково підвищувала ефективність Прикладів композицій 5 та 7, так що найкращі результати боротьби з *Convolvulus arvensis* були одержані при використанні *seteareth-25* з Прикладами композицій 5 та 7, виготовленими у відповідності до процесу за даним винаходом. Як можна також побачити з результатів, наведених у Таблиці 3, екструдовані з пасти композиції трибенурон-метилу, виготовлені з суміші, що містить основу у

відповідності до процесу за даним винаходом (тобто, Приклад композиції 24), забезпечують набагато кращий контроль *Convolvulus arvensis* при обох випробованих нормах внесення, а також набагато кращий контроль *Galium aparine* при меншій (15г акт.інгр./га) нормі внесення, ніж порівняльна композиція, виготовлена з суміші без доданої основи (тобто, Приклад композиції 22). Ефективність обох композицій трибенурон-метилу зростала при додаванні поверхнево-активної речовини *seteareth-25* до розбризкуваних розчинів. В цьому випробуванні з біотестування композиції, виготовлені у відповідності до процесу за даним винаходом, показали кращі результати на бур'янах, які не були знищені повністю порівняльними композиціями при випробуваних нормах внесення. Ці результати демонструють іншу значну перевагу композицій, виготовлених у відповідності до процесу за даним винаходом, крім поліпшених властивостей очищення розпилювального обладнання.