



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100677** (13) **C2**  
(51) МПК**C07D 239/54** (2006.01)**A01N 43/48** (2006.01)**A01N 43/54** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2009 04213</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Шмідт Томас (DE),</b> <b>Гехардт Йоахім (DE),</b> <b>Льор Сандра (DE),</b> <b>Кайль Міхаель (DE),</b> <b>Веверс Ян Хендрік (NL/DE),</b> <b>Ерк Петер (DE),</b> <b>Закселль Хайді Емілія (FI/DE),</b> <b>Хампрехт Герхард (DE),</b> <b>Зайтц Вернер (DE),</b> <b>Майср Гуідо (DE),</b> <b>Вольф Бернд (DE),</b> <b>Кокс Герхард (DE),</b> <b>Міхель Альфред (DE),</b> <b>Цагар Сірілл (DE/CN),</b> <b>Райнхард Роберт (DE),</b> <b>Зіверніх Бернд (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>12.10.2007</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>БАСФ СЕ,</b> D-67056 Ludwigshafen, Germany (DE)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.01.2013</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>06122265.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 01/83459, 08.11.2001, A WO 2006/010474, 02.02.2006, A WO 2005/054208, 16.06.2005, A WO 03/097589, 27.11.2003, A
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>13.10.2006</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.06.2009, Бюл.№ 12</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.01.2013, Бюл.№ 2</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/EP2007/060879, 12.10.2007</b>	

**(54) КРИСТАЛІЧНА ФОРМА 2-ХЛОР-5-[3,6-ДИГІДРО-3-МЕТИЛ-2,6-ДІОКСО-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-1-(2Н)-ПІРИМІДИНІЛ]-4-ФТОР-N-[[МЕТИЛ-(1-МЕТИЛЕТИЛ)АМІНО]СУЛЬФОНІЛ]БЕНЗАМІДУ****(57) Реферат:**

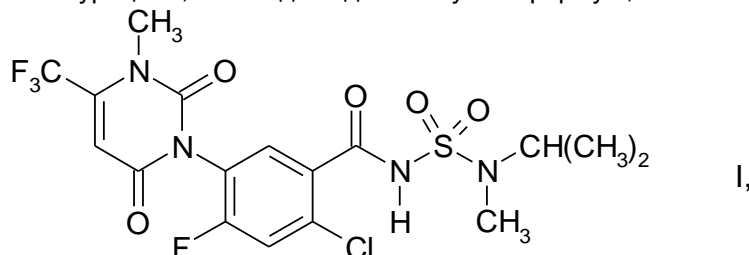
Даний винахід стосується кристалічної формі 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2Н)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]бензаміду, способу її одержання, а також препаратів для захисту рослин, що містять вказану сполуку.

UA 100677 C2



Даний винахід відноситься до кристалічної форми 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2H)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]бензаміду, який надалі також зазначається як фенілурацил I. Винахід також відноситься до способу одержання цієї кристалічної форми, а також до препаратів для захисту рослин, які містять цю кристалічну форму фенілурацилу.

Фенілурацил I, який відповідає наступній формулі,



представляє собою гербіцидно діючу речовину, яка відома з заявки WO 01/083459. Інші способи його одержання відомі з WO 03/097589, WO 05/054208 і WO 06/097589, а також з більш ранньої міжнародної заявки PCT/EP 2006/062414. Всі відомі способи одержання фенілурацилу I, надають його як аморфну речовину.

Власні дослідження заявника показали, що аморфний фенілурацил I для одержання композицій, які містять речовину у вигляді твердої речовини, є придатним тільки умовно. Зокрема в багатофазних композиціях можуть існувати труднощі, які стосуються стабільності.

Тепер несподівано було винайдено, що завдяки придатному способу одержують кристалічну, по суті не що містить розчинник, форму фенілурацилу I, яка не має цього недоліку. До того ж несподівано було виявлено, що ця кристалічна форма має кращу гербіцидну ефективність і в цілому ряді культур кращою переносимістю корисними рослинами, ніж відома до цього часу аморфна форма фенілурацилу I. До того ж відповідно до винаходу кристалічна форма є більш густою, ніж відома до цього часу аморфна форма і при одержанні виникає у вигляді дискретних кристалів або кристалітів. А потому з нею легше поводитися, ніж з формою I.

Відповідно до цього даний винахід відноситься до кристалічної форми, що по суті не містить розчинник 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2H)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]бензаміду.

Для відмінності від відомої аморфної форми, надалі зазначається як форма I, відповідно до винаходу, форма, що по суті не містить розчинник фенілурацилу I надалі також зазначається як форма II.

Відносно форми II вираз "що по суті не містить розчинник" означає, що форма II відповідно до винаходу не містить кількостей розчинників, що виявляються вбудовано в кристалічній решітці, тобто доля розчинника в кристалічній решітці знаходиться нижче 10 моль-%, зокрема не більш ніж 5 моль-%, в перерахуванні на фенілурацил I.

Відповідно до винаходу форма II може бути ідентифікована за допомогою рентгенівської порошкової дифрактометрії на основі її дифракційної діаграми. Так показує при 25 °C з застосуванням Cu-K $\alpha$ -випромінювання (1,54178 Å) одержана рентгенівська порошкова дифрактограма щонайменше 2, як правило, щонайменше 4, часто щонайменше 6, зокрема щонайменше 8 і особливо всі з відображень, наведених в наведеній нижче таблиці 1 як 2 $\theta$ -значення, відповідно як міжплощинні відстані d:

Таблиця 1

$2\theta$	$d [\text{\AA}]$
$6,3 \pm 0,2^\circ$	$14,92 \pm 0,3$
$9,4 \pm 0,2^\circ$	$9,37 \pm 0,2$
$10,9 \pm 0,2^\circ$	$8,15 \pm 0,1$
$11,9 \pm 0,2^\circ$	$7,45 \pm 0,05$
$12,6 \pm 0,2^\circ$	$7,02 \pm 0,05$
$15,0 \pm 0,2^\circ$	$5,90 \pm 0,05$
$15,8 \pm 0,2^\circ$	$5,62 \pm 0,04$
$17,1 \pm 0,2^\circ$	$5,19 \pm 0,03$
$20,0 \pm 0,2^\circ$	$4,44 \pm 0,02$
$20,4 \pm 0,2^\circ$	$4,36 \pm 0,02$
$24,7 \pm 0,2^\circ$	$3,61 \pm 0,02$
$25,2 \pm 0,2^\circ$	$3,53 \pm 0,02$
$26,2 \pm 0,2^\circ$	$3,40 \pm 0,02$

- Дослідження монокристалів форми II при  $-170^\circ\text{C}$  показують, що кристалічна структура, яка лежить в основі, є моноклінною. Елементарна комірка має просторову групу  $P2(1)/c$ .
- 5 Характеристичні данні кристалічної структури форми II наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Кристаліграфічні властивості форми II  
(виміряні при  $-170^\circ\text{C}$ )

Параметр	форма II
Клас	моноклінна
Просторова група	$P2(1)/c$
a	$9,377(5) \text{\AA}$
b	$7,698(4) \text{\AA}$
c	$28,12(2) \text{\AA}$
$\alpha$	$90^\circ$
$\beta$	$96,37(3)^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$
об'єм	$2017,1(17) \text{\AA}^3$
Z	4
Густина (розрахована)	$1,649 \text{ мг/м}^3$
R1 ; wR2	0,057; 0,149
Довжина хвилі	$1,54178 \text{\AA}$

a,b,c = контурна довжина елементарної комірки

$\alpha, \beta, \gamma$  = кут елементарної комірки

- 10 Z = кількість молекул в елементарній комірці

Поряд з рентгенівською порошковою дифрактометриєю і з кристаліграфічним аналізом також можна використовувати диференційну скануючу калориметрію (ДСК) для ідентифікування форми II.

- 15 Форма II показує термограму з характеристичним піком плавлення в межах від  $170$  і  $200^\circ\text{C}$ . Піковий максимум знаходиться звичайно в межах від приблизно  $180^\circ\text{C}$  до  $190^\circ\text{C}$ . Наведені тут точки плавлення відносяться до значень, визначених за допомогою диференційної калориметрії (Differential Scanning Calorimetry: ДСК, тигельний матеріал алюміній, швидкість нагріву  $5 \text{ K/хв.}$ ).

- 20 Одержання відповідно до винаходу форми II фенілурацилу I вдається завдяки контрольованій кристалізації з розчину фенілурацилу I в органічному розчиннику, який по суті вільний від води.

Для цього підготовляють на першій стадії i) розчин фенілурацилу I в органічному розчиннику, який по суті вільний від води, і потім в другій стадії здійснюють контрольовану

кристалізацію фенілурацилу I.

В цьому зв'язку по суті вільний від води означає, що концентрація води в розчині, що містить фенілурацил I не перевищує 10 мас.-%, часто 5 мас.-% і зокрема 1 мас.-%, в перерахуванні на загальну кількість розчинника.

5 Термін "контрольована кристалізація" слід розуміти так, що кристалізація здійснюється протягом тривалого проміжку часу, який, як правило, складає, щонайменше, 1 год., часто, щонайменше, 2 год. і зокрема, щонайменше, 3 год. Кристалізація може також бути проведена протягом більш тривалого періоду часу майже до декількох днів, наприклад, від 1, 2 до 3 днів. Однак часто тривалість кристалізації не перевищує 15 год. Відповідно до цього кристалізація, як

10 правило, здійснюється протягом проміжку часу в від 1 до 24 год., часто від 2 год. до 15 год., зокрема від 3 до 10 год.

Придатними розчинами в принципі є ті органічні розчинники і суміші розчинників, в яких фенілурацил I є таким, що достатньо розчиняється при підвищеній температурі, наприклад, при 50 °C має розчинність в щонайменше 100 г/л.

15 Далі переважні розчинники і суміші розчинників, точка кипіння яких при нормальному тиску знаходиться в межах від 50 до 160 °C.

Прикладами придатних розчинників є зокрема наведені надалі органічні розчинники, які далі також зазначаються як розчинники L1:

20 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алканоли, такі як метанол, етанол, пропанол, n-бутанол, ізобутанол, трет.-бутанол, 1-пентанол або гексанол,

- ациклічні кетони з від 3 до 8 C-атомами, такі як ацетон, метилетилкетон або 3-метилбутан-2-он (ізопропілметилкетон),

25 - циклічні кетони з від 5 до 8 C-атомами, такі як циклогексанон або циклогептанон, - ароматичні вуглеводні і суміші вуглеводнів, а також ароматичні хлорвуглеводні, зокрема моно- і ді-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкілбензоли, такі як толуол, ксилоли, хлорбензол і дихлорбензоли,

- ді-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкілові ефіри, такі як діетиловий ефір, діізопропіловий ефір і метил-трет.-бутиловий ефір,

- 5- або 6-членні алициклічні прості ефіри, такі як тетрагідрофуран (ТГФ) або діоксан,

30 - нітроалкани з від 1 до 3 C-атомами, такі як нітродетан,

- алкілнітрили з від 2 до 6 C-атомами, такі як ацетонітрил, пропіонітрил, ізобутиронітрил і бутиронітрил,

- складні C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілові ефіри аліфатичних C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-карбонових кислот, зокрема C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілові ефіри оцтової кислоти, такі як етилацетат і бутилацетат,

35 - N,N-диметиламіді аліфатичних C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-карбонових кислот, такі як диметилформамід і диметилацетамід, а також суміші зазначених вище розчинників.

Переважними органічними розчинами L1 є

40 - C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алканоли, такі як метанол, етанол, пропанол, n-бутанол, ізобутанол і трет.-бутанол, - ациклічні кетони з від 3 до 6 C-атомами, такі як ацетон, метилетилкетон або 3-метилбутан-2-он (ізопропілметилкетон),

- моно-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкілбензоли, такі як толуол,

45 - ді-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкілові ефіри, такі як діетиловий ефір, діізопропіловий ефір і метил-трет.-бутиловий ефір,

- складні C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілові ефіри оцтової кислоти, такі як етилацетат і бутилацетат,

- 5- або 6-членні алициклічні прості ефіри, такі як тетрагідрофуран (ТГФ), а також суміші зазначених вище розчинників.

Особливо переважними органічними розчинами L1 є моно-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкілбензоли, особливо толуол, а також суміші моно-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкілбензолів, особливо толуолу з тетрагідрофураном. Також переважні суміші переважних розчинників L1, зокрема суміші моно-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкілбензолів, особливо суміші толуолу з метанолом, причому навіть незначні кількості метанолу (наприклад, до 20 об'ємн.-%, зокрема до 10 об'ємн.-%) приводять до покращення чистоти одержаного кристалізату.

В принципі, також придатні суміші зазначених вище органічних розчинників L1 з розчинами L2, що відрізняються від них причому розчинник L1 звичайно складає основну кількість, зокрема щонайменше 70 мас.-% і особливо щонайменше 90 мас.-% використуваного для кристалізації розчинника. Зокрема розчинник L1 є єдиним розчинником або містить менше ніж 5 мас.-%, в перерахуванні на загальну кількість розчинника, що відрізняється від L1 органічного розчинника.

Зокрема інші органічні розчинники L2 представляють собою

60 - карбонати з переважно від 2 до 6 C-атомами, такі як диметилкарбонат, діетилкарбонат або етиленкарбонат,

- складні  $C_1$ - $C_6$ -алкілові ефіри аліфатичних  $C_1$ - $C_4$ -карбонових кислот, такі як метилацетат, етилацетат, пропілацетат, метилізобутират і ізобутилацетат,  
 - гідрокси- $C_1$ - $C_4$ -алкіларомати і  $C_1$ - $C_4$ -алкілкарбоналиаромати, такі як бензиловий спирт і ацетофенон,

- 5     - аліфатичні хлорвуглеводні, такі як дихлорметан і дихлоретан,  
       - сульфоксида з переважно від 2 до 6 С-атомами, такі як диметилсульфоксид,  
       - сульфони з переважно від 2 до 6 С-атомами, такі як диметилсульфон і тетраметиленсульфон, і  
 10    - аліфатичні і циклоаліфатичні вуглеводні з, як правило, від 5 до 10 С-атомами, такі як гексан, циклогексан, петролейний ефір і петролейний бензин.

Концентрація фенілурацилу I в використовуваному для кристалізації розчині звичайно залежить від виду розчинника і температури розчинення і знаходиться часто в межах від 50 до 800 г/л. Сприятливі умови можуть бути визначені спеціалістом в даній галузі техніки в ході звичайних експериментів.

- 15    Переважно використовуваний для кристалізації розчин фенілурацилу I, містить фенілурацил I в чистоті щонайменше на 85 %, часто щонайменше 90 %, зокрема щонайменше 95 %, тобто доля органічних домішок, які не є органічними розчинами, складає не більш ніж 15 мас.-%, часто не більш ніж 10 мас.-% і зокрема не більш ніж 5 мас.-%, в перерахуванні на наявний розчинником в розчиннику фенілурацил I.

- 20    Розчин, що містить фенілурацил I, може бути підготовлений, наприклад, за допомогою наступних методів:

(1) розчинення фенілурацилу I, переважно в формі, що відрізняється від форми II, в органічному розчиннику, який по суті вільний від води; або

- 25    (2) одержання фенілурацилу I завдяки хімічній взаємодії і переведенню реакційної суміші, при необхідності після відділення реагентів і/або побічних продуктів, в придатний відповідно до винаходу органічний розчинник, який по суті вільний від води.

Для одержання розчину шляхом розчинення фенілурацилу I може в принципі бути використана кожна відома форма фенілурацилу I. Звичайно вибирають форму фенілурацилу I, яка відрізняється від форми II. До них відносяться зокрема твердий або рідкий розплав фенілурацилу або аморфного фенілурацилу I, такі як відомі з рівня техніки. Придатними формами фенілурацилу, що відрізняються від форми I також є сольвати, зокрема гідрати фенілурацилу I або метанол-сольват фенілурацилу I. Придатні також суміші різних форм фенілурацилу. Гідрати фенілурацилу I є об'єктом паралельної заявки на патент на яку тут робиться посилання у повному обсязі.

- 35    Застосовний для розчинення фенілурацилу I розчинник звичайно представляє собою один їх названих вище органічних розчинників L1 або суміш різних розчинників L1 або суміш розчинників, яка містить, щонайменше, 70 мас.-% і особливо, щонайменше, 90 мас.-% розчинника L1, в перерахуванні на загальну кількість використовуваного для розчинення розчинника.

- 40    Для розчинення форми фенілурацилу I, що відрізняється від форми II, звичайно вводять фенілурацил I в розчинник у вигляді тонкодисперсної твердої речовини або у вигляді розплаву при перемішуванні при температурі, при якій розчинник відповідно суміш розчинників в стані розчинити фенілурацил I повністю.

- 45    Розчинення аморфної форми I звичайно відбувається при температурах в межах від 20 до 160 °C. В переважній формі здійснення винаходу розчинення фенілурацилу I відбувається при підвищеній температурі, зокрема при щонайменше 50 °C, особливо щонайменше при 80 °C, причому застосовна для розчинення температура звичайно не перевищує точку кипіння розчинника. Часто розчинення відбувається при температурах в межах від 50 до 140 °C, зокрема в межах від 80 до 120 °C і особливо переважно в межах від 95 до 115 °C.

- 50    Кількість фенілурацилу I, яка розчиняється в розчиннику, звичайно залежить від виду розчинника L1 і температури розчинення і знаходиться часто в межах від 100 до 800 г/л. Сприятливі умови можуть бути визначені спеціалістом в даній галузі техніки в ході звичайних експериментів.

- 55    Розчин фенілурацилу I може також бути приготовлений завдяки тому, що одержану за допомогою хімічної взаємодії реакційну суміш, яка містить фенілурацил I, при необхідності після відділення реагентів і/або побічних продуктів, переводять в придатний відповідно до винаходу органічний розчинник, який по суті вільний від води. При цьому можна зробити так, що взаємодію здійснюють в органічному розчиннику або суміші розчинників, яка щонайменше частково, переважно щонайменше до 50 мас.-% складається з придатного для кристалізації розчинника і, якщо необхідно, проводять переробку, причому видаляють надлишкові реагенти і
- 60

при необхідності наявні каталізатори, при необхідності наявний, не придатний розчинник, наприклад, воду і/або метанол. Одержання розчину фенілурацилу I шляхом хімічної взаємодії придатного попередника фенілурацилу I, може відбуватися по аналогії з методами, описаними в процитованому на початку рівні техніки, на що тут робиться посилання у повному обсязі.

5 Оскільки використовують сольвати фенілурацилу I для одержання розчину, то може бути вигідним, сольват-розчинник після розчинення, однак перед кристалізацією видалити, наприклад, шляхом дистиляції.

Кристалізація форми II фенілурацилу I може бути досягнута звичайним способом, наприклад,

10 - шляхом охолодження розчину, який фенілурацил I містить розчиненням,  
- шляхом додавання до розчину органічного розчинника, що знижує розчинність, який фенілурацил I містить розчиненням, зокрема шляхом додавання безводного неполярного органічного розчинника;

15 - шляхом концентрації розчину, який фенілурацил I містить розчиненням, або  
- шляхом комбінації зазначених вище мір

Кристалізація, як правило, здійснюється настільки, що викристалізовується, щонайменше, 80 мас.-%, переважно, щонайменше, 90 мас.-%, використовованого фенілурацилу I.

В переважній формі здійснення винаходу роблять так, що розчин, який містить фенілурацил I розчиненням, одержують при підвищеній температурі, переважно при щонайменше 50 °C, наприклад, від 50 до 150 °C, переважно від 80 до 120 °C і особливо переважно в межах від 100 до 115 °C, і потім досягають кристалізації фенілурацилу I шляхом охолодження і при необхідності концентрації розчину. Переважно охолоджують розчин фенілурацилу I на щонайменше 20 K, зокрема на від 30 до 60 K, щоб почалась кристалізація. Процес охолодження може бути проведений контрольованим способом, тобто охолоджують з невеликою швидкістю охолодження, як правило, не більш ніж 20 K/год., наприклад, від 0,5 до 20 K/год. і часто від 1 до 25 15 K/год. Переважно здійснюють контрольоване охолодження з початком кристалізації. Однак також можна охолоджувати швидше і потім приводити до руху кристалізує протягом тривалого проміжку часу в маточному розчині, тобто поки не досягнута бажана тривалість кристалізації, перш ніж його виділять.

30 Для покращення чистоти кристалізація може бути здійснена тим, що спочатку знижують температуру розчину фенілурацилу, поки не викристалізується частина або загальна кількість фенілурацилу, потім знову нагрівають, щоб злегка розчинити кристалізує, однак без повного його розчинення, і потім знову охолоджують. Відносно температур і швидкостей охолодження сказане раніше має аналогічну силу.

35 Кристалізація форми II може бути промотована або пришвидшена завдяки затравлюванню затравлювальними кристалами форми II, наприклад, якщо перед або під час кристалізації додають затравлювальні кристали форми II.

40 Якщо при кристалізації додають затравлювальні кристали, то їх кількість складає звичайно від 0,001 до 10 мас.-%, часто від 0,005 до 5 мас.-%, зокрема від 0,01 до 1 мас.-% і особливо від 0,05 до 0,5 мас.-%, в перерахуванні на розчинений фенілурацил I.

45 Оскільки кристалізацію проводять в присутності затравлювальних кристалів, то спочатку їх переважно додають при температурі, при якій досягається концентрація насичення фенілурацилу I у відповідному розчиннику, тобто при або нижче тієї температури, при якій розчинена кількість фенілурацилу I у відповідному розчиннику утворює насичений розчин. Температурна залежність концентрації насичення в розчиннику може бути встановлена спеціалістом в даній галузі техніки в ході звичайних експериментів. Часто додавання затравлювальних кристалів здійснюється, якщо температура розчину складає не більш ніж 60 °C. Переважно після додавання затравлювальних кристалів склад залишають охолоджуватися до температур нижче 30 °C, зокрема в 25 °C або нижче, наприклад, до температур в межах від 0 50 °C до 25 °C, перш ніж для виділення гідратів фенілурацилу I відокремлюють одержаний кристалічний матеріал з маточного розчину. Охолодження при відсутності затравлювальних кристалів можна контролювати зі швидкістю охолодження, як правило, не більш ніж в 30 K/год., наприклад, від 1 до 30 K/год., часто від 2 до 20 K/год. і зокрема від 3 до 15 K/год. або не здійснювати контролювання.

55 Також в даному випадку повторне нагрівання для травлення розчинником кристалізує з наступним повторним охолодженням, так як описано вище, може привести до покращення чистоти продукту.

60 Виявилось придатним, якщо кристалічний матеріал ще протягом деякого часу при температурах нижче кристалізаційної температури, наприклад, в межах від 0 до 35 °C піддати руху в маточному розчині, наприклад, від 1 год. до 3 год., щоб забезпечити повну кристалізацію

в форму II. Загальна тривалість з початку охолодження до виділення кристалів шляхом відділення маточного розчину знаходиться в зазначених вище межах.

Альтернативно кристалізації також можна досягти шляхом додавання безводного неполярного розчинника L2, наприклад, від 5 до 60 об'ємн.-%, зокрема від 20 до 55 об'ємн.-% і особливо від 30 до 50 об'ємн.-%, в перерахуванні на об'єм застосовного для розчинення фенілурацилу I розчинника відповідно суміші розчинників. Переважно додавання неполярного розчинника L2 відбувається протягом тривалого періоду часу, наприклад, протягом проміжку часу в від 30 хв. до 10 год., зокрема протягом проміжку часу від 1 год. до 8 год.

Зокрема додавання неполярного розчинника і добавку затравлювальних кристалів можна один з іншим скомбінувати. Додавання неполярного розчинника може здійснюватися у вигляді чистого неполярного розчинника або у вигляді суміші неполярного розчинника з одним з зазначених вище розчинників L1, зокрема в суміші з використовуваним для розчинення розчинником. Прикладами неполярних розчинників є аліфатичні і циклоаліфатичні вуглеводні, такі як пентан, гексан, циклогексан, ізогексан, гептан, октан, декан, а також галогенаромати, такі як хлорбензол, дихлорбензол або їх суміші.

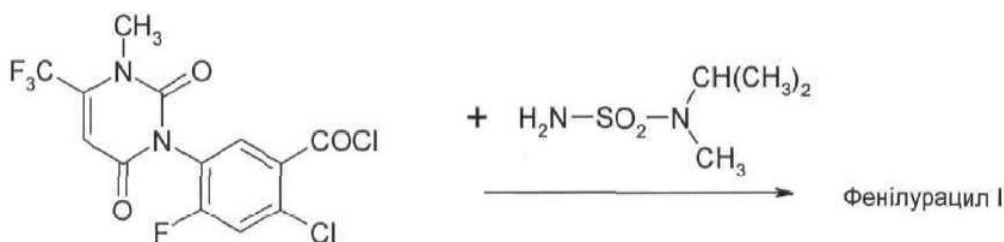
Одержання форми II з кристалізату, тобто відділення форми II від маточного розчину, вдається завдяки звичайним методам розділення твердих компонентів від рідин, наприклад, шляхом фільтрації, центрифугування або шляхом декантації. Як правило, виділену тверду речовину промивають, наприклад, застосовним для кристалізації розчинником, водою або сумішшю з застосовних для кристалізації органічних розчинників з водою. Промивання може здійснюватися в одну або декілька стадій, причому часто на останній промивальній стадії промивають водою. Промивання звичайно здійснюють при температурах нижче 30 °C, часто нижче 25 °C і зокрема нижче 20 °C, щоб утримати як можна меншу втрату цінного продукту. Потім можна одержаний гідрат піддати сушінню, що щадить, щоб уникнути втрати гідратної води, і потім провести наступну обробку. Однак часто одержану після промивання вологу активну речовину, зокрема зволожену водою активну речовину, безпосередньо піддають подальшій обробці.

За допомогою кристалізації відповідно до винаходу одержують форму II з вмістом фенілурацилу I в щонайменше 94 мас.-%, зокрема щонайменше 96 мас.-%. Доля форми II, в перерахуванні на загальну кількість фенілурацилу I знаходиться звичайно при щонайменше 90 %, часто щонайменше 95 % і зокрема щонайменше 98 %.

Одержання застосовного як вихідного матеріалу для одержання форми II 2-хлор-5-[3,6-дигідро-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1(2H)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил(1-метилетил)-аміно]сульфоніл]-бензаміду може здійснюватися відповідно до методів, описаних в WO 01/083459, WO 03/097589, WO 05/054208, WO 06/097589 і PCT/EP 2006/062414, на які тим самим робиться посилання у повному обсязі.

Особливо переважно фенілурацил I одержують наступними способами:

1) перетворення 2-хлор-5-[3,6-дигідро-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1(2H)-піримідиніл]-4-фтор-бензойної кислоти в її кислотний хлорид або відповідний ангідрид і наступної взаємодії відповідного активованого кислотного похідного з N-метил-N-(1-метилетил)сульфамоїламідом, наприклад:



Ця взаємодія звичайно відбувається при температурах від 20 °C до точки кипіння реакційної суміші в органічному розчиннику в присутності основи, а також при необхідності каталізатора [порівн. наприклад, WO 01/083459, WO 03/097589 і також WO 04/039768].

Придатними розчинами є аліфатичні вуглеводні, такі як пентан, гексан, циклогексан і суміші C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-алканів, ароматичні вуглеводні, такі як толуол, о-, m- і p-ксилол, галогеновані вуглеводні, такі як метиленхлорид, хлороформ і хлорбензол, прості ефіри, такі як діетиловий ефір, діізопропіловий ефір, трет.-бутилметиловий ефір, діоксан, анізол і тетрагідрофуран, нітрили, такі як ацетонітрил і пропіонітрил, кетони, такі як ацетон, метилетилкетон, діетилкетон і трет.-бутилметилкетон, спирти, такі як метанол, етанол, n-пропанол, ізопропанол, n-бутанол і трет.-бутанол, а також диметилсульфоксид, диметилформамід і диметилацетамід. Також



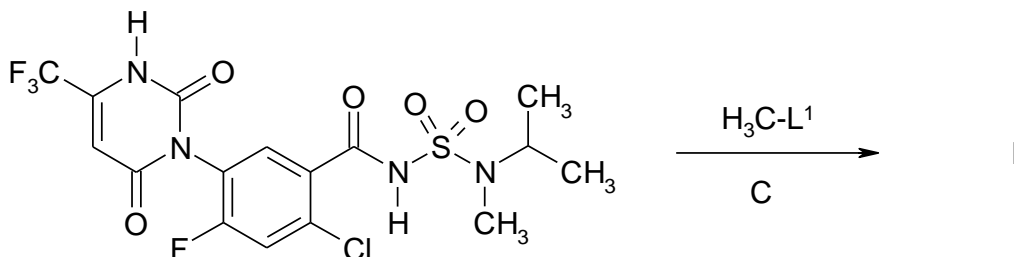
можуть застосовуватися суміші названих розчинників.

Як основи, загалом, придатні неорганічні основи, такі як гідроксиди лужних і лужноземельних металів, такі як гідроксид літію, гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію, оксиди лужних і лужноземельних металів, такі як оксид літію, оксид натрію, оксид кальцію і оксид магнію, гідриди лужних і лужноземельних металів, такі як гідрид літію, гідрид натрію, гідрид калію і гідрид кальцію, амідні лужних металів, такі як амід літію, амід натрію і амід калію, карбонати лужних і лужноземельних металів, такі як карбонат літію, карбонат калію і карбонат кальцію, а також гідрокарбонати лужних металів, такі як гідрокарбонат натрію, металоорганічні сполуки, зокрема алкіли лужних металів, такі як метиллітій, бутиллітій і феніллітій, галогеніди алкілмагнію, такі як хлорид метилмагнію, а також алкоголяти лужних і лужноземельних металів, такі як метанолат натрію, етанолат натрію, етанолат калію, трет.-бутанолат калію, трет.-пентанолат калію і диметоксимагній, крім того, органічні основи, наприклад, третинні аміни такі як триметиламін, триетиламін, діізопропілетиламін і N-метилпіридин, піридин, заміщені піридини, такі як колідин, лутидин і 4-диметиламінопіридин а також біциклічні аміни.

Основи, загалом, використовують в каталітичних або еквімолярних кількостях, однак вони також можуть застосовуватися в надлишку або при необхідності як розчинник.

Вихідні продукти, загалом, взаємодіють один з іншим в еквімолярних кількостях. Може бути вигідним використання одного їх вихідних продуктів в надлишку.

2) метилування 2-хлор-5-[3,6-дигідро-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1(2H)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил(1-метилетил)аміно]сульфоніл]-бензамід (надалі „NH-урацил“) з метилуючим агентом С:



Група  $\text{L}^1$  означає нуклеофільну відхідну групу, переважно галоген, такий як хлор, бром або йод,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкілсульфат, такий як метилсульфат,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкілсульфонілокси, такий як метилсульфонілокси,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -галогеналкілсульфонілокси, такий як трифторметилсульфонілокси або фенілсульфонілокси; дуже переважно означає  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкілсульфат.

Придатними метилуючими агентами С є метилгалогеніди, такі як метилйодид, метилбромід, метилхлорид, диметилсульфат,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -складний метиловий ефір галогеналкілсульфоїкислоти або складний метиловий ефір фенілсульфоїкислоти, особливо переважні метилгалогеніди і диметилсульфат; виключно переважний диметилсульфат.

Метилуючий агент С може використовуватися як в еквімолярній кількості, в перерахуванні на NH-урацил, так і в достехіометричній кількості або надстехіометричній кількості.

Звичайно спосіб (2) здійснюють в присутності основи, причому придатні всі звичайні органічні і неорганічні основи, наприклад, основи, названі для способу (1). Переважно основи вибрані з гідроксидів лужних і лужноземельних металів, таких як гідроксид літію, гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію, оксидів лужних і лужноземельних металів, таких як оксид літію, оксид натрію, оксид кальцію і оксид магнію, карбонатів лужних і лужноземельних металів, таких як карбонат літію, карбонат натрію, карбонат калію і карбонат кальцію, а також гідрокарбонатів лужних металів, таких як гідрокарбонат натрію. В особливо переважній формі здійснення як основу використовують гідроксид натрію або гідроксид калію. Основи, загалом, використовують в еквімолярних кількостях в перерахуванні на NH-урацил, однак вони також можуть застосовуватися каталітично, в надлишку або при необхідності як розчинники.

В дуже переважному варіанті способу (2) значення рН під час загальної взаємодії утримують в межах від 1 до 6 шляхом безперервного або порційного додавання основи. „Порційне додавання основи“ означає, що додавання основи під час взаємодії відбувається окремими порціями, тобто щонайменше, 2 порціями, або від декількох до багатьох порцій, або безперервно.

Для взаємодії NH-урацил, метилуючий агент С і при необхідності основа можуть вноситися в реакційну посудину і приводитися в реакцію окремо, одночасно або один за іншим.

Відповідно до першої форми здійснення способу (2) взаємодія NH-урацилу з метилуючим агентом С відбувається в органічному розчиннику.

Як розчинники для цих взаємодій придатні, залежно від температурного інтервалу,

аліфатичні, циклоаліфатичні або ароматичні вуглеводні, такі як пентан, гексан, циклопентан, циклогексан, толуол, ксилол, хлоровані аліфатичні і ароматичні вуглеводні такі як дихлорметан, трихлорметан, 1,2-дихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлорбензол, 1,2-, 1,3- або 1,4-дихлорбензол, хлортолуоли, дихлортолуоли, прості діалкілові ефіри з відкритим ланцюгом, такі як діетиловий ефір, ді-*n*-пропіловий ефір, ді-*n*-ізопропіловий ефір, метил-трет-бутиловий ефір, циклічні прості ефіри, такі як тетрагідрофуран, 1,4-діоксан, анізол, прості ефіри гліколей, такі як диметилгліколевий ефір, діетилгліколевий ефір, диметилловий ефір діетиленгліколю, діетиловий ефір діетиленгліколю, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирти, такі як метанол, етанол, *n*-пропанол, ізо-пропанол, *n*-бутанол, аліфатичні C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-складні алкілові ефіри карбонової кислоти, такі як метилацетат, етилацетат або *n*-бутилацетат; кетони, такі як ацетон, метилетилкетон, метилізопропілкетон, метилізобутилкетон, бутанон, карбонати, такі як діетилкарбонат і етиленкарбонат, N,N-діалкіламіди, такі як N,N-диметилформамід або N,N-диметилацетамід, N-алкіллактами, такі як N-метилпіролідон, сульфоксиди, такі як диметилсульфоксид, тетраалкілсечовини, такі як тетраметилсечовина, тетраетилсечовина, тетрабутилсечовини, диметилетилсечовина, диметилпропілсечовина або суміші цих розчинників.

Як розчинники переважні N,N-діалкіламіди, такі як N,N-диметилформамід, N-алкіллактами, такі як N-метилпіролідон, кетони, такі як ацетон, ароматичні вуглеводні, такі як толуол, хлоровані аліфатичні і ароматичні вуглеводні, такі як дихлорметан або хлорбензол, циклічні прості ефіри, такі як тетрагідрофуран, аліфатичні C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-складні алкілові ефіри карбонової кислоти, такі як етилацетат, бутилацетат або суміші цих розчинників.

Переважно метилювання NH-урацилу проводять при температурах між -5 °C і 100 °C. Тривалість реакції може бути визначена звичайним для спеціаліста в даній галузі техніки чином за допомогою стандартних методів, таких як тонкошарова хроматографія або ВЕРХ.

В іншому варіанті способу (2a) взаємодію можна здійснювати також в багатофазній системі. Цей варіант є переважним.

Сказане раніше відноситься і до алкілюючого агента С, рН-значення, основи, температури і тиску.

Відповідно до другої переважної форми здійснення способу (2) взаємодія NH-урацилу з метилюючим агентом С відбувається в водно-органічній багатофазній системі в присутності одного або декількох міжфазних каталізаторів.

Прикладами міжфазних каталізаторів є четвертинні амонієві солі, солі фосфонію, краун-ефіри або полігліколи. Переважні придатні четвертинні амонієві солі включають, наприклад, галогеніди тетра-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-алкіламонію і галогеніди N-бензилтри-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-алкіламонію. Переважні придатні солі фосфонію включають, наприклад, хлориди, броміди, ацетати C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкілтрифенілфосфонію, хлориди або броміди тетра-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-алкілфосфонію хлорид або бромід тетрафенілфосфонію, хлорид або бромід бензилтрифенілфосфонію. Переважні придатні краун-ефіри включають, наприклад, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6. Переважні придатні полігліколи включають, наприклад, дібутиловий ефір діетиленгліколю (=бутилдігліми), диметилловий ефір тетраетилгліколю (=тетрагліми), диметилловий ефір триетилгліколю (=тригліми), диметилловий ефір полігліколю. Як правило, міжфазний каталізатор використовують в кількості до 20 моль-%, в перерахуванні на NH-урацил.

Багатофазна система включає одну водну фазу і щонайменше одну органічну рідку фазу. Поряд з цим можуть також зустрічатися тверді фази.

Водна фаза переважно є розчином, який містить основу, зокрема водним розчином гідроксидів лужних і лужноземельних металів (таких як гідроксид літію, гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію), карбонатів лужних і лужноземельних металів (таких як карбонат літію, карбонат натрію, карбонат калію і карбонат кальцію) або гідрокарбонатів лужних металів (такі як гідрокарбонат натрію) у воді. Особливо переважно застосовують гідроксиди лужних і лужноземельних металів, дуже переважно гідроксид натрію.

Основу(и) загалом, застосовують в еквімолярних кількостях в перерахуванні на NH-урацил, однак вони також можуть застосовуватися каталітично, в надлишку або при необхідності як розчинники. Переважно використовують, щонайменше, одну еквімолярну кількість основи, в перерахуванні на NH-урацил.

Для органічної фази як розчинники переважно придатні залежно від температурного інтервалу аліфатичні, циклоаліфатичні або ароматичні вуглеводні, такі як пентан, гексан, циклопентан, циклогексан, толуол, ксилол, хлоровані аліфатичні і ароматичні вуглеводні, такі як дихлорметан, трихлорметан, 1,2-дихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлорбензол, 1,2-, 1,3- або 1,4-дихлорбензол, хлортолуоли, дихлортолуоли, прості діалкілові ефіри з відкритим ланцюгом, такі як діетиловий ефір, ді-*n*-пропіловий ефір, ді-*n*-ізопропіловий ефір, метил-трет-бутиловий ефір, циклічні прості ефіри, такі як тетрагідрофуран (ТГФ) і анізол, аліфатичні карбонової

кислоти- $C_1$ - $C_6$ -складні алкілові ефіри, такі як метилацетат, етилацетат або n-бутилацетат або суміші цих розчинників. Для органічної фази як розчинники переважно придатні етилацетат, n-бутилацетат, хлорбензол, ТГФ, толуол або суміші цих розчинників; дуже переважні етилацетат, n-бутилацетат, хлорбензол і ТГФ-суміші, а також толуол і ТГФ-суміші.

5 Під час взаємодії можуть зустрічатися тверді фази, коли наприклад, NH-урацил, метилуючий агент С, основа і/або міжфазний каталізатор не розчинені повністю.

В переважній формі здійснення багатофазна система як водна фаза складається з водного розчину гідроксиду натрію, і як органічна фаза з толуолу і тетрагідрофурану, або дихлорметану і тетрагідрофурану, хлорбензолу і тетрагідрофурану, або з етилацетату або n-бутилацетату.

10 Для взаємодії NH-урацил, метилуючі засоби С, основа і при необхідності міжфазний каталізатор можуть вноситися в реакційну посудину окремо, одночасно або один за іншим і приводитися в реакцію.

Як правило, при застосуванні двофазної системи перед кристалізацією форми II фази розділяють. Особливо переважно одержаний таким шляхом продукт перед кристалізацією висушують за допомогою відомих для спеціаліста в даній галузі техніки способів сушіння, наприклад, шляхом азеотропного відгону води разом з частиною органічного розчинника.

Наведені нижче зображення і приклади служать для пояснення винаходу і не повинні розумітися як такі, що обмежують його.

20 Зображення 1 показує рентгенівську порошкову дифрактограму форми II. Рентгенівська дифрактограма форми II була одержана за допомогою дифрактометра D-5000 фірми Bruker-AXS в відбивній геометрії в межах від  $2\theta = 4^\circ$ - $35^\circ$  з величиною кроку в  $0,02^\circ$  при застосуванні  $Cu-K_\alpha$ -випромінювання при  $25^\circ C$ . З визначених  $2\theta$ -значень були розраховані зазначені міжплощинні відстані d.

25 Зображення 2 показує ІЧ-спектр форми II. ІЧ-спектри були одержані за допомогою FTIR-спектрометрів "Nicolet Magna 550" і "Nicolet Magna 750" фірми Thermo Electron Corp./USA в області хвильового числа від  $400$ - $4000\text{ см}^{-1}$  при дозволі в  $4\text{ см}^{-1}$  (32 Scans). Як пробні зразки служили KBr-прес-вироби.

30 Визначення точок плавлення і теплоти плавлення відбувалось за допомогою ДСК з Метлер Толедо ДСК 25 фірми Mettler зі швидкістю нагріву в  $5\text{ K/хв.}$  в межах від  $-5^\circ$  до  $+80^\circ C$ . Кількість проби складала від 5 до 10 мг.

Визначення кристалографічних даних форми II (Таблиця 1) здійснювалось на монокристалічному дифрактометрі фірми Bruker („Bruker P4“) з застосуванням  $Cu-K_\alpha$ -випромінювання.

35 Одержання форми II фенілурацилу I шляхом кристалізації аморфної форми I з органічного розчинника з видаленням розчинника (загальна інструкція)

40 1 г аморфного фенілурацилу I розчиняли при кімнатній температурі в 25 мл зазначеного в кожному випадку розчинника. Одержаний розчин нагрівали до зазначеної в таблиці 3 температури і залишали при цій температурі, причому для випаровування розчинника через розчин проводили потік азоту. Після чого розчинник був видалений, охолоджували до температури навколишнього середовища, кристалічний матеріал виділяли і аналізували за допомогою ДСК і/або за допомогою рентгенівської порошкової дифрактометрії (XRD). У всіх випадках була одержана форма II.

Таблиця 3

Приклад	Розчинник	T [°C]	XRD <sup>1)</sup>	ДСК-пік [°C]
1	ацетон	35	н.в.	187
2	ізопропанол	35	+	183, 187
3	ізопропанол	70	н.в.	190
4	толуол	35	+	189
5	толуол	80	+	189
6	метилізобутилкетон	100	н.в.	189
7	1-пентанол	50	н.в.	188
8	1-пентанол	120	+	178
9	нітрометан	40	+	186

45 1) рентгенівська порошкова дифрактограма: + = виміряно; н.в. - не виміряно

Приклад 10: 1 г аморфного фенілурацилу I при кімнатній температурі розчиняли в 25 мл ацетонітрилу. Світлий розчин витримували відкрито протягом одного тижня при температурі

навколишнього середовища, при цьому розчинник в значній мірі випарився і залишився кристалічний білий осад. Пик ДСК при 187 °С підтвердив наявність форми II.

Приклад 11: Одержання форми II фенілурацилу I шляхом кристалізації аморфної форми I з ацетону

5 Розчиняли 0,2 г аморфної форми I в 10 краплях ацетону при перемішуванні при 22 °С. Після цього перемішували наступні 3 хвилини, і утворилося перше помутніння, яке підсилювалось під час наступних 30 хвилин при утворенні осаду. Осад залишали осаджуватися (30 хв.) і потім ацетон видаляли в вакуумі і таким чином одержували 0,191 г (96 % теорії) форми II з точкою плавлення в 180-184 °С.

10 Приклад 12: Одержання форми II фенілурацилу I шляхом кристалізації з реакційного розчину

50,0 г (0,098 моль) 2-хлор-5-[3,6-дигідро-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1(2H)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]-бензаміду, 3,2 г (0,0089 моль) броміду тетрабутиламонію (= TBAB) і 15,1 г (0,12 моль) диметилсульфату поміщали при 25 °С в суміш з 15 толуолу, води і ТГФ і склад нагрівали до 40 °С. Потім шляхом додавання водного 10%-ого розчину NaOH в реакційної суміші встановлювали значення рН в 5,3-5,5. Під час всієї тривалості реакції далі додавали водний 10%-ий розчин NaOH так, що значення рН протягом всього перебігу реакції було постійним на рівні раніше встановленого значення рН. Після завершення реакції реакційну суміш ще перемішували 3,5 год. при 40 °С. Потім фази розділяли.

20 З одержаного таким чином розчину видаляли від 55 до 60 % використовуваного розчинника шляхом дистиляції при нормальному тиску, причому одержували гарячий розчин сполуки, зазначеної в заголовку, в толуолі. Розчин потім охолоджували до 70 °С і потім протягом 5 год. С постійною швидкістю охолодження до 20 °С і 3 год. перемішували при 20 °С. Тверду речовину, що випала в осад, відсмоктували і висушували. Одержували 42,6 г (84,0 %) сполуки, зазначеної в заголовку у вигляді форми II з вмістом діючої речовини в 96,8 %.

25 Форма II рівним чином придатна, як і форма I як гербіцид, однак перевершує її у відношенні ефективності. Тому винахід також відноситься до засобу для захисту рослин, що містить кристалічну форму II і звичайні для приготування засобів для захисту рослин допоміжні засоби, зокрема засобів для захисту рослин у вигляді водних або неводних суспензійних концентратів. 30 Винахід також відноситься до способу боротьби з небажаним ростом рослин, який відрізняється тим, що формою II фенілурацилу, переважно у вигляді придатного препарату діючої речовини впливають на рослини, їх життєвий простір і/або насіння.

Гербіцидні засоби, що містять форму II, дуже гарно борються з ростом рослин на площах, не відведених під певну культуру, особливо при високих нормах витрати. В культурах, таких як 35 пшениця, рис, кукурудза, соя і бавовник вони діють проти бур'янів і шкідливих трав, не наносячи суттєвої шкоди культурним рослинам. Цей ефект, перш за все, проявляється при низьких нормах витрати.

Залежно від відповідного методу нанесення форма II відповідно гербіцидні засоби, що містять її можуть використовуватися також на цілому ряді інших культурних рослин для 40 знищення небажаної рослинності. Придатними є, наприклад, наступні культури:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, 45 (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus armeniaca, Prunus avium, Prunus cerasus, Prunus dulcis, Prunus domestica, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera і Zea mays.

55 На додаток до цього форма II відповідно гербіцидні засоби, що її містять можуть також застосовуватися для культур, які завдяки вирощуванню, включаючи методи генної інженерії, є стійкими до дії гербіцидів.

Далі форма II відповідно гербіцидні засоби, що її містять також можуть застосовуватися для культур, які завдяки вирощуванню, включаючи методи генної інженерії, є стійкими до комах або 60 ураження грибами.

Крім того, було винайдено, що форма II також придатна для дефоліації і/або десікації частин рослин, для чого придатні культурні рослини, такі як бавовник, картопля, рапс, соняшник, соєві боби або боби польові, особливо бавовник. В зв'язку з цим були розроблені засоби для десікації і/або дефоліації рослин, спосіб одержання цих засобів і спосіб десікації і/або дефоліації рослин за допомогою форми II.

Як десиканти форма II зокрема придатна для висушування надземних частин культурних рослин, таких як картопля, рапс, соняшник і соєві боби. Що дає можливість здійснювати повністю механічний збір врожаю цих важливих культур. В інтересах сільського господарства є важливим подальше полегшення збирання врожаю, яке роблять можливим за допомогою сконцентрованого у часі обпадання або зниження зчеплення з деревом у цитрусових плодів, оливок і інших видів і сортів зерняткових, кісточкових плодів і горіхоплідних. Той же самий механізм, тобто, сприяння утворенню розділювальної тканини між плодовою або листяною і стебловою частиною рослин є також важливим для добре контрольованого видалення листя технічних культур, особливо бавовнику. Крім того, скорочення часового інтервалу, за який дозрівають окремі рослини бавовнику, приводить до підвищеної якості волокна після збирання врожаю.

Крім того, було винайдено, що форма II також придатна для боротьби з хвойними, зокрема з дикоростучими сіянцями хвойних, особливо для боротьби з дикоростучими сіянцями сосни.

Далі форма II також придатна для боротьби з бур'янистими травами в культурних рослинах, таких як, наприклад, соєві боби, бавовник, рапс, льон, сочевиця, рис, цукровий буряк, соняшник, тютюн і зернові культури, такі як, наприклад, кукурудза або пшениця.

Форма II відповідно гербіцидні засоби, що її містять можуть застосовуватися, наприклад, в формі водних розчинів для безпосереднього обприскування, порошків, суспензій, також високопроцентних водних, олійних або інших суспензій, олійних суспензій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для опудрювання або гранулятів, шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, опудрювання або поливу. Форми застосування залежать від цілей використання; в будь-якому випадку вони повинні забезпечувати тонкий і рівномірний розподіл діючих речовин відповідно до винаходу.

Гербіцидні засоби містять гербіцидно активну кількість форми II і звичайні для приготування засобів для захисту рослин допоміжні речовини і носії.

Як тверді носії в принципі придатні всі тверді речовини, які звичайно використовуються в засобах для захисту рослин, зокрема в гербіцидах. Твердими носіями є мінеральні землі, такі як силікагелі, силікати, тальк, каолін, атаклей, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію і сульфат магнію, оксид магнію, розмелені пластмаси, добрива, такі як, наприклад, сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини і рослинні продукти, такі як борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді носії.

У випадку рідких композицій форми II складають рідку фазу. Як рідка фаза в принципі придатні вода, а також ті органічні розчинники, в яких форма II має тільки незначну розчинність або не має, наприклад, ті в яких розчинність форми II фенілурацилу I при 25 °C і 1013 мбар складає не більш ніж 1 мас.-%, зокрема не більш ніж 0,1 мас.-% і особливо не більш ніж 0,01 мас.-%.

Переважними рідкими фазами є зокрема вода і водні розчинники, тобто суміші розчинників, які поряд з водою ще містять до 30 мас.-%, однак переважно не більш ніж 10 мас.-%, в перерахуванні на загальну кількість води і розчинника, одного або декількох, змішуваних з водою органічних розчинників, наприклад, змішуваних з водою простих ефірів, таких як тетрагідрофуран, метилгліколь, метилдигліколь, алканоли, такі як метанол, етанол, ізопропанол або поліоли, такі як гліколь, гліцерин, діетиленгліколь, пропіленгліколь тощо.

Далі переважними рідкими фазами є неводні органічні розчинники, в яких розчинність форми II фенілурацилу I при 25 °C і 1013 мбар складає не більш ніж 1 мас.-%, зокрема не більш ніж 0,1 мас.-% і особливо не більш ніж 0,01 мас.-%. До них відносяться зокрема аліфатичні і циклоаліфатичні вуглеводні, а також олії, зокрема рослинного походження, далі C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілові ефіри насичених або ненасичених кислот жирного ряду або суміші кислот жирного ряду, зокрема складні метилові ефіри, наприклад, метиловий ефір олеїнової кислоти, метиловий ефір стеаринової кислоти, метиловий ефір рапсової олії, а також парафінові мінеральні олії тощо.

Типові допоміжні засоби включають поверхнево-активні речовини, зокрема, звичайно використовувані в засобах захисту рослин змочувальні агенти і диспергувальні (допоміжні) засоби, крім того, добавки, що змінюють в'язкість, (загущувачі, згущувачі), антисипінувачі, антифризи, засоби для регулювання значення рН, стабілізатори, засоби, що перешкоджають спіканню і біоциди (консерванти).

Особливо винахід відноситься до засобів для захисту рослин у вигляді водного суспензійного концентрату (СК). Подібні суспензійні концентрати містять форму II фенілурацилу I в тонкодисперсній окремій формі, причому частинки форми II в водній фазі знаходяться в суспендованому стані. Розмір частинок діючої речовини, тобто розмір, який не перевищують 90 мас.% частинок діючої речовини, є звичайно менше 30 мкм, зокрема менше 20 мкм. Переважно, щонайменше, 40 мас.% і зокрема, щонайменше, 60 мас.% частинок в СК відповідно до винаходу мають діаметри менше 2 мкм.

Поряд з діючою речовиною водні суспензійні концентрати звичайно містять поверхнево-активні речовини, а також, при необхідності, антисипіювачі, загущувачі (=згущувачі), антифризи, стабілізатори (біоциди), засоби для регулювання значення pH і засоби, що перешкоджають спіканню.

Кількість діючої речовини, тобто загальна кількість фенілурацилу форми II, а також при необхідності інших діючих речовин в подібних СК звичайно знаходиться в межах від 10 до 70 мас.-%, зокрема в межах від 20 до 50 мас.-%, в перерахуванні на загальну вагу суспензійного концентрату.

Як переважні поверхнево-активні речовини придатні аніонні і неіоногенні поверхнево-активні речовини. Придатними поверхнево-активними речовинами також є захисні колоїди. Кількість ПАР, як правило, складає від 0,5 до 30 мас.-%, зокрема від 1 до 20 мас.-%, в перерахуванні на загальну вагу водного СК відповідно до винаходу. Переважно поверхнево-активні речовини включають, щонайменше, одну аніонну поверхнево-активну речовину і, щонайменше, одну неіоногенну поверхнево-активну речовину, причому кількісне співвідношення аніонних до неіоногенних поверхнево-активних речовин, звичайно знаходиться в межах від 10:1 до 1:10.

До прикладів аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР) відносяться алкіларилсульфонати, фенілсульфонати, алкілсульфати, алкілсульфонати, алкілові ефіри сульфатів, алкіларильні ефіри сульфатів, алкілполігліколеві ефіри фосфатів, поліарилфенілові ефіри фосфатів, алкілсульфосукцинати, олефісульфонати, парафісульфонати, нафтові сульфонати, тауриди, саркозиди, жирні кислоти, алкілнафталінсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, лігнінсульфонові кислоти, продукти конденсації сульфонованих нафталінів з формальдегідом або з формальдегідом і фенолом і, при необхідності, сечовиною, а також продукти конденсації з фенолсульфенової кислоти, формальдегіду і сечовини, лігнінсульфітні відпрацьовані луги і лігносульфонати, алкілфосфати, алкіларилфосфати, наприклад тристирилфосфати, і також полікарбоксилати, такі як, наприклад, поліакрилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти/олефіну (наприклад, Sokalan® CP9, BASF), включаючи солі лужних, лужноземельних металів, амонієві і амінові солі наведених вище речовин. Переважними аніонними поверхнево-активними речовинами є ті, які мають, щонайменше, одну сульфонатну групу, і зокрема їх солі лужних металів і їх амонієві солі.

Приклади неіоногенних поверхнево-активних речовин включають алкілфенолалкоксилати, алкоксилати спиртів, алкоксилати жирних амінів, ефіри поліоксетенгліцерину і кислот жирного ряду, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати кислот жирного ряду, алкоксилати жирних амідів, полідіетаноламідів кислот жирного ряду, етоксилати ланоліну, складні полігліколеві ефіри кислот жирного ряду, ізотридециловий спирт, амідів жирних кислот, метилцелюлоза, складні ефіри жирних кислот, алкілполіглікозиди і складні ефіри гліцерину і жирної кислоти, поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь, поліетиленгліколь/поліпропіленгліколеві блокспівполімери, алкіловий ефір поліетиленгліколю, алкіловий ефір поліпропіленгліколю, блокспівполімери поліетиленгліколь/поліпропіленгліколевих ефірів (блокспівполімери поліетиленоксиду/поліпропіленоксиду) і їх суміші. Переважними неіоногенними поверхнево-активними речовинами є етоксилати жирних спиртів, алкілполіглікозиди, складні ефіри гліцерину і жирної кислоти, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати кислот жирного ряду, алкоксилати жирних амідів, етоксилати ланоліну, полігліколеві ефіри кислот жирного ряду і блокспівполімери етиленоксиду/пропіленоксиду і їх суміші.

Захисні колоїди звичайно представляють собою розчинні у воді амфифільні полімери. Прикладами цих колоїдів є білки і денатуровані білки, такі як казеїн, полісахариди, такі як розчинні у воді похідні крохмалю, і похідні целюлози, зокрема гідрофобно модифіковані крохмалі і целюлози, крім того, полікарбоксилати, такі як поліакрилові кислоти і співполімери акрилових кислот, полівініловий спирт, полівінілпіролідон, співполімери вінілпіролідону, полівініламіни, поліетиленіміни і прості поліалкіленові ефіри.

Для водних СК відповідно до винаходу добавками, що змінюють в'язкість, (загущувачами) придатні зокрема сполуки, які надають складові псевдопластичну плинність, тобто високу в'язкість в стані спокою і низьку в'язкість в рухомому стані. В принципі, придатні всі сполуки,

використовувані для цієї цілі в концентратах суспензійних. Серед них слід назвати, наприклад, неорганічні речовини, такі як бентоніти або атапульгіти (наприклад, Attaclay® фірми Engelhardt), і органічні речовини, такі як полісахариди і гетерополісахариди, такі як Xanthan Gum® (Kelzan® фірми Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) або Veegum® (фірми R.T. Vanderbilt), причому переважно застосовують Xanthan- Gum®. Часто, кількість добавок, що змінюють в'язкість складає від 0,1 до 5 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу СК.

Як антиспінювачі для водних СК відповідно до винаходу придатні, наприклад, відомі для цієї цілі силіконові емульсії, (Silikon®SRE, фірми Wacker, або Rhodorsil® фірми Rhodia), довголанцюгові спирти, жирні кислоти і їх солі, піногасники типу водних воскових дисперсій, тверді піногасники (так звані компаунди), фторорганічні сполуки і їх суміші. Кількість антиспінювача складає звичайно від 0,1 до 1 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу СК.

Також для стабілізації до суспензійних концентратів відповідно до винаходу можна додати консерванти. Придатними консервантами є консерванти на основі ізотіазолонів, наприклад Proxel® фірми ICI або Acticide® PTC фірми Thor Chemie або Kathon® MK фірми Rohm & Haas. Кількість консервантів складає звичайно від 0,05 до 0,5 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу СК.

Придатними антифризами є рідкі поліоли, наприклад етиленгліколь, пропіленгліколь або гліцерин, а також сечовина. Кількість антифризу складає, як правило, від 1 до 20 мас.%, зокрема від 5 до 10 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу водного суспензійного концентрату.

При необхідності водні СК відповідно до винаходу можуть містити буфер для регулювання значення pH. Прикладами буферів є лужні солі слабких неорганічних або органічних кислот, таких як, наприклад, фосфорна кислота, борна кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота, лимонна кислота, фумарова кислота, винна кислота, щавлева кислота і бурштинова кислота.

Оскільки препарати кристалічних модифікацій форми II використовуються для обробки посівного матеріалу, то вони можуть містити інші звичайні компоненти, такі як використовують для обробки посівного матеріалу, наприклад для протравляння або покриття. Поряд з вказаними вище компонентам, до них зокрема відносяться барвники, клейкі речовини, наповнювачі і пластифікатори.

Як барвники придатні всі для подібних цілей звичайні барвні речовини і пігменти. При цьому застосовують як малорозчинні у воді пігменти і розчинні у воді барвні речовини. Як приклади слід назвати барвні речовини і пігменти, відомі під назвами Rhodamin B, C. I. Пігмент червоний 112 і C.I. сольвент червоний 1, Пігмент синій 15:4, Пігмент синій 15:3, Пігмент синій 15:2, Пігмент синій 15:1, Пігмент синій 80, Пігмент жовтий 1, Пігмент жовтий 13, Пігмент червоний 48:2, Пігмент червоний 48:1, Пігмент червоний 57:1, Пігмент червоний 53:1, Пігмент оранжевий 43, Пігмент оранжевий 34, Пігмент оранжевий 5, Пігмент зелений 36, Пігмент зелений 7, Пігмент білий 6, Пігмент коричневий 25, Основний фіолетовий 10, Основний фіолетовий 49, Кислотний червоний 51, Кислотний червоний 52, Кислотний червоний 14, Кислотний синій 9, Кислотний жовтий 23, Основний червоний 10, Основний червоний 108. Кількість барвника звичайно складає не більше ніж 20 мас.% композиції і переважно в межах від 0,1 до 15 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу композиції.

Як клейкі речовини придатні всі звичайно використовувані в протравлювальних засобах сполучні засоби. Приклади придатних сполучних засобів включають термопластичні полімери, такі як полівінілпіролідон, полівінілацетат, полівініловий спирт і тилез, крім того, поліакрилати, поліметакрилати, полібутени, поліізобутени, полістирол, поліетиленаміни, поліетиленаміди, захисні колоїди, наведені вище, поліестери, поліестерестери, поліангідриди, поліестеруретани, поліестераміди, термопластичні полісахариди, наприклад похідні целюлози, такі як складні ефіри целюлози, прості ефіри целюлози, етерестери целюлози, включаючи метилцелюлозу, етилцелюлозу, гідроксиметилцелюлозу, карбоксиметилцелюлозу, гідроксипропілцелюлозу і похідні крохмалю і модифіковані крохмалі, декстрини, мальтодекстрини, альгірати і хітозани, крім того жири, олії, білки, включаючи казеїн, желатин і зеїн, гуміарабік, шелак. Переважно клейкі речовини є сумісними з рослинами, тобто вони не мають ніякої або ніякої суттєвої фітотоксичної дії. Клейкі речовини переважно розкладаються біологічним шляхом. Переважно клейку речовину вибирають таким чином, що вона діє як матриця для активних компонентів композиції. Кількість клейкої речовини звичайно складає не більше ніж 40 мас.% композиції і переважно в межах від 1 до 40 мас.% і зокрема в межах від 5 до 30 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу композиції.

Поряд з клейкою речовиною композиція для обробки посівного матеріалу також може містити інертні наповнювачі. Прикладами наповнювачів є наведені вище тверді носії, зокрема тонкодисперсні неорганічні матеріали, такі як глина, крейда, бентоніт, каолін, тальк, перліт,

сляда, силікагель, діатомова земля, кварцовий порошок, монтморилоніт, а також тонкодисперсні органічні матеріали, такі як деревне борошно, борошно зернових культур, активоване вугілля тощо. Кількість наповнювача переважно вибирають таким чином, що загальна кількість наповнювача не перевищує 75 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу всіх

5 нелетких компонентів композиції. Часто, кількість наповнювача знаходиться в межах від 1 до 50 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу всіх нелетких компонентів композиції.

Крім того, композиція для обробки посівного матеріалу може містити ще пластифікатор, який підвищує гнучкість покриття. Прикладами пластифікаторів є олігомерні поліалкіленгліколі, гліцерин, діалкілфталати, алкілбензилфталати, глікольбензоати і подібні сполуки. Кількість

10 пластифікатора в покритті знаходиться часто в межах від 0,1 до 20 мас.%, в перерахуванні на загальну вагу всіх нелетких компонентів композиції.

Винахід також особливо відноситься до засобу для захисту рослин у вигляді неводного суспензійного концентрату. Подібні суспензійні концентрати містять форму II фенілурацилу I в тонкодисперсній окремій формі, причому частинки форми II в неводній фазі знаходяться в суспендованому стані. Розмір частинок діючої речовини, тобто розмір, який не перевищують 90

15 мас.% частинок діючої речовини, є при цьому менше 30 мкм, зокрема менше 20 мкм. Переважно, щонайменше, 40 мас.% і зокрема, щонайменше, 60 мас.% частинок в неводних СК відповідно до винаходу мають діаметри менше 2 мкм.

Неводні суспензійні концентрати поряд з діючою речовиною звичайно містять поверхнево-активні речовини, а також при необхідності антиспінювачі, загущувачі (= згущувачі), антифризи, стабілізатори (біоциди), засоби для регулювання значення рН і засоби, що запобігають

20 спіканню.

Кількість діючої речовини, тобто загальна кількість фенілурацилу I в формі II, а також при необхідності інших діючих речовин, в подібних неводних СК звичайно знаходиться в межах від

25 10 до 70 мас.-%, зокрема в межах від 20 до 50 мас.-%, в перерахуванні на загальну вагу неводного суспензійного концентрату.

Як поверхнево-активних речовини переважно придатні названі раніше аніонні і неіоногенні ПАВ. Кількість поверхнево-активних речовин, як правило, складає від 1 до 30 мас.-%, зокрема від 2 до 20 мас.-%, в перерахуванні на загальну вагу неводного СК відповідно до винаходу.

30 Переважно поверхнево-активні речовини включають щонайменше одну аніонну поверхнево-активну речовину і щонайменше одну неіоногенну поверхнево-активну речовину, причому кількісне співвідношення аніонної до неіоногенної поверхнево-активної речовини звичайно знаходиться в межах від 10 : 1 до 1 : 10.

Відповідно до винаходу форма II може також бути приготовлена у вигляді порошків, засобів для обпилювання і опудрювання. Подібні композиції можуть бути одержані шляхом змішування або спільного розмелу форми II з твердим носієм і при необхідності іншими допоміжними

35 засобами.

Відповідно до винаходу форма II може також бути приготовлена у вигляді гранулятів, наприклад, наприклад, покритих, просочених і гомогенних гранулятів. Подібні композиції можуть бути одержані шляхом зв'язування діючих речовин з твердими носіями. Твердими носіями є

40 мінеральні землі, такі як кремнієві кислоти, силікагелі, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмелені пластмаси, добрива, такі як сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як наприклад, борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді

45 носії.

Концентрації форми II в готових для застосування препаративних формах можуть варіюватися в широких межах. Загалом, препарати містять приблизно від 11 до 98 мас.-%, переважно 10 до 95 мас.-%, в перерахуванні на загальну вагу діючих речовин.

50 Наведені нижче приклади препаративних форм пояснюють одержання таких композицій:

I. 20 вагових частин форми II змішують з 3 ваговими частинами натрієвої солі діізобутилнафталінсульфонові кислоти, 17 ваговими частинами натрієвої солі лігнінсульфонові кислоти з сульфатного відпрацьованого луку і 60 ваговими частинами порошкоподібного силікагелю і перемелюють в молотковому млині. Таким чином, одержують

55 водно-дисперсійний порошок, який містить форму II. Тонким розподілом суміші в 20000 вагових частин води одержують розчин для обприскування, який містить 0,1 мас.% форми II.

II. 3 вагові частини форми II змішують з 97 ваговими частинами тонкого каоліну. Таким чином, одержують засіб для розпилення, який містить 3 мас.% форми II.

III. 20 вагових частин форми II ретельно перемішують з 2 ваговими частинами кальцієвої

60 солі додецилбензолсульфонові кислоти, 8 ваговими частинами простого полігліколевого ефіру



спиртів жирного ряду, 2 ваговими частинами натрієвої солі конденсату фенолу, сечовини і формальдегіду і 68 ваговими частинами парафінової мінеральної олії. Одержують стабільний неводний суспензійний концентрат форми II.

IV. 10 вагових частин форми II приготувляють в розчині з 17 вагових частин блокспівполімеру полі(етиленгліколю)(пропіленгліколю), 2 вагових частин конденсату фенолсульфокислоти, формальдегіду і приблизно 1 вагової частини інших допоміжних засобів (загущувачі, піногасники) в суміші з 7 вагових частин пропіленгліколю і 63 вагових частин води у вигляді суспензійного концентрату.

Нанесення форми II відповідно що містять її гербіцидних засобів відбувається, оскільки препаративна форма не є майже готовою до застосування, у вигляді водних рідин для обприскування. Їх приготувляють шляхом розведення з водою зазначених вище препаративних форм, що містять форму II фенілурацилу I. Рідини для обприскування можуть також містити інші компоненти в розчиненому, емульгованому або суспендованому вигляді, наприклад, добрива, діючі речовини інших груп гербіцидних або регулюючих ріст діючих речовин, інші діючі речовини, наприклад, діючі речовини для боротьби з тваринними шкідниками або фітопатогенними грибами відповідно бактеріями, далі мінеральні солі, які використовуються для усунення нестачі поживних речовин і мікроелементів, а також нефітотоксичні олії і олійні концентрати. Як правило, ці компоненти додають перед, під час або після розведення водою препаратів рідини для обприскування відповідно до винаходу.

Нанесення форми II відповідно що містять її гербіцидних засобів може здійснюватися досходовим або післясходовим способом. Оскільки фенілурацил I є менше стерпним певними культурними рослинами, можуть застосовуватися техніки нанесення, при яких гербіцидний засіб розприскується за допомогою розприскувальних пристроїв таким чином, що листя чутливих культурних рослин по можливості не піддаються обприскуванню, у той час, як діючі речовини попадають на листя зростаючих під ними небажаних рослин або на непокритий ґрунт, (метод спрямованого обприскування, відповідно, метод стрічкового обприскування).

Норми витрати форми II складають залежно від цілі обробки, пори року та стадії росту 0,001 до 3,0, переважно, від 0,01 до 1,0 кг/га діючої речовини

Для розширення спектру дії і одержання синергічного ефекту або для підвищення селективності форма II може змішуватися і спільно вноситися з численними представниками інших гербіцидних і регулюючих ріст груп діючих речовин або з сафенерами. Форма II може, наприклад, по аналогії з в WO2003/024221, WO 2004/080183, WO 2006/097509 і WO 2007/042447 описаними сумішами фенілурацилів I застосовуватися відповідно наноситися з гербіцидами, регуляторами росту і/або сафенерами.

Наприклад, як реагенти суміші придатні 1,2,4-тіадіазоли, 1,3,4-тіадіазоли, аміді, амінофосфорна кислота і її похідні, амінотріазоли, аніліди, арилокси-/гетероарилоксиалканові кислоти і їх похідні, бензойна кислота і її похідні, бензотіадіазинони, 2-(гетароїл/ароїл)-1,3-циклогександіони, гетероарил-арил-кетони, бензилізоксазолідіони, похідні мета-CF<sub>3</sub>-фенілу, карбамати, хінолінкарбонова кислота і її похідні, хлорацетаніліди, похідні циклогексеноноксимоного ефіру, діазини, дихлорпропіонова кислота і її похідні, дигідробензофурані, дигідрофуран-3-они, динітроаніліні, динітрофеноли, дифенілові ефіри, дипіриділи, галогенкарбонові кислоти і її похідні, сечовини, 3-фенілурацили, імідазоли, імідазоліони, N-феніл-3,4,5,6-тетрагідрофталіміди, оксадіазоли, оксирани, феноли, складні ефіри арилокси- і гетероарилоксифеноксипропіонової кислоти, фенілоцтова кислота і її похідні, 2-фенілпропіонова кислота і її похідні, піразоли, фенілпіразоли, піридазини, піридинкарбонова кислота і її похідні, піримідилові ефіри, сульфаміді, сульфонілсечовини, тріазини, тріазиніони, тріазолініони, тріазолкарбоксаміді і урацили. Придатними сафенерами є, наприклад, (хінолін-8-окси)оцтові кислоти, 1-феніл-5-галоалкіл-1H-1,2,4-тріазол-3-карбонові кислоти, 1-феніл-4,5-дигідро-5-алкіл-1H-піразол-3,5-дикарбонові кислоти, 4,5-дигідро-5,5-діарил-3-ізоксазолкарбонові кислоти, дихлорацетаміді, альфа-оксімінофенілацетонітрили, ацетофеноноксими, 4,6-дигало-2-фенілпіримідині, аміді N-[[4-(амінокарбоніл)феніл]сульфоніл]-2-бензойної кислоти, ангідрид 1,8-нафталевої кислоти, 2-гало-4-(галоалкіл)-5-тіазолкарбонові кислоти, фосфортіолати і N-алкіл-О-фенілкарбамати а також їх застосовні в сільському господарстві солі, і при умові, що вони мають кислотну функцію, їх застосовні в сільському господарстві похідні, такі як аміді, складні ефіри і складні тіоефіри.

Крім того, може бути корисним, змішувати форму II окремо або в комбінації з іншими гербіцидами і/або сафенерами, а також ще з іншими засобами для захисту рослин, спільно вносити, наприклад, з засобами для боротьби зі шкідливими грибами або фітопатогенними грибами відповідно бактеріями. Далі представляє інтерес здатність змішуватися з мінеральними розчинами, які використовуються для усунення нестачі поживних речовин і мікроелементів.

Також можуть бути додані нефітотоксичні олії і олійні концентрати

Приклади застосування

Гербіцидну дію форми II можна показати за допомогою наступних експериментів у теплиці:

5 Як ємності для вирощування використовували пластикові горщики з глинистим піском із  
прибл. 3,0 % гумусу як субстрату. Насіння рослин, які тестують, висівали розділеними за  
видами.

10 При довсходовій обробці концентрати діючої речовини, розведені водою до бажаної  
концентрації застосування, були внесені одразу після висівання за допомогою тонко  
розподільувальних розпилювачів. Ємності злегка зросили, щоб сприяти проростанню і росту, і  
потім накрили прозорими пластиковими ковпаками, до тих пір, поки рослини не вирости. Це  
покриття сприяло рівномірному проростанню досліджуваних рослин, якщо вони не були  
ушкоджені діючими речовинами.

15 Для цілей післясходової обробки досліджувані рослини залежно від форми росту спочатку  
підростали до висоти від 3 до 15 см і тільки потім обробляли суспендованими у воді діючими  
речовинами. Досліджувані рослини або безпосередньо висаджували і вирощували у тих же  
ємностях, або спочатку вони виростили окремо як паростки і за декілька днів до обробки їх  
пересаджували в ємності для дослідів.

20 Рослини витримували відповідно до видів при температурі від 10-25°C або 20-35°C. Період  
експерименту складав від 2 до 4 тижнів. Протягом цього часу рослини доглядали, і відзначали  
їх реакцію на окремі обробки.

Оцінювання проводилось за шкалою від 0 до 100. При цьому 100 означає, що рослина не  
зійшла або повне знищення, щонайменше, надземних частин і 0 означає відсутність  
ушкодження або нормальну динаміку росту.

25 Відповідно до зазначених вище методів в тепличному тесті порівнювали форму II і як  
порівняльну сполуку відому з заявки WO 01/83459 форму I, в кожному випадку приготувані у  
вигляді водного суспензійного концентрату (СК; 100 г/л) при необхідності з додаванням 1 л/га  
Rustica Öl ®. Суспензійні концентрати мали наступний склад:

1.	
Фенілурацил I	100 г/л
1,2-пропіленгліколь	70 г/л
Диспергатор I	167 г/л
Диспергатор II	20 г/л
Xanthan Gum	3 г/л
Біоцид	1,8 г/л
Вода	до 1 л

Диспергатор I: ЕО/ПО-блокспівполімер

Диспергатор II: продукт конденсації фенолсульфоїкислоти-формальдегіду

30 Використовувані в тепличних дослідях рослини складались з наступних видів:

Латинська назва	Загальна назва
Ambrosia elatior	Амброзія полинолиста
Capsella bursa-pastoris	Грицики звичайні
Chenopodium album	Лобода біла
Euphorbia heterophylla	Молочай різнолистий
Galium aparine	Підмаренник чіпкий
Glycine max	Соя звичайна
Helianthus annuus	Соняшник однорічний
Hordeum vulgare	Ячмінь яровий або ячмінь озимий
Kochia scoparia	Віниччя справжнє
Lamium purpureum	Кропива пурпурова
Matricaria inodora	Ромашка непахуча
Mercurialis annua	Переліска однорічна
Papaver rhoeas	Дикий мак
Pharbitis purpurea	Іпомея пурпурова
Polygonum convolvulus	Гірчак березкоподібний
Salsola kali ssp. ruthenica	Солянка російська
Secale cereale	Жито посівне
Sida spinosa	Сіда колюча
Sinapis arvensis	Гірчиця польова

Латинська назва	Загальна назва
<i>Stellaria media</i>	Зірочник середній
<i>Thlaspi arvense</i>	Талабан польовий
<i>Triticum aestivum</i>	Пшениця м'яка
<i>Veronica persicaria</i>	Вероніка перська
<i>Viola arvensis</i>	Фіалка польова

Таблиця 4

Порівняння гербіцидної ефективності форми II з відомою з WO 01/83459 формою I при досходовому способі (теплиця)

Досліджувані рослини	Норма витрати (г/га а. с.)	Діюча речовина	
		форма II	форма I
		Ушкодження [%]	
Корисні рослини:			
Glycine max	25 12,5	30 10	70 30
Шкідливі рослини:			
Stellaria media	25 12,5	100 85	75 65
Ambrosia elatior	12,5	75	60
Helianthus annuus	12,5	100	70
Euphorbia heterophylla	12,5 6,25	100 70	95 40
Mercurialis annua	6,25	100	40
Pharbitis purpurea	6,25	100	70
Sida spinosa	12,5	100	90

Таблиця 5

Порівняння гербіцидної ефективності форми II з відомою з WO 01/83459 формою I в післясходовому способі з додаванням 1 л/га Rustica Ö® (теплиця)

Досліджувані рослини	Норма витрати (г/га а. с.)	Діюча речовина	
		форма II	форма I
		Ушкодження [%]	
Корисні рослини:			
Hordeum vulgare	20 15	20 10	20 15
Secale cereale	20 15 10	15 10 5	15 10 10
Triticum aestivum	20	15	15
Шкідливі рослини:			
Capsella bursa-pastoris	15	100	80
Chenopodium album	15	100	70
Galium aparine	15	100	75
Lamium purpureum	10	90	60
Matricaria inodora	5	100	65
Thlaspi arvense	5	100	70
Polygonum convolvulus	15	100	70
Stellaria media	5	100	50
Viola arvensis	5	90	40

Таблиця 6

Порівняння гербіцидної ефективності форми II з відомою з WO 01/83459 формою I в післясходовому способі (теплиця)

Досліджувані рослини	Норма витрати (г/га а. с.)	Діюча речовина	
		форма II	форма I
		Ушкодження [%]	
Корисні рослини:			
Hordeum vulgare	20	0	5
	15	0	5
Шкідливі рослини:			
Kochia scoparia	20	100	45
Papaver rhoeas	20	70	20
Polygonum convolvulus	20	100	40
Salsola kali ssp. ruthenica	20	100	80
Sinapis arvensis	10	80	50
Thlaspi arvense	10	98	30
Veronica persicaria	15	80	40

Результати тестів чітко показують, що форма II відповідно до винаходу відносно відомої форми I краще переноситься культурними рослинами при одночасній чітко покращеній гербіцидної ефективності.

5

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Кристалічна форма II 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2Н)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]бензаміду, яка в рентгенівській порошковій дифрактограмі при 25 °С і Cu-K<sub>α</sub>-випромінюванні показує щонайменше два з наступних, наведених як 2θ-значення відображень: 6,3±0,3°, 9,4±0,3°, 10,9±0,3°, 11,9±0,3°, 12,6±0,3°, 15,0±0,3°, 15,8±0,3°, 17,1±0,3°, 20,0±0,3°, 20,4±0,3°, 24,7±0,3°, 25,2±0,3°, 26,2±0,3°.
- Кристалічна форма II за п. 1, яка містить в кристалічних ґратках менш ніж 10 мол. % розчинника в перерахунку на 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2Н)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]бензамід.
- Кристалічна форма II за п. 1 або 2, яка має пік плавлення в межах від 170 до 200 °С з піковим максимумом в межах від 180 до 190 °С.
- Кристалічна форма II за будь-яким з попередніх пунктів, де вміст 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2Н)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]сульфоніл]бензаміду складає щонайменше 94 мас. %.
- Спосіб одержання кристалічної форми II за будь-яким з пп. 1-4, який включає:
  - підготовку розчину 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2Н)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]-сульфоніл]бензаміду в органічному розчиннику, який по суті не містить воду,
  - здійснення кристалізації 2-хлор-5-[3,6-дигідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)-1-(2Н)-піримідиніл]-4-фтор-N-[[метил-(1-метилетил)аміно]-сульфоніл]бензаміду протягом проміжку часу, що складає щонайменше 1 годину.
- Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що органічний розчинник вибраний з C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алканолів, ациклічних кетонів з від C<sub>3</sub> до C<sub>8</sub>-атомами, циклічних кетонів з від C<sub>5</sub> до C<sub>8</sub>-атомами, моно-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкілбензолів, хлорбензолу, дихлорбензолів, простих ді-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкілових ефірів, простих 5- або 6-членних аліциклічних ефірів, нітроалканів з від 1 до 3 C-атомами, складних C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілових ефірів аліфатичних C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-карбонових кислот, алкілнітрилів з від 2 до 6 C-атомами, N,N-диметиламідів аліфатичних C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-карбонових кислот і їх сумішей.
- Спосіб за п. 5 або 6, в якому кристалізації досягають шляхом охолодження і/або концентрування підготовленого на стадії i) розчину.
- Спосіб за одним з п. 5 або 6, в якому кристалізації досягають шляхом додавання розчинника, що знижує розчинність.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 5-8, причому кристалізацію здійснюють в присутності затравлювальних кристалів форми II.
10. Гербіцидний засіб, що містить кристалічну форму II за будь-яким з пп.1-4 та звичайні допоміжні засоби для одержання засобів для захисту рослин.
- 5 11. Гербіцидний засіб за п. 10, який знаходиться у вигляді водного суспензійного концентрату.
12. Гербіцидний засіб за п. 10, який знаходиться у вигляді неводного суспензійного концентрату.
13. Спосіб боротьби з небажаним ростом рослин, який **відрізняється** тим, що формою II за будь-яким з пп. 1-4 впливають на рослини, їх життєвий простір та/або насіння.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

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