



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 96999

(13) C2

(51) МПК

C07D 413/10 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КРИСТАЛІЧНА ФОРМА [3-(4,5-ДИГІДРО-3-ІЗОКСАЗОЛІЛ)-2-МЕТИЛ-4-(МЕТИЛСУЛЬФОНІЛ)ФЕНІЛ]-(5-ГІДРОКСИ-1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-4-ІЛ)МЕТАНОНУ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ (ВАРІАНТИ), АГЕНТ ДЛЯ ЗАХИСТУ РОСЛИН ТА СПОСІБ КОНТРОЛЮ РОСТУ НЕБАЖАНИХ РОСЛИН

1

2

(21) a201001197

(22) 04.07.2008

(24) 26.12.2011

(86) PCT/EP2008/058712, 04.07.2008

(31) 07111981.2

(32) 06.07.2007

(33) EP

(46) 26.12.2011, Бюл.№ 24, 2011 р.

(72) ГЕБХАРДТ ЙОАХІМ, DE, ЕРК ПЕТЕР, DE, ЗАКСЕЛЛЬ ХАЙДІ ЕМІЛІЯ, FI/DE, КРЬОЛЬ ТО-
MAC, DE, БРАТЦ МАТТІАС, DE

(73) БАСФ SE, DE

(56) SCHONHAMMER, J. FREITAG, H. KOCH: "To-
pramezone - ein neuer Herbizidwirkstoff zur hochse-
lectiven Hirse- und Unkrautbekämpfung in Mais"
JOURNAL OF PLANT DISEASES AND PROTEC-
TION; ZEITSCHRIFT FÜR PFLANZENKRANK-
HEITEN UND PFLANZENSCHUTZ, SOUNDER-
HEFT, 2006, Seiten 1023-1031(57) 1. Кристалічна форма I [3-(4,5-дигідро-3-
ізоксазоліл)-2-метил-4-(метилсульфоніл)феніл]-(5-
гідрокси-1-метил-1Н-піразол-4-іл)метанону, що на
порошковій дифрактограмі в рентгенівських про-
менях при 30 °С з використанням Cu-Kα
опромінення демонструє принаймні 5 з наступних
зображень, зазначених як 2θ значення: 7,7±0,2°,
10,3±0,2°, 12,7±0,2°, 13,8±0,2°, 16,9±0,2°, 18,8±0,2°,
20,7±0,2°, 22,2±0,2°, 28,0±0,2° та 31,4±0,2°.2. [3-(4,5-дигідро-3-ізоксазоліл)-2-метил-4-
(метилсульфоніл)феніл]-(5-гідрокси-1-метил-1Н-
піразол-4-іл)метанон, що складається принаймні з
90 % мас. кристалічної форми I.3. Спосіб одержання кристалічної форми I згідно з
одним з пп.1 або 2, що включає:і) одержання розчину [3-(4,5-дигідро-3-ізоксазоліл)-
2-метил-4-(метилсульфоніл)феніл]-(5-гідрокси-1-
метил-1Н-піразол-4-іл)метанону в полярному
органічному розчиннику, що є вибраним з C₁-C₄алканолів, C₂-C₄алкандіолів, ацетону та їх
суміші з водою,ii) здійснення кристалізації [3-(4,5-дигідро-3-
ізоксазоліл)-2-метил-4-
(метилсульфоніл)феніл]-(5-гідрокси-1-метил-1Н-
піразол-4-іл)метанону.4. Спосіб одержання кристалічної форми I згідно з
одним з пп.1 або 2, що включає:і) одержання суспензії [3-(4,5-дигідро-3-
ізоксазоліл)-2-метил-4-(метилсульфоніл)феніл]-(5-
гідрокси-1-метил-1Н-піразол-4-іл)метанону в по-
лярному органічному розчиннику, що є вибраним з
C₁-C₄алканолів, C₂-C₄алкандіолів, ацетону та їх
суміші з водою,ii) перемішування суспендованого матеріалу в
суспензії.5. Агент для захисту рослин, що включає [3-(4,5-
дигідро-3-ізоксазоліл)-2-метил-4-
(метилсульфоніл)феніл]-(5-гідрокси-1-метил-1Н-
піразол-4-іл)метанон, що складається принаймні з
90 % мас. кристалічної форми I згідно з п.1 та
однієї або більше добавок, прийнятих для
композицій агентів для захисту рослин.6. Агент для захисту рослин згідно з п.5 у формі
водного суспензійного концентрату.7. Агент для захисту рослин згідно з п.5 у формі
неводного суспензійного концентрату.8. Агент для захисту рослин згідно з п.5 у формі
порошку або гранул, здатних до диспергування у
воді.9. Спосіб контролю росту небажаних рослин, де
рослини, середовище їх перебування та/або їх
насіння піддають впливу [3-(4,5-дигідро-3-
ізоксазоліл)-2-метил-4-(метилсульфоніл)феніл]-
(5-гідрокси-1-метил-1Н-піразол-4-іл)метанону, що
складається принаймні з 90 % мас. кристалічної
форми I згідно з п.1.

Даний винахід відноситься до кристалічних
форм [3-(4,5-дигідро-3-ізоксазоліл)-2-метил-4-
(метилсульфоніл)феніл]-(5-гідрокси-1-метил-1Н-
піразол-4-іл)метанону, що також є відомим під

загальною назвою топрамезон. Винахід також від-
носиться до способу одержання таких кристаліч-
них форм та композицій для захисту рослин, які

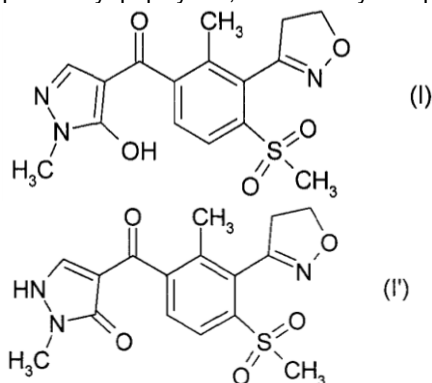
(13) C2

(11) 96999

(19) UA

містять одну із цих кристалічних форм топрамезону.

Топрамезон являє собою гербіцидно активну речовину формули I, а також таутомер формули Г.



Топрамезон та загальний спосіб його одержання є відомими з WO 98/31681 та WO99/58509.

Для одержання активних речовин у промисловому масштабі, а також для створення композиції активних речовин, знання можливості існування кристалічних модифікацій (також відомих як кристалічні форми) або сольватів розглянутої активної речовини, знання специфічних властивостей таких модифікацій та сольватів, а також способів їхнього одержання, у багатьох випадках має вирішальне значення. Ряд активних речовин можуть існувати в різних кристалічних модифікаціях, а також в аморфних формах. Такі випадки називаються поліморфізмом. Поліморф являє собою тверду речовину, кристалічну фазу сполуки, що характеризується певним, однорідним упакуванням та розподілом молекул у твердій речовині.

Різні модифікації тієї самої активної речовини можуть у деяких випадках демонструвати різні властивості, наприклад, відмінності в наступних властивостях: розчинність, тиск насиченої пари, швидкість розчинення, стабільність перетворення фази в іншу модифікацію, стабільність при подрібнюванні, стабільність суспензії, оптичні та механічні властивості, гігроскопічність, форма та розмір кристалів, здатність до фільтрації, точка плавлення, стійкість до розкладання, кольори, а також іноді хімічна реактивність або біологічна активність.

Спроби заявника перетворити топрамезон у кристалічну тверду речовину шляхом кристалізації спочатку привели до одержання складних сумішей різних кристалічних модифікацій. Стабільність композицій, приготовлених з них, не була у всіх випадках задовільною.

Було несподівано виявлено, що за допомогою певних процесів одержують раніше невідому кристалічну, стабільну модифікацію топрамезону, що не демонструє недоліків інших твердих форм топрамезону. Ця модифікація також називається в даній заявці як форма I. Крім того, були виявлені чотири додаткові кристалічні форми топрамезону та три кристалічні сольвати розчинника топрамезону, які проте мали більш низьку стабільність. Ці форми називаються в даній заявці як форма II,

форма III, форма IV, форма VIII, форма V-S, форма VI-S та форма VII-S.

Крім того, кристалічна форма I відповідно до винаходу є більш легкою для обробки в порівнянні з іншими твердими формами топрамезону, оскільки її отримують у формі дискретних кристалів або кристалоїдів у процесі одержання. На відміну від голчастих кристалів інших поліморфів топрамезону, форму I одержують у вигляді компактних кристалів, звичайно, у формі блоків, які легше фільтруються. У порівнянні з іншими твердими формами форма I демонструє підвищену стабільність відносно перетворення в іншу форму. Стабільність композицій, які включають топрамезон у вигляді форми I, також є значно більш високою, ніж стабільність композицій, які включають інші форми топрамезону.

Термін "чиста форма I", застосовуваний тут та нижче, призначений для позначення того, що вміст модифікації форми I на основі загальної кількості топрамезону у твердій формі або в складі композиції становить принаймні 95 % від ваги.

Відповідно до цього перший об'єкт даного винаходу відноситься до кристалічної форми I топрамезону. Об'єктом винаходу є також топрамезон, що принаймні на 90 % за вагою, зокрема принаймні на 95 % за вагою, складається із кристалічної форми I.

Форма I відповідно до винаходу може бути ідентифікована за допомогою порошкової дифрактометрії в рентгенівських променях на основі її діаграми дифракції. Таким чином, порошкова дифрактограма в рентгенівських променях, зареєстрована при 30 °C з використанням Cu-K α опромінення (1.54178 Å), демонструє принаймні 5, звичайно принаймні 6, зокрема принаймні 7 та, зокрема, всі зображення, зазначені в наведеній нижче Таблиці 1 як 2 θ значення, та міжплощинні відстані d:

Таблиця 1

| 2 θ | d[Å] |
|----------------|------------------|
| 7,7 \pm 0,2 | 11,46 \pm 0,05 |
| 10,3 \pm 0,2 | 8,58 \pm 0,05 |
| 12,7 \pm 0,2 | 6,96 \pm 0,05 |
| 13,8 \pm 0,2 | 6,42 \pm 0,04 |
| 16,9 \pm 0,2 | 5,24 \pm 0,03 |
| 18,8 \pm 0,2 | 4,72 \pm 0,03 |
| 20,7 \pm 0,2 | 4,28 \pm 0,02 |
| 22,2 \pm 0,2 | 4,00 \pm 0,02 |
| 28,0 \pm 0,2 | 3,19 \pm 0,02 |
| 31,4 \pm 0,2 | 2,81 \pm 0,02 |

Дослідження одиничних кристалів форми I показало, що основна кристалічна структура є моноклінною. Елементарна комірка містить просторову групу P2(1)/c. Характерні дані кристалічної структури форми I (визначеної при 20 °C) підсумовані в Таблиці 2.

Таблиця 2

Кристалографічні властивості форми I

| Параметр | Форма I |
|--|--------------------------|
| Клас | Моноклінна |
| Просторова група | P2(1)/c |
| a | 11,477(4) Å |
| b | 12,840(4) Å |
| c | 11,523(5) Å |
| α | 90° |
| β | 92,094(9)° |
| γ | 90° |
| Об'єм | 1697,0(8) Å ³ |
| Параметр | Форма I |
| Z | 4 |
| Щільність (розрахункова) | 1,42 г/см ³ |
| R ¹ ; ω R ² | 0,09, 0,23 |
| Довжина хвилі | 1,54178 Å |

a, b, c = довжина ребра елементарної комірки

α , β , γ = кути елементарної комірки

Z = кількість молекул в одиничній комірниці

Форма I демонструє термограму з характерною точкою плавлення. Точка плавлення, визначена як початок піка плавлення (початок), типово лежить в інтервалі від 218 до 221 °С. Прихована теплота плавлення становить приблизно 126 Дж/г. Зазначені тут значення ґрунтуються на значеннях, визначених за допомогою диференціальної калориметрії (диференціальна сканувальна калориметрія: DSC, швидкість нагрівання у відкритому алюмінієвому тиглі 10К/хв.).

Одержання форми I топрамезону відповідно до винаходу досягають за допомогою кристалізації з розчину топрамезону в прийнятному органічному розчиннику. Прийнятні розчинники для кристалізації форми I являють собою C₁-C₄ алканоли, такі як метанол, етанол або ізопропанол, а також C₂-C₄ алкандіоли, такі, як гліколь, а також ацетон, та їх суміші з водою.

Із цієї метою на першому етапі i) одержують розчин топрамезону в одному із зазначених вище органічних розчинників та потім на другому етапі ii) здійснюють кристалізацію топрамезону.

Концентрація топрамезону в розчині, використовуваному для кристалізації, звичайно залежить від природи розчинника та температури розчину та звичайно лежить у межах від 10 до 400 г/л. Фахівець у даній області техніки може визначити прийнятні умови за допомогою стандартних експериментів.

Бажаним є, коли розчин, використовуваний для кристалізації, включає топрамезон при хімічній чистоті принаймні 85 %, часто принаймні 90 %, зокрема принаймні 95 %, тобто, вміст органічних домішок, які не є органічними розчинниками, становить не більше, ніж 15 % за вагою, звичайно, не більше, ніж 10 % за вагою та, зокрема, не більше, ніж 5 % за вагою топрамезону, що є присутнім та розчиненим в розчиннику.

Розчин, який використовується для кристалізації, є істотно вільним від розчинників, відмінних від тих, які були перераховані раніше. У цьому контексті "істотно вільний" означає, що концентрація інших розчинників у розчині, що містить топрамезон, не перевищує 10 % за вагою, звичайно, 5 % за вагою на основі загальної кількості розчинника.

Розчин топрамезону може бути, наприклад, отриманий за допомогою наступних способів:

(1) розчинення топрамезону, переважно форми, відмінної від форми I, в одному із зазначених органічних розчинників, або

(2) одержання топрамезону за допомогою хімічної реакції та перенос реакційної суміші, якщо це є прийнятним, після видалення реагентів та/або побічних продуктів в органічний розчинник, прийнятний відповідно до винаходу.

Для одержання розчину шляхом розчинення топрамезону може використовуватися істотно будь-яка відома форма топрамезону. Звичайно, буде використовуватися топрамезон або суміш різних кристалічних модифікацій або суміш аморфного та кристалічного топрамезону. Також прийнятними є кристалічні форми топрамезону та їх суміші, наприклад, форми II, III, IV, V-S, VI-S або VII-S, описані нижче, а також суміші цих форм.

Розчинення топрамезону, звичайно, має місце при температурах в інтервалі від 20 до 120 °С. У кращому втіленні винаходу розчинення топрамезону має місце при підвищеній температурі, зокрема, при температурі принаймні 50 °С, але звичайно температура, використовувана для розчинення, не буде перевищувати точку кипіння розчинника. Звичайно, розчинення відбувається при температурах в інтервалі від 50 до 120 °С.

Розчин топрамезону також може бути отриманий шляхом перенесення реакційної суміші, одержаної шляхом хімічної реакції, що включає топрамезон, якщо це є прийнятним, після видалення реагентів і/або побічних продуктів в органічний розчинник, прийнятний відповідно до винаходу. У цьому випадку процедура може використовуватися для здійснення реакції в органічному розчиннику або суміші розчинників, що принаймні частково, переважно принаймні на 50 % за вагою складається з розчинника, прийнятного для здійснення кристалізації, і, якщо це є необхідним, проведення обробки, при якій відокремлюється присутній надлишок реагентів та будь-яких каталізаторів, а також будь-який присутній розчинник, наприклад, вода та/або метанол. Одержання розчину топрамезону за допомогою хімічної реакції з використанням прийнятного попередника топрамезону може здійснюватися за аналогією зі способами, які є описаними в рівні техніки, наведеному на початку, де наводиться посилання в даній заявці у всій своїй цілісності.

Кристалізація форми I топрамезону може бути здійснена в такий спосіб, наприклад,

- шляхом охолодження розчину, що включає розчинений топрамезон,

- шляхом концентрування розчину, що включає розчинений топрамезон, або

- шляхом поєднання описаних способів.

Кристалізацію, як правило, здійснюють до одержання принаймні 80 % за вагою, переважно принаймні 90 % за вагою, використовуюваного топрамезону.

Кристалізація форми I може бути поліпшена або прискорена при використанні затравки у вигляді кристалів форми I, наприклад, шляхом додавання затравочних кристалів форми I до або під час кристалізації.

Якщо затравочні кристали додаються в процесі кристалізації, то їх кількість типово становить від 0,001 до 10 % за вагою, звичайно, від 0,005 до 5 % за вагою, зокрема, від 0,01 до 1 % за вагою та, зокрема, від 0,05 до 0,5 % за вагою на основі розчиненого топрамезону.

Якщо кристалізацію здійснюють у присутності затравочних кристалів форми I, то їх переважно додають тільки при температурі, при якій досягають концентрації насичення топрамезону в розглянутому розчиннику, тобто при такій температурі або нижче такої температури, при якій розчинена кількість топрамезону в розглянутому розчиннику утворює насичений розчин. Температурна залежність концентрації насичення в розчиннику може визначитися за допомогою звичайних експериментів, добре відомих кваліфікованому фахівцеві в даній області техніки.

Альтернативно, форма I топрамезону може бути отримана шляхом суспендування топрамезону в C₁-C₄ алканолі або C₂-C₄ алкандіолі або в суміші C₁-C₄ алканолу або C₂-C₄ алкандіолу з водою та струшування суспендованого матеріалу в суспензії, наприклад, при перемішуванні. Струшування переважно здійснюють протягом тривалого періоду часу, наприклад, протягом принаймні 2 годин, наприклад, від 2 годин до 6 днів, зокрема, від 4 годин до 72 годин.

Якщо використовують суміш C₁-C₄ алканолу або C₂-C₄ алкандіолу з водою, то кількісне співвідношення алканолу або алкандіолу та води вибирають таким чином, щоб присутній топрамезон не був розчинений повністю. Об'ємне співвідношення алканол: вода або алкандіол: вода переважно лежить в інтервалі від 1:20 до 10:1.

Суспендування топрамезону звичайно здійснюють при температурах в інтервалі від 20 до 120 °C. Якщо це є прийнятним, то суспендування може здійснюватися при підвищеній температурі для того, щоб прискорити перетворення. Зокрема, топрамезон буде суспендуватися протягом принаймні певного періоду часу при підвищеній температурі, зокрема принаймні 50 °C, проте використовується температура звичайно не перевищує точку кипіння розчинника або суміші розчинник-вода. Звичайно суспендування здійснюють протягом певного періоду часу при температурах в інтервалі від 50 до 140 °C. Переважно перед відокремленням маткового розчину суспензію охолоджують до температури нижче 30 °C, наприклад, до температури в інтервалі від 5 до 30 °C та/або суспензію концентрують. Переважно умови вибирають таким чином, що під час розділення маткового розчину, менше, ніж 20 % за вагою, переважно менше, ніж 10 % за вагою, використову-

ваного топрамезону залишалося розчиненим у матковому розчині.

Ізоляцію форми I із продукту кристалізації, тобто відокремлення форми I від маткового розчину, здійснюють за допомогою звичайних методик відокремлення твердих компонентів від рідин, наприклад, шляхом фільтрації, центрифугування або шляхом декантації. Як правило, ізольовану тверду речовину піддають промиванню, наприклад, за допомогою розчинника, використовуюваного для кристалізації, за допомогою води або суміші води або органічного розчинника, використовуюваного для кристалізації з водою. Промивання може здійснювати в один або більше етапів, промивання звичайно здійснюють при використанні води на останньому етапі. Промивання звичайно здійснюють при температурах нижче 30 °C, звичайно нижче 25 °C і, зокрема, нижче 20 °C, для того, щоб, по можливості, уникнути втрати цінного продукту. Крім того, форма I може піддаватися висушуванню, а потім піддаватися додатковій обробці. Проте звичайно сира активна речовина, отримана після промивання, зокрема, активна речовина, зволожена водою, буде безпосередньо відправлятися на додаткову обробку.

Для суспендування переважно використовують топрамезон, що має хімічну чистоту принаймні 85 %, звичайно, принаймні 90 %, зокрема принаймні 95 %, тобто вміст органічних забруднюючих речовин, які не є органічним розчинником, становить не більше, ніж 15 % за вагою, звичайно не більше, ніж 10 % за вагою та, зокрема, не більше, ніж 5 % за вагою, на основі суспендованого присутнього топрамезону.

При використанні процесу відповідно до винаходу форму I одержують із вмістом топрамезону, як правило принаймні 90 % за вагою, звичайно 94 % за вагою, зокрема принаймні 96 % за вагою. Вміст форми I на основі загальної кількості топрамезону типово становить принаймні 90 % та звичайно принаймні 95 %, зокрема, принаймні 97 %.

Одержання [3-(4,5-дигідро-3-ізоксазоліл)-2-метил-4-(метилсульфоніл)феніл]-(5-гідрокси-1-метил-1H-піразол-4-іл)метанону, що використовується як вихідний матеріал для одержання форми I, може, наприклад, досягатися за допомогою процесу, описаного в WO 99/58509 (наприклад, відповідно до Прикладу 8 або 9), на яку зроблене посилання в даній заявці у своїй цілісності.

Під час досліджень кристалічних модифікацій топрамезону була також ідентифікована додаткова форма II. Вона, зокрема, являє собою кристалічну форму топрамезону, що принаймні на 90 % за вагою, зокрема, принаймні на 95 % за вагою складається із кристалічної форми II.

Форма II може бути ідентифікована за допомогою порошкової дифрактометрії в рентгенівських променях на основі її діаграми дифракції. Таким чином, порошкова дифрактограма в рентгенівських променях, зареєстрована при 30 °C з використанням Cu-K α опромінення (1.54178 Å), демонструє принаймні 5, звичайно принаймні 6, зокрема принаймні 7 і, зокрема, всі зображення, зазначені в наведеній нижче Таблиці 3 як 2 θ значення, та міжплощинні відстані d:

Таблиця 3

| 2Θ | $d[\text{\AA}]$ |
|----------------|------------------|
| $7,8 \pm 0,2$ | $11,29 \pm 0,07$ |
| $8,6 \pm 0,2$ | $10,33 \pm 0,05$ |
| $12,4 \pm 0,2$ | $7,10 \pm 0,05$ |
| $13,8 \pm 0,2$ | $6,40 \pm 0,04$ |
| $14,7 \pm 0,2$ | $6,01 \pm 0,03$ |
| $15,7 \pm 0,2$ | $5,65 \pm 0,03$ |
| $19,3 \pm 0,2$ | $4,59 \pm 0,02$ |
| $22,2 \pm 0,2$ | $4,00 \pm 0,02$ |
| $30,4 \pm 0,2$ | $3,69 \pm 0,02$ |

Дослідження одиничних кристалів форми II показало, що основна кристалічна структура є триклінною. Елементарна комірка містить просторову групу P-1. Характерні дані кристалічної структури форми II (визначеної при -173°C) підсумовані в Таблиці 4.

Таблиця 4

Кристаліграфічні властивості форми II

| Параметр | Форма II |
|--------------------------|---------------------------|
| Клас | Триклінна |
| Просторова група | P-1 |
| a | $5,620(2) \text{ \AA}$ |
| b | $12,097(3) \text{ \AA}$ |
| c | $23,921(5) \text{ \AA}$ |
| α | $94,63(1)^\circ$ |
| β | $90,61(2)^\circ$ |
| γ | $98,28(2)^\circ$ |
| Об'єм | $1603,7(6) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 4 |
| Щільність (розрахункова) | $1,51 \text{ г/см}^3$ |
| $R^1; \omega R^2$ | $0,084, 0,129$ |
| Довжина хвилі | $1,54178 \text{ \AA}$ |

a, b, c = довжина ребра елементарної комірки
 α, β, γ = кути елементарної комірки
 Z = кількість молекул в елементарній комірці

Форма II демонструє термограму з характерною точкою плавлення. Точка плавлення, визначена як початок піка плавлення (початок), типово лежить в інтервалі від 222 до 223°C . Прихована теплота плавлення становить приблизно 110 Дж/г . Зазначені тут значення ґрунтуються на значеннях, визначених за допомогою диференціальної калориметрії (диференціальна сканувальна калориметрія: DSC, швидкість нагрівання у відкритому алюмінієвому тиглі 10K/хв.).

Одержання форми II топрамезону відповідно до винаходу досягають за допомогою кристалізації з розчину топрамезону в ароматичному розчиннику або $\text{C}_5\text{-C}_8$ кетоні при температурах нижче 60°C , зокрема, при температурах в інтервалі від 10 до 50°C .

Приклади ароматичних розчинників являють собою бензол, алкілбензоли, такі, як толуол, ксилен, мезитилен, кумен і т.п., хлорбензол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, суміші 1,4-

дихлорбензолу та дихлорбензолу, анізол та ацетофенон. Приклади $\text{C}_5\text{-C}_8$ кетонів являють собою циклічні кетони, що містять від 5 до 8 атомів вуглецю, такі, як діетилдкетон (3-пентанон), метилізобутилкетон (4-метилпентан-2-он) та циклічні кетони, що містять від 5 до 8 C атомів, такі, як циклопентанон, циклогексанон і т.п.

Із цією метою на першому етапі i) одержують розчин топрамезону в бажаному розчиннику, а потім на другому етапі ii) здійснюють кристалізацію топрамезону при температурах нижче 60°C , зокрема, при температурах в інтервалі від 10 до 50°C . Для розчинення суміш топрамезону та бажаний розчинник можна нагрівати до температур, які є більш високими, ніж зазначені температури. Є істотним те, що при температурі 60°C кристалізація ще не починається та що кристалізація починається тільки при температурах нижче 60°C .

Кристалізація форми II топрамезону може бути здійснена в такий спосіб, наприклад,

- шляхом охолодження розчину, що включає розчинений топрамезон, до температури, нижче 60°C ,
- шляхом концентрування розчину, що включає розчинений топрамезон, при температурі, нижче 60°C , або
- шляхом поєднання описаних способів.

Переважаю, кристалізацію здійснюють шляхом концентрування при температурах у зазначеному температурному інтервалі.

Концентрація топрамезону в розчині, використовуюваному для кристалізації, звичайно лежить у межах від 10 до 300 г/л .

Є бажаним, коли розчин, використовуваний для кристалізації форми II, включає топрамезон при хімічній чистоті принаймні 85% , звичайно принаймні 90% , зокрема, принаймні 95% , тобто вміст органічних домішок, які не є органічними розчинниками, становить не більше, ніж 15% за вагою, звичайно не більше, ніж 10% за вагою та, зокрема, не більше, ніж 5% за вагою, присутнього топрамезону, розчиненого в розчині.

Розчин, використовуваний для кристалізації, є істотно вільним від розчинників, відмінних від ароматичних розчинників та $\text{C}_5\text{-C}_8$ кетонів. У цьому контексті "істотно вільний" означає, що концентрація розчинників, включаючи воду, які є відмінними від ароматичних розчинників та $\text{C}_5\text{-C}_8$ кетону в розчині, що містить топрамезон, не перевищує 10% за вагою, звичайно 5% за вагою на основі загальної кількості розчинника.

Для одержання розчину може використовуватися істотно будь-яка відома форма топрамезону. Звичайно, буде використовуватися топрамезон або суміш різних кристалічних модифікацій або суміш аморфного та кристалічного топрамезону. Також прийнятними є кристалічні форми топрамезону та їх суміші, наприклад, форма I відповідно до даного винаходу, описана раніше, та форма III, також описана в даній заявці, та форми IV, V-S, VI-S або VII-S та суміші цих форм.

Кристалізація форми II може бути поліпшена або прискорена при використанні затравки у вигляді кристалів форми II, наприклад, шляхом до-

дання затравочних кристалів форми II до або під час кристалізації.

Якщо затравочні кристали додаються в процесі кристалізації, то їх кількість типово становить від 0,001 до 10 % за вагою, звичайно від 0,005 до 5 % за вагою, зокрема, від 0,01 до 1 % за вагою та, зокрема, від 0,05 до 0,5 % за вагою на основі розчиненого топрамезону.

Якщо кристалізацію здійснюють у присутності затравочних кристалів форми II, то їх переважно додають тільки при температурі, при якій досягають концентрації насичення топрамезону в розглянутому розчиннику, тобто при такій температурі або нижче такої температури, при якій розчинена кількість топрамезону в розглянутому розчиннику утворює насичений розчин. Температурна залежність концентрації насичення в розчиннику може визначатися за допомогою звичайних експериментів кваліфікованим фахівцем у даній області техніки.

Ізоляцію форми II із продукту кристалізації, тобто відокремлення форми II від маткового розчину, здійснюють за допомогою звичайних методик, описаних у зв'язку з формою I.

При використанні кристалізації форми II одержують із вмістом топрамезону, як правило, принаймні 90 % за вагою, звичайно, 94 % за вагою, зокрема, принаймні 96 % за вагою. Вміст форми II на основі загальної кількості топрамезону типово становить принаймні 90 % та, звичайно, принаймні 95 % і, зокрема, принаймні 97 %.

Під час досліджень кристалічних модифікацій топрамезону була також ідентифікована додаткова форма III. Вона, зокрема, являє собою кристалічну форму топрамезону, що принаймні на 90 % за вагою, зокрема, принаймні на 95 % за вагою складається із кристалічної форми III.

Форма III може бути ідентифікована за допомогою порошкової дифрактометрії в рентгенівських променях на основі її діаграми дифракції. Таким чином, порошкова дифрактограма в рентгенівських променях, зареєстрована при 30 °C з використанням Cu-K α опромінення (1.54178 Å), демонструє, принаймні 3, звичайно, принаймні 4, зокрема, принаймні, та особливо всі зображення, зазначені в наведеній нижче таблиці 5 як 2 θ значення, та міжплощинні відстані d:

Таблиця 5

| 2 θ | d[Å] |
|----------------|-----------------|
| 11,1 \pm 0,2 | 8,00 \pm 0,05 |
| 12,0 \pm 0,2 | 7,36 \pm 0,05 |
| 14,5 \pm 0,2 | 6,09 \pm 0,04 |
| 17,3 \pm 0,2 | 5,11 \pm 0,03 |
| 17,9 \pm 0,2 | 4,94 \pm 0,03 |
| 21,9 \pm 0,2 | 4,06 \pm 0,02 |
| 24,2 \pm 0,2 | 3,67 \pm 0,02 |

Форма III демонструє термограму з характерною точкою плавлення. Точка плавлення, визначена як початок піка плавлення (початок), типово лежить в інтервалі від 223 до 224 °C. Прихована теплота плавлення становить приблизно 109 Дж/г. Зазначені тут значення ґрунтуються на значеннях,

визначених за допомогою диференціальної калориметрії (диференціальна сканувальна калориметрія: DSC, швидкість нагрівання у відкритому алюмінієвому тиглі 10K/хв.).

Одержання форми III топрамезону відповідно до винаходу досягають за допомогою кристалізації з розчину топрамезону в ароматичному розчиннику або C₅-C₈ кетони при температурах вище 60 °C, зокрема, при температурах в інтервалі від 90 до 140 °C.

Приклади ароматичних розчинників являють собою бензол, алкілбензоли, такі, як толуол, ксилени, мезитилен, кумени і т.п., хлорбензол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, суміші 1,4-дихлорбензолу та дихлорбензолу, анізол та ацетофенон. Приклади C₅-C₈ кетонів являють собою циклічні кетони, що містять від 5 до 8 атомів вуглецю, такі, як діетилкетон (3-пентанон), метилізобутилкетон (4-метилпентан-2-он) та циклічні кетони, що містять від 5 до 8 C атомів, такі, як циклопентанон, циклогексанон і т.п.

З цієї метою на першому етапі i) одержують розчин топрамезону в бажаному розчиннику, а потім на другому етапі ii) здійснюють кристалізацію топрамезону при температурах вище 80 °C, зокрема, при температурах в інтервалі від 90 до 150 °C. Для розчинення суміш топрамезону та бажаний розчинник можуть нагрівати до температур, які є більш високими, ніж зазначені температури, та кристалізацію потім здійснюють при температурі в цьому інтервалі. Є istotним те, що кристалізація в основному здійснюється при температурах вище 80 °C.

Кристалізація форми III топрамезону може бути здійснена в такий спосіб, наприклад,

- шляхом охолодження розчину, що включає розчинений топрамезон, до температури, яка є нижчою за ту, яка використовується для розчинення, але вище 80 °C і, зокрема, в інтервалі від 90 до 150 °C,

- шляхом концентрування розчину, що включає розчинений топрамезон, при температурі вище 80 °C і, зокрема, в інтервалі від 90 до 150 °C, або

- шляхом поєднання описаних способів.

Переважаю кристалізацію здійснюють шляхом концентрування при температурах у зазначеному температурному інтервалі.

Концентрація топрамезону в розчині, що використовується для кристалізації, звичайно лежить у межах від 10 до 300г/л.

Є бажаним, коли розчин, використовуваний для кристалізації форми III, включає топрамезон при хімічній чистоті, принаймні 85 %, часто принаймні 90 %, зокрема, принаймні 95 %, тобто, вміст органічних домішок, які не є органічними розчинниками, становить не більше, ніж 15 % за вагою, звичайно, не більше, ніж 10 % за вагою та, зокрема, не більше, ніж 5 % за вагою присутнього топрамезону, що є розчиненим в розчині.

Розчин, використовуваний для кристалізації, є istotно вільним від розчинників, відмінних від ароматичних розчинників та C₅-C₈ кетонів. У цьому контексті "істотно вільний" означає, що концентрація розчинників, включаючи воду, які є відмінними

від ароматичних розчинників та C_5 - C_8 кетону в розчині, що містить топрамезон, не перевищує 10 % за вагою, звичайно, 5 % за вагою на основі загальної кількості розчинника.

Для одержання розчину може використовуватися істотно будь-яка відома форма топрамезону. Звичайно буде використовуватися топрамезон або суміш різних кристалічних модифікацій або суміш аморфного та кристалічного топрамезону. Також прийнятними є кристалічні форми топрамезону та їх суміші, наприклад, форма I відповідно до даного винаходу, описана раніше, та форма II, також описана в даній заявці, та форми IV, V-S, VI-S або VII-S, що не відносяться до даного винаходу, а також суміші цих форм.

Кристалізація форми III може бути поліпшена або прискорена при використанні затравки у вигляді кристалів форми III, наприклад, шляхом додання затравочних кристалів форми III до або під час кристалізації.

Якщо затравочні кристали додаються в процесі кристалізації, то їх кількість типово становить від 0,001 до 10 % за вагою, звичайно від 0,005 до 5 % за вагою, зокрема, від 0,01 до 1 % за вагою та, зокрема, від 0,05 до 0,5 % за вагою на основі розчиненого топрамезону. Якщо кристалізацію здійснюють у присутності затравочних кристалів форми III, то їх переважно додають тільки при температурі, при якій досягають концентрації насичення топрамезону в розглянутому розчиннику, тобто при такій температурі або нижче такої температури, при якій розчинена кількість топрамезону в розглянутому розчиннику утворює насичений розчин. Температурна залежність концентрації насичення в розчиннику може визначатися за допомогою звичайних експериментів, відомих кваліфікованому фахівцеві в даній області техніки.

Ізоляцію форми III із продукту кристалізації, тобто відокремлення форми III від маткового розчину, здійснюють за допомогою звичайних методик, описаних у зв'язку з формою I.

При використанні кристалізації форму III одержують зі вмістом топрамезону, як правило, принаймні 90 % за вагою, звичайно, 94 % за вагою, зокрема, принаймні 96 % за вагою. Вміст форми III на основі загальної кількості топрамезону типово становить принаймні 90 % та, звичайно, складає принаймні 95 % і, зокрема, принаймні 97 %.

Форма III також може бути отримана шляхом контрольованого охолодження розплавленого топрамезону. З цією метою використовують, наприклад, процедуру контрольованого охолодження розплавленого топрамезону та повторного нагрівання до температури в інтервалі від 110 °C до 160 °C. Під час цього процесу відбувається кристалізація форми III. Потім шляхом повільного охолодження здійснюють завершення кристалізації форми III.

У зв'язку з вивченням кристалізації топрамезону були виявлені дві додаткові модифікації IV та VIII та сольвати топрамезону з толуолом (сольват V-S), із хлоробензолом (сольват VI-S) та із дихлорметаном (сольват VII-S). У порівнянні з композиціями, які включають форму I, композиції, які включають ці форми, наприклад, водні суспензійні

концентрати, подібні до композицій форм II та III, демонструють більш низьку стабільність.

Форма IV може бути ідентифікована за допомогою порошкової дифрактометрії в рентгенівських променях на основі її діаграми дифракції. Таким чином, порошкова дифрактограма в рентгенівських променях, зареєстрована при 30 °C з використанням Cu - $K\alpha$ опромінення (1.54178 Å), демонструє принаймні 5, часто, принаймні 6, зокрема, принаймні 7, та особливо всі зображення, зазначені в наведеній нижче Таблиці 6 як 2θ значення, та міжплощинні відстані d :

Таблиця 6

| 2θ | $d[\text{\AA}]$ |
|---------------|-----------------|
| $5,1\pm 0,2$ | $17,34\pm 0,07$ |
| $9,3\pm 0,2$ | $9,41\pm 0,05$ |
| $12,6\pm 0,2$ | $7,00\pm 0,05$ |
| $14,0\pm 0,2$ | $6,34\pm 0,04$ |
| $19,1\pm 0,2$ | $4,63\pm 0,03$ |
| $20,6\pm 0,2$ | $4,31\pm 0,03$ |
| $21,7\pm 0,2$ | $4,10\pm 0,02$ |
| $24,6\pm 0,2$ | $3,61\pm 0,02$ |
| $26,3\pm 0,2$ | $3,38\pm 0,01$ |

Дослідження одиничних кристалів форми IV показало, що основна кристалічна структура є моноклінною. Елементарна комірка містить просторову групу P-1. Характерні дані кристалічної структури форми IV (визначеної при -173 °C) підсумовані в Таблиці 7.

Таблиця 7

Кристаліграфічні властивості форми IV

| Параметр | Форма IV |
|--------------------------|-------------------------|
| Клас | Моноклінна |
| Просторова група | P-1 |
| a | $13,9625(5) \text{\AA}$ |
| b | $13,9080(5) \text{\AA}$ |
| c | $17,796(5) \text{\AA}$ |
| α | 90° |
| β | $107,729(5)^\circ$ |
| γ | 90° |
| Об'єм | $3292(2) \text{\AA}^3$ |
| Z | 4 |
| Щільність (розрахункова) | $1,47 \text{ г/см}^3$ |
| R^1 ; ωR^2 | 0,13, 0,44 |
| Довжина хвилі | $1,54178 \text{\AA}$ |

a, b, c = довжина ребра елементарної комірки

α , β , γ = кути елементарної комірки

Z = кількість молекул в елементарній комірці

Форма IV демонструє термограму з характерною точкою плавлення. Точка плавлення, визначена як початок піка плавлення (початок), типово лежить в інтервалі від 224 до 225 °C. Прихована теплота плавлення становить приблизно від 114 до 123 Дж/г. Зазначені тут значення ґрунтуються на значеннях, визначених за допомогою диферен-

ціальної калориметрії (диференціальна сканувальна калориметрія: DSC, швидкість нагрівання у відкритому алюмінієвому тиглі 10K/хв.).

Одержання форми IV топрамезону шляхом кристалізації з розчину топрамезону в суміші толуолу або бензолу з дихлорметаном за допомогою повільного випарювання розчину при температурах, нижче 50 °C, зокрема, при температурах в інтервалі від 10 до 30 °C. У такій суміші об'ємне співвідношення переважно лежить в інтервалі від 2:1 до 1:4.

Кристалізація топрамезону шляхом випарювання розчину топрамезону в суміші толуолу з дихлорметаном в об'ємному співвідношенні 2:1 при температурах, нижче 30 °C, зокрема, при температурах в інтервалі від 10 до 30 °C, забезпечує одержання нестабільного сольвату V-S, що включає 1 моль толуолу на 1 моль топрамезону. При кімнатній температурі сольват вже знову вивільняє розчинник та потім утворює суміш форм II та IV.

Дослідження одиничних кристалів сольвату V-S показало, що основна кристалічна структура є моноклінною. Елементарна комірка містить просторову групу P2(1). Характерні дані кристалічної структури форми V-S (визначеної при 20 °C) підсумовані в Таблиці 8.

Таблиця 8

Кристаліграфічні властивості сольвату V-S

| Параметр | Форма V-S |
|----------------------------------|--------------------------|
| Клас | Моноклінна |
| Просторова група | P2 ₁ /c |
| a | 14,052(4) Å |
| b | 15,069(5) Å |
| c | 11,261(3) Å |
| α | 90° |
| β | 106,560(2)° |
| γ | 90° |
| Об'єм | 2285,7(2) Å ³ |
| Z | 4 |
| Щільність (розрахункова) | 1,51 г/см ³ |
| R ¹ ; ωR ² | 0,084, 0,129 |
| Довжина хвилі | 1,54178 Å |

a, b, c = довжина ребра елементарної комірки
α, β, γ = кути елементарної комірки
Z = кількість молекул в елементарній комірці

Кристалізація топрамезону шляхом випарювання розчину топрамезону в суміші хлорбензолу з дихлорметаном при температурах, нижче 30 °C, зокрема, при температурах в інтервалі від 10 до 30 °C, забезпечує одержання нестабільного сольвату VI-S, що включає 1 моль хлорбензолу на 1 моль топрамезону. При кімнатній температурі сольват вже знову вивільняє розчинник та потім утворює форму II.

Дослідження одиничних кристалів сольвату VI-S показало, що основна кристалічна структура є

триклінною. Елементарна комірка містить просторову групу P-1. Характерні дані кристалічної структури форми VI-S (визначені при температурі -173 °C) підсумовані в Таблиці 9.

Таблиця 9

Кристаліграфічні властивості сольвату VI-S

| Параметр | Форма VI-S |
|----------------------------------|--------------------------|
| Клас | Триклінна |
| Просторова група | P-1 |
| a | 9,3084(8) Å |
| b | 10,2947(9) Å |
| c | 13,2043(9) Å |
| α | 67,473(4)° |
| β | 82,794(5)° |
| γ | 69,685(4)° |
| Об'єм | 1096,0(2) Å ³ |
| Z | 2 |
| Щільність (розрахункова) | 1,21 г/см ³ |
| R ¹ ; ωR ² | 0,062, 0,47 |
| Довжина хвилі | 1,54178 Å |

a, b, c = довжина ребра елементарної комірки
α, β, γ = кути елементарної комірки
Z = кількість молекул в елементарній комірці

Кристалізація топрамезону шляхом випарювання розчину топрамезону в дихлорметані при температурах, нижче 30 °C, зокрема, при температурах в інтервалі від 10 до 30 °C, забезпечує одержання нестабільного сольвату VII-S, що включає дихлорметан. При кімнатній температурі сольват вже знову вивільняє розчинник, а потім утворює форму I.

Сольват VII-S може бути ідентифікований за допомогою порошкової дифрактометрії в рентгенівських променях на основі його діаграми дифракції. Таким чином, Фігура 5 показує порошкову дифрактограму цього зразка, зареєстровану при 30 °C з використанням Cu-Kα опромінення (1,54178 Å).

Під час вивчення кристалічних модифікацій топрамезону була виявлена додаткова форма VIII. Вона, зокрема, являє собою кристалічну форму топрамезону, що принаймні на 90 % за вагою, зокрема, принаймні на 95 % за вагою, складається із кристалічної форми VIII.

Форма VIII може бути ідентифікована за допомогою порошкової дифрактометрії в рентгенівських променях на основі її діаграми дифракції. Таким чином, порошкова дифрактограма в рентгенівських променях, зареєстрована при 30 °C з використанням Cu-Kα опромінення (1,54178 Å), демонструє принаймні 3, звичайно принаймні, 4, зокрема принаймні 5 та особливо всі зображення, зазначені в наведеній нижче Таблиці 10 як 2Θ значення, та міжплощинні відстані d:

Таблиця 10

| 2Θ | d[Å] |
|----------|------------|
| 8,3±0,2 | 11,46±0,07 |
| 16,0±0,2 | 6,52±0,05 |
| 21,4±0,2 | 4,15±0,03 |
| 3,9±0,2 | 22,89±0,02 |
| 25,0±0,2 | 3,56±0,02 |
| 30,6±0,2 | 2,91±0,02 |

Форма VIII демонструє термограму з характерною точкою плавлення. Точка плавлення, визначена як початок піка плавлення (початок), типово лежить в інтервалі від 223 до 224 °С. Прихована теплота плавлення становить приблизно 115Дж/г. Зазначені тут значення ґрунтуються на значеннях, визначених за допомогою диференціальної калориметрії (диференціальна сканувальна калориметрія: DSC, швидкість нагрівання у відкритому алюмінієвому тиглі 10К/хв.).

Подібно до відомого аморфного топрамезону та інших твердих форм топрамезону, форма I топрамезону є прийнятною як гербіцид, проте вона перевершує такі відносно простоти обробки та рецептування. Винахід, таким чином, також відноситься до агентів для захисту рослин, які включають кристалічну форму I та звичайні добавки, які використовуються в композиціях для агентів захисту рослин, зокрема, агентів для захисту рослин у формі водних суспензійних концентратів (так звані SC) або неводних суспензійних концентратів (так звані OD (масляна дисперсія або масляна суспензія)), та агентів для захисту рослин у формі здатних до дисперсії у воді порошків (так звані WP) та гранул (так звані WG). Винахід також відноситься до способу контролю небажаного росту рослин, де рослини, середовище їх вирощування та/або їх насіння піддають впливу форми I топрамезону, переважно у вигляді прийнятного препарату активної речовини.

Агенти для захисту рослин, які включають топрамезон у вигляді форми I, контролюють ріст рослин, зокрема, видів однодольних бур'янів, таких, як видів *Avena*, *Lolium*, *Alopecurus*, *Phalaris*, *Echinochloa*, *Digitaria*, *Setaria*, *Cyperus*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperato* та *Sorghum*, та видів дводольних бур'янів, таких, як *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapsis*, *Ipomoea*, *Matricaria*, *Abutilon*, *Sida*, *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* та *Artemisia*, дуже добре на непасивних площах, особливо при високих дозах застосування. У таких культурах, як пшениця, ячмінь, жито, рис, кукурудза, цукровий буряк, соя та бавовник, вони є активними проти бур'янів та бур'янистих трав при відсутності помітного пошкодження культурних рослин. Цей ефект має місце, головним чином, при низьких дозах застосування.

Залежно від певного способу застосування форма I топрамезону або агенти для захисту рослин, які включають її, можуть також використовуватися в ряді додаткових культурних рослин для знищення небажаних рослин. Є можливим, наприклад, їх застосування для наведених нижче культур:

Allium cepa, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Avena sativa* Beta vulgaris spec, altissima, Beta vulgaris spec, rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Brassica oleracea, Brassica nigra, 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, (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, Pistacia vera, Pisum sativum, Prunus armeniaca, Prunus avium, Prunus cerasus, Prunus dulcis, Prunus domestica, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Sinapis alba, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticale, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera та Zea mays.

Крім того, топрамезон у вигляді форми I або агентів для захисту рослин, які включають її, можуть також використовуватися на культурах, які є стійкими до дії гербіцидів у результаті селекційного процесу, що включає методи генетичної інженерії.

На доповнення до цього, топрамезон у вигляді форми I або агентів для захисту рослин, які включають її, можуть також використовуватися на культурах, які є стійкими до ураження комахами в результаті здійснення селекційного процесу, що включає методи генетичної інженерії.

Подібно до відомого аморфного топрамезону, форма I топрамезону є також прийнятною для дефоліації та десикації частин рослин, для яких це є можливим, таких, як бавовник, картопля, рапс, соняшник, соя культурна або кормові боби, зокрема, бавовник. У цьому зв'язку втілення винаходу також стосуються агентів для десикації та/або дефоліації рослин, способів одержання таких агентів та способів для десикації та/або дефоліації рослин при застосуванні форми I топрамезону.

Форма I топрамезону є прийнятною, зокрема, як десикант для висушування надземної частини культурних рослин, таких, як картопля, рапс, соняшник, соя культурна, а також злакових культур. Таким способом забезпечується можливість повного механічного збирання цих важливих культурних рослин.

Економічний інтерес представляє також поліпшення збирання, що є можливим завдяки збору в стислий строк або зниження сили прикріплення до дерева плодів цитрусових, маслин та інших зерняткових плодів, кісточкових плодів та горіхів. Такий самий механізм, тобто прискорення утворення відокремлювальної тканини між плодом або листом та частиною гілки рослин, також є істотним

для гарної контрольованої дефоліації культур рослин, зокрема, бавовнику.

Крім того, скорочування часового інтервалу, протягом якого індивідуальні рослини бавовнику стають зрілими, приводить до поліпшеної якості волокон після збирання.

Топрамезон у вигляді форми I або агентів для захисту рослин, які її включають, може, наприклад, використовуватися у формі порошків, суспензій, водних, масляних або інших суспензій з високим вмістом, масляних суспензій, паст, агентів для розпорошування, агентів для розкидання або гранул, при використанні розпилення, атомізації, порошкування, розпилення по поверхні або наливання. Форми застосування повністю залежать від цілей застосування; у кожному випадку вони будуть призначені для забезпечення максимально можливого розподілу активних сполук відповідно до винаходу.

Агенти для захисту рослин відповідно до винаходу включають топрамезон у вигляді форми I, тобто при чистоті принаймні 90 % за вагою, та допоміжні речовини та/або носії, такі, які звичайно використовуються для композицій агентів засобів захисту рослин. Кількість активної речовини, тобто загальна кількість топрамезону та інших активних речовин, якщо це буде необхідним, у таких агентах для захисту рослин звичайно лежить в інтервалі від 1 до 98 % за вагою, зокрема, в інтервалі від 10 до 95 % за вагою на основі загальної ваги агента для захисту рослин.

Як носії є можливим використовувати в принципі всі тверді та рідкі речовини, які звичайно використовуються як носії в агентах для захисту рослин, зокрема, у гербицидних композиціях.

Приклади твердих носіїв являють собою природні мінерали поверхні землі, такі, як кремнієві кислоти, гелі кремнієвої кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, залізисто-вапняна глина, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфати кальцію та магнію, оксид магнію, здрібнена пластмаса, добрива, такі, як сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини та рослинні продукти, такі, як зернове борошно, деревна кора, тирса та порошок з горіхової шкарлупи, порошок целюлози та інші тверді носії.

Крім води, рідкі носії також можуть являти собою органічні рідини, наприклад, фракції мінерального масла від середньої до високої точки кипіння, такі, як гас або солярове масло, а також кам'яновугільний дьоготь та олії рослинного або масла тваринного походження, аліфатичні, циклічні та ароматичні вуглеводні, наприклад, парафіни, тетрагідронафталін, алкіловані нафталіни та їх похідні, алкіловані бензоли та їх похідні, включаючи ароматичні та неароматичні суміші вуглеводнів, наприклад, продукти, які продаються під торговельними найменуваннями Exxsol та Solvesso, спирти, такі, як пропанол, бутанол та циклогексанол, кетони, такі, як циклогексанон, та високополярні розчинники, наприклад, аміді, такі, як N-метилпіролідон.

Як можливі носії використовують допоміжні речовини, звичайно застосовувані для топрамезону, які використовуються самостійно або в комбі-

нації із зазначеними вище носіями, які типово є вибраними з агентів, що сприяють проникненню, диспергуальних агентів та промоторів адгезії. Такі являють собою речовини, які звичайно мають поверхнево-активну дію. Приклади допоміжних речовин являють собою, зокрема, метилові естери жирних кислот, етокисильовані жирні спирти, блок-співполімери етиленоксиду та пропіленоксиду, фосфатні та сульфатні естери етокисильованих жирних спиртів, етокисильовані естери сорбіту та жирних кислот, етокисильовані моно-, ди та тригліцериди та подібні до них, а також суміші цих продуктів, наприклад, продуктів, відомих під торговельними найменуваннями Dash (BASF), Tween 20 (Uniquema), Hasten (Wilbur-Ellis) та Break-Thru (Degussa-Goldschmidt) та типи Lutensol, Pluronic та Plurafac від фірми BASF.

Типові добавки включають поверхнево-активні речовини, зокрема, змочувальні агенти, емульгатори та диспергувальні добавки, які звичайно використовуються в агентах для захисту рослин, а також добавки, що модифікують в'язкість (загусники, зшивні агенти), протиспінювальні агенти, добавки, що знижують температуру замерзання, агенти для доведення значення pH, стабілізатори, агенти проти злежування та біоциди (консерванти).

Можливі поверхнево-активні речовини являють собою аніонні та неіонні поверхнево-активні речовини. Прийнятні поверхнево-активні речовини являють собою також захисні колоїди. Кількість поверхнево-активних речовин буде, як правило, становити від 0,1 до 60 % за вагою, зокрема, від 0,5 до 50 % за вагою на основі загальної ваги агентів для захисту рослин відповідно до винаходу або від 0,5 до 200 % за вагою на основі загальної кількості твердих активних речовин у композиції. Бажано, коли поверхнево-активні речовини включають принаймні одну аніонну поверхнево-активну речовину та принаймні одну неіонну поверхнево-активну речовину, при цьому співвідношення аніонних та неіонних поверхнево-активних речовин типово перебуває в інтервалі від 50:1 до 1:50.

Приклади аніонних поверхнево-активних речовин включають алкіларилсульфонати, ароматичні сульфонати, наприклад, лігнінсульфонати (типів Borresperse, Borregaard), Kraft лігніни (Reax типів від MeadWestvaco), оксилігніни (Vanillex типів від Nippon Paper), фенілсульфонати, нафталінсульфонати (Morwet типів, Akzo Nobel), дибутилнафталінсульфонати (Nekal типів, BASF), алкілсульфати, зокрема, сульфати жирного спирту, лаурилсульфати, та сульфатовані гексадека-, гептадека- та октадеканолі, алкілсульфонати, сульфати алкілового етеру, зокрема, сульфати жирного спирту (полі)гліколевого етеру, сульфати алкіларилового етеру, фосфати алкілполігліколевого етеру, фосфати поліарилфенілового етеру, алкілсульфосукцинати, олефінусульфонати, парафінусульфонати, петролейні сульфонати, тауриди, саркозиди, жирні кислоти, алкілнафталінсульфонові кислоти, нафталінсульфонові кислоти, лігносульфонові кислоти, продукти поліконденсації жирних кислот, продукти конденсації сульфонованих нафталінів з формальдегідом або продукти конденсації сульфонованих нафталінів з формальде-

гідом та фенолом і, якщо це є прийнятним, сечовиною, а також продукти конденсації фенолсульфонових кислот, формальдегіду та сечовини, лігносульфітні рідкі відходи, алкілфосфати, алкіларилфосфати, наприклад, тристирилфосфати, та полікарбоксилати, такі, як, наприклад, поліакрилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти/олефіну (наприклад Sokalan® CP9, BASF), включаючи солі лужних, лужноземельних металів, солі амонію та аміну речовин згаданих вище. Кращі аніонні поверхнево-активні речовини є такими, які несуть принаймні одну сульфонатну групу, і, зокрема, їх солі лужних металів та амонію.

Приклади неіонних поверхнево-активних речовин включають алкоксилати алкілфенолу, зокрема, етоксилати та етоксилат співпропоксилати октилфенолу, ізооктилфенолу, нонілфенолу та трибутилфенолу, ди- та тристирилфенол алкоксилати, алкоксилати спиртів, зокрема, етоксилати жирного спирту та етоксилати жирного спирту та співпропоксилатів, наприклад, алкоксильований тридеканол, алкоксилати жирного аміну, естери поліоксіетиленгліцерину та жирних кислот, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати жирних кислот, алкоксилати аміду жирних кислот, полідіетаноламіди жирного спирту, етоксилати ланоліну, полігліколеві естери жирних кислот, ізотридециловий спирт, етоксильовані аміди жирних кислот, етоксильовані естери жирних кислот, алкілполіглікозиди, етоксильовані алкілполіглікозиди, естери сорбіту та жирних кислот, етоксильовані естери сорбіту та жирних кислот, естери гліцерину та жирних кислот, поліалкіленоксиди з низькою молекулярною вагою, такі, як поліетиленгліколь, поліпропіленоксид, ди- та триблок співполімери поліетиленоксиду та співполіпропіленоксиду та їх суміші. Кращі неіонні поверхнево-активні речовини являють собою етоксилати жирного спирту, алкілполіглікозиди, естери гліцерину та жирної кислоти, етоксилати рицинової олії, етоксилати жирних кислот, алкоксилати жирної кислоти та аміду, етоксилати ланоліну, полігліколеві естери жирних кислот та блок-співполімери етиленоксиду та пропіленоксиду та їх суміші.

Захисні колоїдні системи типово є водорозчинними, амфіфільними полімерами, які мають молекулярну вагу понад 2000 дальтон (середня величина). Приклади таких являють собою білки та денатуровані білки, такі, як казеїн, полісахариди, такі, як водорозчинні похідні целюлози, гідрофобно модифіковані крохмалі та целюлози, наприклад, метилцелюлозу, а також полікарбоксилати, такі, як поліакрилова кислота, співполімери акрилової кислоти та співполімери малеїнової кислоти (BASF Sokalan типів), полівініловий спирт (Mowiol типів від Clariant), поліалкоксилати, полівінілпіролідон, співполімери вінілпіролідону, полівініламіни, поліетиліденіміни (Lupasol типів від BASF) та поліалкіленоксиди з більш високою молекулярною масою, такі, як поліетиленгліколь, ди- та триблок-співполімери поліпропіленоксиду та співпропіленоксиду.

Агенти для захисту рослин відповідно до винаходу можуть також включати одну або більше добавок, які модифікують в'язкість (загусники). Під такими мають на увазі, зокрема, речовини та су-

міші речовин, які надають композиції властивості псевдопластичної плинності, наприклад, високу в'язкість у стані спокою та низьку в'язкість при перемішуванні. Природа загусника залежить від природи композиції. Як приклади загусників можна згадати: неорганічні речовини, наприклад, силікати шаруватої структури та органічно модифіковані силікати шаруватої структури, такі, як бентоніт або атапульгіт (наприклад, Attaclay® від Engelhardt), та органічні речовини, такі, як полісахариди та гетерополісахариди, такі, як Xanthan Gum® (ксантанова камедь) (Kelzan® від Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) або Veegum® (R.T. Vanderbilt). Кількість добавок, що модифікують в'язкість, як правило, становить від 0,1 до 5 % за вагою на основі загальної ваги агента для захисту рослин.

Приклади протиспінювальних агентів являють собою такі на основі кремнієвої емульсії, добре відомі для цієї мети (Silikon® SRE від Wacker або Rhodorsil® від Rhodia), спирти з довгим ланцюгом, жирні кислоти, протиспінювальні добавки типу водних дисперсій воску, тверді протиспінювальні добавки (так звані Compounds), фторорганічні сполуки та їх суміші. Кількість протиспінювального агента типово становить від 0,1 до 1 % по вазі на основі загальної ваги агента для захисту рослин.

Бактерициди також можуть додаватися для стабілізації агентів для захисту рослин відповідно до винаходу. Прийнятні бактерициди являють собою такі на основі ізотіазолонів, наприклад, Proxel® від ICI або Acticide® RS від Thor Chemie або Kathon® MK від Rohm & Haas. Кількість бактерицидів типово становить від 0,05 до 0,5 % за вагою на основі загальної ваги агента для захисту рослин.

Водні агенти для захисту рослин, тобто такі з водним носієм, звичайно, включають протиморозні агенти. Прийнятні протиморозні агенти являють собою рідкі поліоли, наприклад, етиленгліколь, пропіленгліколь або гліцерин, а також сечовину. Кількість протиморозних агентів звичайно становить від 1 до 20 % за вагою, зокрема, від 5 до 10 % за вагою на основі загальної ваги водного агента для захисту рослин.

Якщо агенти для захисту рослин, що містять кристалічну модифікацію I, II або III, використовуються для обробки насіння, то вони можуть включати інші звичайні компоненти, такі, як ті, що використовуються для обробки насіння, наприклад, при інкрустації або покритті. Також, як та зазначені вище компоненти, такі, зокрема, включають барвники, адгезивні агенти, наповнювачі та пластифікатори.

Як барвники для цих цілей є прийнятними всі звичайні барвники. У цьому випадку є прийнятними як пігменти з низькою розчинністю у воді, так та розчинні у воді барвники. Як приклади можна привести барвники та пігменти, відомі під найменуваннями родамін В, СІ. червоний пігмент 112, СІ. червоний розчинник 1, блакитний пігмент 15:4, блакитний пігмент 15:3, блакитний пігмент 15:2, блакитний пігмент 15:1, блакитний пігмент 80, жовтий пігмент 1, жовтий пігмент 13, червоний пігмент 112, червоний пігмент 48:2, червоний пігмент 48:1, червоний пігмент 57:1, червоний пігмент 53:1, жов-

тогарячий пігмент 43, жовтогарячий пігмент 34, жовтогарячий пігмент 5, зелений пігмент 36, зелений пігмент 7, білий пігмент 6, коричневий пігмент 25, основний фіолетовий 10, основний фіолетовий 49, кислотний червоний 51, кислотний червоний 52, кислотний червоний 14, кислотний блакитний 9, кислотний жовтий 23, основний червоний 10, основний червоний 108. Кількість барвника звичайно буде становити не більше, ніж 20 % від ваги композиції та переважно лежить в інтервалі від 0,1 до 15 % по ваз, на основі загальної ваги композиції.

Як агентів, що сприяють прилипанню, є можливим застосування всіх зв'язувальних речовин, які використовуються в агентах для покриття. Приклади прийнятих сполучних агентів включають термопластичні полімери, такі, як полівінілпіролідон, полівінілацетат, полівінілові спирти та тилоза, а також поліакрилати, поліметакрилати, полібутени, поліізобутени, полістирен, поліетиленаміни, поліетиленаміди, згадані вище захисні колоїди, поліестери, естери поліетеру, поліангідриди, поліестерові уретани, амідні поліестеру, термопластичні полісахариди, наприклад, похідні целюлози, такі, як естери целюлози, етери целюлози, естери етерів целюлози, включаючи метилцелюлозу, етилцелюлозу, гідроксиметилцелюлозу, карбоксиметилцелюлозу, гідроксипропілцелюлозу та похідні крохмалю, а також модифіковані крохмалі, декстрини, мальтодекстрини, альгірати та хітозани, а також жири, масла, білки, включаючи казеїн, желатин та зеїн, аравійську камедь та шелак. Адгезивні агенти переважно є сумісними з рослинами, тобто вони не виявляють фітотоксичних ефектів або істотних фітотоксичних ефектів. Адгезивні агенти переважно є такими, що піддаються біорозкладанню. Адгезивні агенти переважно вибираються так, щоб вони виконували функцію матрикса для активних агентів композиції. Кількість адгезивного агента звичайно буде становити не більше, ніж 40 % за вагою композиції, та переважно лежить в інтервалі від 1 до 40 % за вагою та, зокрема, в інтервалі від 5 до 30 % за вагою на основі загальної ваги композиції.

На доповнення до адгезивних агентів композиції для обробки насіння може також включати інертні наповнювачі. Приклади таких включають зазначені вище інертні тверді матеріали носіїв, зокрема, ретельно подрібнені неорганічні матеріали, такі, як глини, крейда, бентоніт, каолін, тальк, перліт, слюда, кремнезем, діатомова земля, кварцовий порошок монтморилоніт, а також тонко подрібнені органічні матеріали, такі, як деревне борошно, борошно злакових культур, активоване вугілля тощо. Кількість наповнювача переважно вибирають таким чином, щоб загальна кількість наповнювача не перевищувала 70 % за вагою на основі загальної ваги нелетких компонентів композиції. Звичайна кількість наповнювача лежить в інтервалі від 1 до 5 % за вагою на основі загальної ваги нелетких компонентів композиції.

Крім того, композиції для обробки насіння також включають пластифікатор, що підвищує пластичність покриття. Приклади пластифікаторів являють собою олігомерні гліколі поліалкілену,

гліцерин, діалкіл фталати, алкілбензилфталати, глікольбензоати та подібні до них сполуки. Кількість пластифікатора в покритті звичайно лежить у межах від 0,1 до 20 % за вагою на основі загальної ваги нелетких компонентів композиції.

Краще втілення винаходу відноситься до рідких композицій форми I. На доповнення до твердої фази активної речовини такі композиції містять принаймні одну рідку фазу, в якій топрамезон є присутнім у вигляді форми I у вигляді диспергованих дрібних частинок. Можливі рідкі фази являють собою воду та такі органічні розчинники, в яких форма I має слабку або нульову розчинність, наприклад, такі, в яких розчинність форми I при 25 °C та 1013 мбар становить не більше, ніж 1 % за вагою, зокрема, не більше, ніж 0,1 % за вагою та особливо не більше, ніж 0,01 % за вагою.

Відповідно до першого кращого втілення рідка фаза являє собою воду або рідкий розчинник, тобто суміші розчинників, які на доповнення до води також включають аж до 20 % за вагою, проте переважно не більше, ніж 10 % за вагою на основі загальної кількості води та розчинника одного або більше органічних розчинників, які змішуються з водою, наприклад, етерів, що здатні до змішування з водою, такі, як тетрагідрофуран, метилгліколь, метилдигліколь, алканолі, такі, як ізопропанол або поліолі, такі, як гліколь, гліцерин, діетиленгліколь, пропіленгліколь тощо. Такі композиції також у даній заявці нижче називаються концентратами суспензії (SC).

Такі суспензійні концентрати включають топрамезон у вигляді форми I, у вигляді форми II або у вигляді форми III у вигляді тонко подрібнених частинок, де частинки форми I, форми II або форми III є присутніми у суспендованому в рідкій фазі вигляді. Розмір частинок активної речовини, тобто розмір, який не перевищують 90 % за вагою частинок активної речовини, у цьому випадку типово лежить у межах 30мкм, зокрема, нижче 20мкм. Бажано, коли в SC відповідно до винаходу принаймні 40 % за вагою, зокрема, принаймні 60 % за вагою та особливо принаймні 80 % за вагою частинок мають діаметр 2мкм.

Кількість активної речовини, тобто загальна кількість топрамезону та будь-яких інших активних сполук, якщо це є прийнятним, у таких SC звичайно лежить в інтервалі від 10 до 70 % за вагою, зокрема, в інтервалі від 20 до 50 % за вагою на основі загальної ваги суспензійного концентрату.

На доповнення до активної речовини водні суспензійні концентрати типово включають поверхнево-активні речовини та, якщо це є прийнятним, протиспінювальні агенти, загусники, агенти проти промерзання, стабілізатори (біоциди), агенти для доведення значення pH та агенти проти злежування.

Водні композиції типово мають значення pH < 8, зокрема, < 6.

Як поверхнево-активні речовини можна використовувати згадані вище поверхнево-активні речовини. Бажано, коли водні агенти для захисту рослин відповідно до винаходу включають принаймні одну зі згаданих вище аніонних поверхнево-активних сполук і, якщо це є прийнятним, одну

або більше неіонну поверхнево-активну речовину, якщо це є прийнятним, у комбінації із захисним колоїдом. Кількість поверхнево-активних речовин буде, як правило, становити від 1 до 50 % за вагою, зокрема, від 2 до 40 % за вагою на основі загальної ваги водних SC відповідно до винаходу. Бажано, коли поверхнево-активні речовини включають принаймні одну аніонну поверхнево-активну речовину та принаймні одну неіонну поверхнево-активну речовину, де кількісне співвідношення аніонної та неіонної поверхнево-активної речовини типово лежить в інтервалі від 50:1 до 1:50.

Відносно природи та кількості протиспінювальних агентів, загусників, агентів проти промерзання та біоцидів можна застосовувати викладене вище.

Якщо це є прийнятним, то SC відповідно до винаходу можуть включати буфери для регуляції значення pH. Приклади буферів являють собою солі лужних металів слабких неорганічних або органічних кислот, таких, як, наприклад, фосфорна кислота, борна кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота, лимонна кислота, фумарова кислота, виннокам'яна кислота, щавлева кислота та бурштинова кислота.

Відповідно до іншого кращого втілення рідка фаза складається з неводних органічних розчинників, де розчинність форми I топрамезону при 25 °C та 1013 мбар становить не більше, ніж 1 % за вагою, зокрема, не більше, ніж 0,1 % за вагою та особливо, не більше, ніж 0,01 % за вагою. Такі включають, зокрема, аліфатичні та аліциклічні вуглеводні та масла, зокрема, такі рослинного походження, а також C₁-C₄ алкілові естери насичених або ненасичених жирних кислот або сумішей жирних кислот, зокрема, метилові естери, наприклад, метиловий естер олеїнової кислоти, метиловий естер стеаринової кислоти, метиловий естер рапсової олії, а також парафінові мінеральні масла тощо. Відповідно до цього, даний винахід також відноситься до агентів для захисту рослин у формі безводного суспензійного концентрату, що у даній заявці називається OD (масляна дисперсія). Такі OD включають форму I топрамезону у вигляді тонко подрібнених частинок, де частинки форми I є присутніми в суспензованому у неводній фазі вигляді. Розмір частинок активної речовини, тобто розмір, який не перевищують 90 % за вагою часток активної речовини, у цьому випадку типово лежить у межах 30мкм, зокрема, нижче 20мкм. Переважно, у неводних суспензійних концентратах відповідно до винаходу принаймні 40 % за вагою, зокрема, принаймні 60 % за вагою та особливо принаймні 80 % за вагою частинок мають діаметр 2мкм.

Кількість активної речовини, тобто загальна кількість топрамезону та будь-яких інших активних сполук у таких OD звичайно лежить в інтервалі від 10 до 70 % за вагою, зокрема, в інтервалі від 20 до 50 % за вагою на основі загальної ваги неводного суспензійного концентрату.

На доповнення до активної речовини та рідкого носія неводні суспензійні концентрати типово включають поверхнево-активні речовини та, якщо це є прийнятним, протиспінювальні агенти, агенти

для модифікації реологічних властивостей та стабілізатори (біоциди)

Можливі поверхнево-активні речовини переважно являють собою згадані вище аніонні та неіонні поверхнево-активні речовини. Кількість поверхнево-активних речовин буде, як правило, становити від 1 до 40 % за вагою, зокрема, від 2 до 30 % за вагою на основі загальної ваги неводних SC відповідно до винаходу. Бажано, коли поверхнево-активні речовини включають принаймні одну аніонну поверхнево-активну речовину та принаймні одну неіонну поверхнево-активну речовину, де кількісне співвідношення аніонної та неіонної поверхнево-активних речовин типово лежить в інтервалі від 20:1 до 1:20.

Форма I топрамезону відповідно до винаходу може також бути рецептована у вигляді твердого агента для захисту рослин. Такі включають порошок, агенти, призначені для розкидання або розпорошування, а також водорозчинні порошки та гранули, наприклад, гранули з покриттям, імпрегновані та гомогенні гранули. Такі композиції можуть бути отримані шляхом сумісного змішування або подрібнювання форми I топрамезону із твердим носієм і, при необхідності, додаткові добавки, зокрема, поверхнево-активними речовинами. Гранули можуть бути отримані шляхом зв'язування активних речовин із твердими носіями. Тверді носії являють собою мінеральні породи, такі, як кремнієві кислоти, силікагелі, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейду, залізо-вапняну глину, лесовий ґрунт, глину, доломіт, діатомову землю, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, подрібнені пластичні матеріали, добрива, такі, як, наприклад, сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини та продукти рослинного походження, такі, як борошно зі злакових, борошно з деревної кори, деревне борошно та борошно з горіхової шкарлупи, целюлозний порошок та інші тверді носії. Для одержання твердих композицій топрамезону форми I також є прийнятними процеси екструзії, грануляція у псевдозрізному шарі, розпилювальна грануляція та подібні методики.

Як можливі поверхнево-активні речовини є бажаними згадані вище аніонні поверхнево-активні речовини та захисні колоїди. Кількість поверхнево-активних речовин буде, як правило, становити від 1 до 30 % за вагою, зокрема, від 2 до 20 % за вагою на основі загальної ваги твердої композиції відповідно до винаходу.

Кількість активної речовини, тобто загальна кількість топрамезону та інших активних сполук, якщо буде потреба, в таких твердих композиціях типово лежить в інтервалі від 10 до 70 % за вагою, зокрема, в інтервалі від 20 до 50 % за вагою на основі загальної ваги неводного суспензійного концентрату.

Наведені нижче приклади композицій ілюструють одержання таких препаратів:

I. Здатний до дисперсії у воді порошок:

20 частин за вагою форми I ретельно змішували з 3 частинами за вагою натрієвої солі діізобутилнафталінсульфонові кислоти, 17 частинами за вагою натрієвої солі лігнінсульфонові кислоти

з відпрацьованого сульфитного луку та 60 частинами за вагою подрібненого гелю кремнієвої кислоти та подрібнювали інгредієнти в молотковому млині. У такий спосіб одержували здатний до диспергування у воді порошок, що включав форму I.

II. Порошки для опудрювання:

5 частин за вагою форми I змішували з 95 частинами за вагою тонко подрібненого каоліну. Це забезпечувало одержання порошку для опудрювання, що включав 5 % за вагою форми I.

III. Неводний суспензійний концентрат:

20 частин за вагою форми I ретельно змішували з 2 частинами за вагою кальцієвої солі додецилбензолсульфонові кислоти, 8 частинами за вагою полігліколевого етеру жирного спирту, 2 частинами за вагою солі натрію продукту конденсації фенолсульфоневої кислоти - сечовина - формальдегід та 68 частинами за вагою парафіністого мінерального масла, наприклад, шляхом сумісного подрібнювання або при впливі сильних зсувних сил. Одержували стабільний суспензійний концентрат форми I.

IV. Неводний суспензійний концентрат

20 частин за вагою форми I подрібнювали до стану суспензії тонко здрібною активної речовини з доданням 10 частин за вагою диспергуючого та змочувального агентів та 70 частин за вагою парафіністого мінерального масла в дисковому млині. Одержували стабільний неводний суспензійний концентрат форми I. При розведенні у воді одержували стабільну суспензію активної речовини. Вміст активної речовини в композиції становив 20 % за вагою.

V. Водний суспензійний концентрат:

10 частин за вагою форми I рецептували у вигляді водного суспензійного концентрату в розчині 17 частин за вагою блок-співполімера полі(етиленгліколь)-(пропіленгліколь), 2 частин за вагою продукту конденсації фенолсульфоневої кислоти - формальдегід та приблизно 1 частини за вагою інших добавок (загусників, протиспинювальних агентів) у суміші 7 частин за вагою пропіленгліколю та 63 частин за вагою води.

VI. Водний суспензійний концентрат:

20 частин за вагою форми I подрібнювали до стану суспензії тонко здрібною активної речовини з доданням 10 частин за вагою диспергуючого та змочувального агентів та 70 частин за вагою води в дисковому млині. При розведенні у воді одержували стабільну суспензію активної речовини. Вміст активної речовини в композиції становив 20 % за вагою.

VII. Здатні до дисперсії у воді гранули та водорозчинні гранули

50 частин за вагою форми I тонко подрібнювали з доданням 50 частин за вагою диспергуючих агентів та змочувальних агентів та рецептували у вигляді здатних до дисперсії у воді гранул або водорозчинних гранул за допомогою промислового устаткування (наприклад, екструзія, вежі з розпилювальним зрошенням, псевдозріджений шар). Розведення водою забезпечує одержання стабільної дисперсії або розчину активної сполуки. Композиція має вміст активної речовини 50 % за вагою.

VIII. Здатні до дисперсії у воді порошки та водорозчинні порошки

75 частин за вагою форми I подрібнювали в роторно-статорному млині з доданням 25 частин за вагою диспергуючих агентів та змочувальних агентів, а також силікагелю. Розведення водою давало стабільну дисперсію або розчин активної сполуки. Вміст активної речовини в композиції становив 75 % за вагою.

IX. Гелеві композиції

В шаровому млині подрібнювали 20 частин за вагою форми I, 10 частин за вагою диспергуючого агента, 1 частину за вагою желатинуючого агента та 70 частин за вагою води або органічного розчинника з одержанням тонко здрібною суспензії. Розведення водою забезпечує одержання стабільної суспензії. Вміст активної речовини в композиції становить 20 % за вагою.

X: Безпосередньо застосовувані гранули (GR, FG, GG, MG)

0,5 частини за вагою форми I тонко подрібнювали та поєднували з 95,5 частинами за вагою носіїв. Звичайним процесом для здійснення цього є екструзія, застосування вежі з розпилювальним зрошенням, псевдозріджений шар. Це забезпечувало одержання гранул для безпосереднього застосування. У результаті цього одержують гранули для безпосереднього застосування із вмістом 0,5 % за вагою активної речовини.

Застосування форми I або гербіцидних агентів, що включають її, у випадку, якщо композиція ще не є готовою до використання, здійснюється у формі водних аерозолів. Такі одержують шляхом розведення зазначених вище композицій, які містять форму I, водою. Аерозолі можуть також включати додаткові компоненти в розчиненій, емульгованій або суспендованій формі, наприклад, добрива, активні речовини інших груп гербіцидів або регуляторів росту, інші активні речовини, наприклад, активні сполуки для боротьби з паразитами тварин або фітопатогенними грибами або бактеріями, а також мінеральні солі, які використовуються для усунення дефіциту макро- та мікроелементів, а також нефітотоксичні масла та масляні концентрати. Як правило, ці компоненти додаються до аерозолю до, під час або після розведення композицій відповідно до винаходу.

Застосування форми I або агентів для захисту рослин, які її включають, може здійснюватися до появи сходів або після появи сходів. Оскільки топрамезон є менш переносимим деякими видами рослин, то можуть використовуватися методики застосування, в яких гербіцидні агенти розпорошуються при використанні устаткування для розпилення таким чином, щоб листя вирощуваних чутливих культурних рослин якомога менше контактували з активною сполукою, у той час, як активна сполука досягає листя небажаної рослинності, що росте поряд, або непокритої рослинами частини землі (пришляхові площадки).

Кількість використовуваного топрамезону в залежності від контрольної мішені, пори року, цільових рослин та стадії росту становить від 0,001 до 3,0, переважно від 0,01 до 1,0 кг/га активної речовини (а. р.).

У додатковому втіленні застосування форми I або агентів для захисту рослин, які включають її, може здійснюватися шляхом обробки насіння.

Обробка насіння істотно включає всі методи, відомі фахівцям в даній області техніки (протравлювання насіння, дражування насіння, опудрювання насіннєвого матеріалу, мокре протравлювання насіння, нанесення оболонки на насіння, покриття насіння багатшаровою оболонкою, інкрустація насіння, просочування насіння та удобрювання насіння солями) на основі топрамезону у вигляді форми I або агентів, приготовлених при її використанні. Із цією метою агенти можуть застосовуватися в розведеному або нерозведеному вигляді.

Термін насіння включає насіння всіх видів, такі, як, наприклад, зерно, насіння, плоди, бульбоплоди, живці та подібні форми. Переважно, термін насіння в даній заявці описує зерно та насіння.

Як насіння можуть використовуватися насіння згаданих раніше корисних рослин, а також насіння трансгенних рослин або рослин, отриманих за допомогою традиційних способів селекції.

Для обробки насіння топрамезон звичайно використовують у кількостях від 0,001 до 10 кг на 100 кг насіння.

Для розширення спектра активності та досягнення синергетичних ефектів форми I можуть змішуватися та застосовуватися разом із численними активними сполуками, які є членами інших груп гербіцидів та регуляторів росту. Крім того, може бути бажаним рецептувати або застосовувати топрамезон разом з антидотами.

Наприклад, можливими партнерами для змішування є наступні 1,2,4-тіадіазоли, 1,3,4-тіадіазоли, аміді, амінофосфорна кислота та її похідні, амінотріазоли, аніліди, арилокси-/гетероарилоксіалканоеві кислоти та їх похідні, бензойна кислота та її похідні, бензотіадіазинони, 2-(гетарол/арол)-1,3-циклогександіони, гетероариларил кетони, бензилзоксазолдинони, похідні метил-CP₃-фенілу, карбамати, хінолінкарбонова кислота та її похідні, хлорацетаніліди, похідні етеру циклогексаноноксиму, діазини, дихлорпропіонова кислота та її похідні, дигідробензофурані, дигідрофуран-3-они, динітроаніліни, динітрофеноли, дифенілові етери, дипіридили, галокарбоневі кислоти та їх похідні, сечовини, 3-фенілсечовини, імідазоли, імідазоліони, N-феніл-3,4,5,6-тетрагідрофталіміди, оксадіазоли, оксирани, феноли, естери арилокси- та гетероарилоксифеноксипропіонової кислоти, фенілоцтова кислота та її похідні, 2-фенілпропіонова кислота та її похідні, піразоли, фенілпіразоли, піридазини, піридинкарбонова кислота та її похідні, піримідилові етери, сульфонаміди, сульфонілсечовини, триазини, триазинони, триазоліони, триазолкарбоксаміди, урацил та фенілпіразоліни та ізоксазоліни та їх похідні. Особливо прийнятними як партнери для змішування є когербіциди, такі, як тербутилазин, бромоксифеніл, його натрієва сіль та його естери з C₄-C₈ карбоною кислотою, дикамба, S-метолахлор або петоксамід, та антидоти, такі, як ізоксадифен.

Крім того, може бути бажаним застосовувати форму I самостійно або сумісно у комбінації з іншими гербіцидами, також додатково змішаними з іншими агентами для захисту рослин, наприклад, з агентами для боротьби з паразитами тварин або фітопатогенними грибами та бактеріями. Також інтерес представляють її розчини, що змішуються з мінеральною сіллю, яка використовується для усунення дефіциту макро- та мікроелементів. Також можуть додаватися добавки, такі, як нефітотоксичні масла та масляні концентрати.

Наведені нижче фігури та приклади служать для ілюстрації винаходу та не будуть трактуватися як такі, що обмежують його.

Фігура 1 показує порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I. Порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I реєстрували за допомогою Bruker-AXS D-5000 дифрактометра у відбивній геометрії в інтервалі від 2 Θ =2°-40° з мінімальним кроком переміщення 0,02° при використанні Cu-K α опромінення (1,54178 Å) при температурі 25 або 30 °C.

Фігура 2 показує порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми II. Порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I реєстрували при умовах, зазначених для Фігури 1.

Фігура 3 показує порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми III. Порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I реєстрували при умовах, зазначених для Фігури 1.

Фігура 4 показує порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми IV. Порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I реєстрували при умовах, зазначених для Фігури 1.

Фігура 5 показує порошкову дифрактограму в рентгенівських променях сольвату VII-S. Порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I реєстрували при умовах, зазначених для Фігури 1.

Фігура 6 показує орієнтацію молекул топрамезону в кристалічній решітці форми I. Водневі місткові зв'язки показані пунктирними лініями.

Фігура 7 показує орієнтацію молекул топрамезону в кристалічній решітці форми II. Водневі місткові зв'язки показані пунктирними лініями.

Фігура 8 показує орієнтацію молекул топрамезону в кристалічній решітці форми IV. Водневі місткові зв'язки показані пунктирними лініями.

Фігура 9 показує орієнтацію молекул топрамезону в кристалічній решітці сольвату V-S. Водневі місткові зв'язки показані пунктирними лініями.

Фігура 10 показує орієнтацію молекул топрамезону та хлорбензолу в кристалічній решітці сольвату VI-S. Водневі місткові зв'язки показані у вигляді пунктирних ліній (вид уздовж C- осі елементарної комірки).

Фігура 11 показує порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми VIII. Порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми I реєстрували при умовах, зазначених для Фігури 1.

Точки плавлення визначали за допомогою DSC при використанні Mettler Toledo DSC 25 від Mettler зі швидкістю нагрівання 10K/хв. в інтервалі від 25° до +140 °C. Зразки вагу від 5 до 10 мг.

Одержання форми I топрамезону

Приклад 1:

У контейнері для зразка розчиняли 1г топрамезону 96 % чистоти в 40мл ацетону при температурі приблизно 30 °С. Фільтрували розчин, та фільтрат потім концентрували при температурі приблизно 30 °С шляхом пропускання потоку азоту над поверхнею рідини. Через 2 дні завершували експеримент, та отриманий продукт кристалізації відокремлювали, висушували та піддавали аналізу. Вихід продукту кристалізації становив більше 80 %. Кристалічний продукт мав точку плавлення 218 °С. Продукт кристалізації продемонстрував порошкову дифрактограму в рентгенівських променях, показану на Фігурі 1.

Приклад 2:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 1, при цьому етанол використовували як розчинник замість ацетону. Кристалічний продукт мав точку плавлення 218 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 3:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 1, при цьому ізопропанол використовували як розчинник замість ацетону. Кристалічний продукт мав точку плавлення 217 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 4:

У контейнері для зразка розчиняли 1г топрамезону 96 % чистоти в 40мл ацетону при кипінні. Гарячий розчин фільтрували та знову нагрівали до температури приблизно 25 °С при швидкості від 5 до 10К/хв. Потім розчин концентрували шляхом пропускання потоку азоту над поверхнею рідини. Отриманий продукт кристалізації відокремлювали, висушували та піддавали аналізу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 220 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 5:

У контейнері для зразка суспендували 1г кристалічного топрамезону форми IV із чистотою 96 % протягом 7 днів при перемішуванні в 20мл суміші 9 частин за об'ємом ізопропанолу та 1 частини за об'ємом води. Потім видаляли супернатант шляхом центрифугування. Після висушування протягом ночі на фаянсовій тарілці одержували кристалічний матеріал із точкою плавлення 220 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 6:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 5, при цьому метанол використовували як розчинник замість ізопропанолу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 219 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 7:

У контейнері для зразка суспендували 1,4г кристалічного топрамезону у вигляді суміші 1:1 форм II та III (чистота >96 %) в 20мл суміші 1 частини за об'ємом метанолу та 9 частин за об'ємом води при перемішуванні протягом 7 днів. Потім

видаляли супернатант шляхом центрифугування. Після висушування протягом ночі на фаянсовій тарілці одержували кристалічний матеріал із точкою плавлення 220 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 8:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 7, при цьому етиленгліколь використовували як компонент розчинника замість метанолу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 220 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 9:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 7, при цьому топрамезон у вигляді чистої форми II використовували замість суміші форм II та форми III. Кристалічний продукт мав точку плавлення 219 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 10:

У колбі розчиняли 1,6г топрамезону 96 % чистоти в 110мл метанолу при кипінні та фільтрували гарячий розчин. Потім його концентрували в ротонному випарнику при тиску від 65 до 86 мбар, при цьому температура бані становила 35 °С. Одержували кристалічний продукт із точкою плавлення 218 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 11:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 10, при цьому ізопропанол використовували як компонент розчинника замість метанолу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 217 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Приклад 12

У пробірках для здійснення реакцій при підвищеному тиску розчиняли 318г 3-(3-бром-2-метил-6-метилсульфонілфеніл)-4,5-дигідроізоксазолу в 2565г діоксану та додавали до цього розчину при перемішуванні 98г 1-метил-5-гідроксипіразолу, 10,5г трифенілфосфіну, 346 г карбонату калію та 0,345г хлориду паладію (II). Через розчин тричі пропускали CO, нагрівали до 130 °С та потім тиск CO підвищували до 15 бар. Потім суміш перемішували протягом 25 годин при 130 °С та тиску 15 бар при безперервному додатковому доданні CO. Реакційну суміш потім виливали в приблизно 4400г води, відфільтровували нерозчинену речовину та відокремлювали суміш діоксан/вода з одержанням заключного об'єму, що становив 2500мл. До суміші додавали приблизної 800г метанолу, та продукт осаджували при температурі 60 °С шляхом додання 430 концентрованої соляної кислоти. Суспензію прохолоджували до температури 20 °С, та відфільтровували тверду речовину, та цю тверду речовину потім промивали водою. Після цього тверду речовину суспендували в 1920г метанолу та нагрівали протягом 8 годин при кипінні. Потім суміш прохолоджували до температури 20 °С протягом 4 годин, а потім перемішували протягом додаткових 2 годин при 20 °С. Тверда речовина відокремлювали від маткового розчину шляхом

фільтрації та потім тричі промивали з використанням метанолу. Отримана тверда речовина мала точку плавлення 220 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми I.

Одержання форми II топрамезону

Приклад 13:

У контейнері для зразка розчиняли 1г топрамезону 96 % чистоти в 60мл толуолу при кипінні. Розчин охолоджували до 25 °С, фільтрували, та потім фільтрат випарювали до осушення при температурі приблизно 30 °С шляхом пропускання потоку азоту над поверхнею рідини. Отриманий продукт кристалізації відокремлювали та піддавали аналізу. Кристалічний продукт мав точку плавлення від 222 до 223 °С. Продукт кристалізації демонстрував порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми II, показану на Фігурі 2.

Приклад 14:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 13, при цьому 1,2-дихлорбензол використовували як розчинник замість толуолу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 222 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми II.

Приклад 15:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 13, при цьому метил ізобутилкетон використовували як розчинник замість толуолу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 222 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми II.

Одержання форми III топрамезону

Приклад 16

У контейнері для зразка розчиняли 1г топрамезону 96 % чистоти в 20мл ацетофенону при кипінні. Гарячий розчин фільтрували, та потім фільтрат випарювали до осушення при температурі приблизно 100 °С шляхом пропускання потоку азоту над поверхнею рідини. Отриманий продукт кристалізації відокремлювали, висушували та піддавали аналізу. Кристалічний продукт мав точку плавлення 222 °С. Продукт кристалізації демонстрував порошкову дифрактограму в рентгенівських променях форми III, показану на Фігурі 3.

Приклад 17:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 16, при цьому 1,2-дихлорбензол використовували як розчинник замість ацетофенону. Кристалічний продукт мав точку плавлення 223 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми III.

Приклад 18:

Експеримент проводили аналогічно такому Прикладу 16, при цьому діетилкетон використовували як розчинник замість ацетофенону. Кристалічний продукт мав точку плавлення 222 °С. Порошкова дифрактограма в рентгенівських променях підтвердила присутність форми III.

Одержання композиції

Використовувані матеріали:

- Емульгатор 1: ЕО/ПО триблок-співполімер з молекулярною вагою 6500 та пропіленоксид із вмістом 50 % за вагою.

- Емульгатор 2: продукт конденсації натрієвої солі фенолсульфонової кислоти та формальдегіду

- Загусник: ксантанова смола

- Протиспінювальний агент: звичайна комерційно доступна емульсія з наповнювачем полідиметилсилоксаном (Wacker Silikon SRE-PFL) (вміст активної речовини 20 % за вагою)

- Мікробіцид: композиція, що включає суміш 1,2-бензізотіазолін-3-ону та 2-метил-4-ізотіазолін-3-ону, вміст активної речовини 5 % за вагою (Aktizide MBS від Thor Chemie GmbH).

Приклад 19: Водний суспензійний концентрат форми I топрамезону

1. 400г демінералізованої води поміщали в пробірку для перемішування та послідовно додавали до води 60г 1,2-пропіленгліколю, 20г емульгатора 2 та 166,7г 18 % за вагою водного розчину емульгатора 1. Суміш перемішували до одержання гомогенного, прозорого розчину, та до суміші послідовно додавали 343,9г топрамезону форми I із вмістом топрамезону >98 %, а потім додавали 1г протиспінювального агента. Отриману в такий спосіб суспензію охолоджували до температури приблизно 15 °С, та потім її пропускали через роторно-статорний млин з охолодженням доти, поки не був досягнутий бажаний розподіл розмірів частинок. У такий спосіб одержували водну суспензію топрамезону, в якій 80 % за вагою частинок демонструвало діаметр, менше 2 мкм.

2. 10г 1,2-пропіленгліколю та 119,4г демінералізованої води поміщали в пробірку для перемішування та потім послідовно при перемішуванні додавали до 3г загусника, а потім 2г мікробіцидного агента. Потім розчин, отриманий таким чином, додавали при перемішуванні до суспензії, отриманої на етапі 1, та після цього до суміші додавали додаткові 4г протиспінювального агента при перемішуванні. Таким чином одержували водну суспензію, що включала приблизно 336г/л топрамезону у вигляді форми I та яка демонструвала в'язкість, визначену відповідно до OECD 114, у межах від приблизно 60 до 100мПа. Розподіл розмірів часток характеризувався значенням $d_{90} \leq 3,5 \mu\text{м}$ та значенням $d_{50} \leq 1,3 \mu\text{м}$.

Приклад 20: Одержання концентрату суспоемульсії, що включає топрамезон форми I та диметенамід-Р

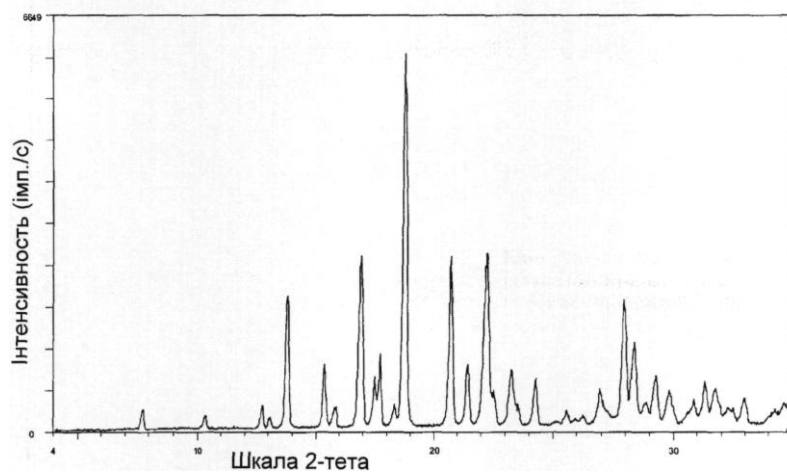
44,4г 1,2-пропіленгліколю, 44,4г емульгатора 2 та 66,6г 2 % за вагою водного розчину загусника, що включає 1,6 % за вагою біоцидау, додавали при перемішуванні до 285,7г демінералізованої води. 561г диметенамиду-Р додавали до цього розчину при перемішуванні при температурі 23 °С та суміш перемішували до одержання прийнятної стабільної емульсії. Потім додавали 107,6г суспензійного концентрату, отриманого в Прикладі 19, до емульсії, отриманої в такий спосіб, та суміш перемішували протягом додаткових 10 хвилин.

У такий спосіб одержували водну суспоемульсію, що мала вміст диметенамиду-Р приблизно 538г та вміст топрамезону у вигляді форми I приблизно 32г/л. Питома вага становила приблизно $1,11 \text{ г/см}^3$. В'язкість, визначена за допомогою ротажічного віскозиметра відповідно до OECD процедури аналізу 114 становила приблизно від 70 до

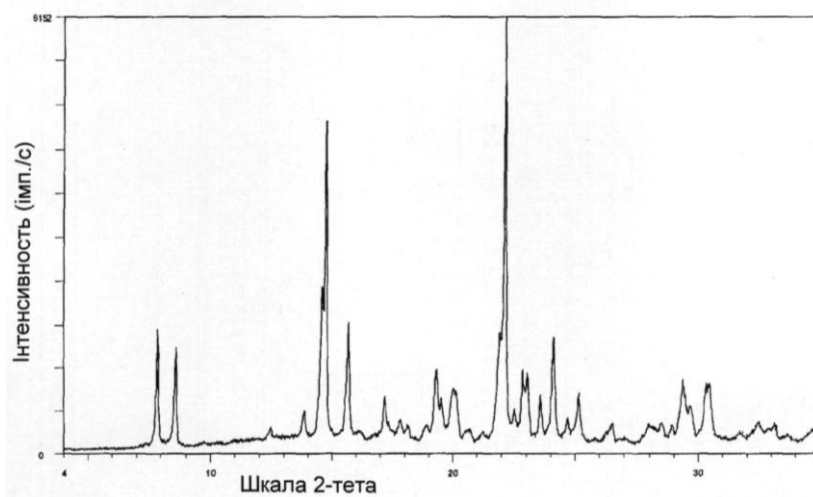
90мПа. Значення d_{90} було нижче 7мкм, а значення d_{50} було нижче 1,5мкм. Значення pH приблизно

1 % за вагою розведення в демінералізованій воді перебувало в інтервалі від приблизно 2,5 до 4,5.

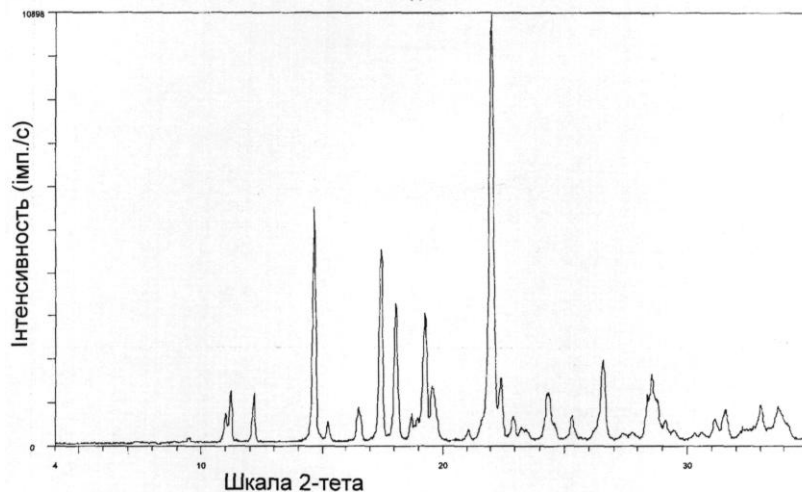
Фігура 1



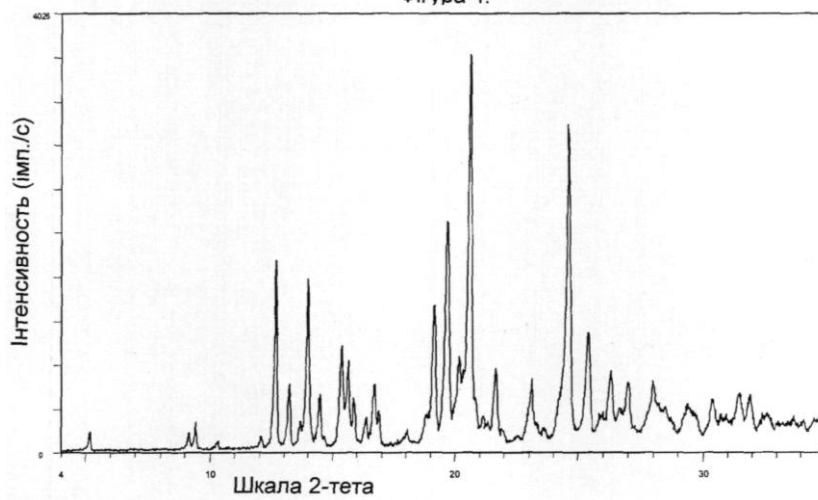
Фігура 2



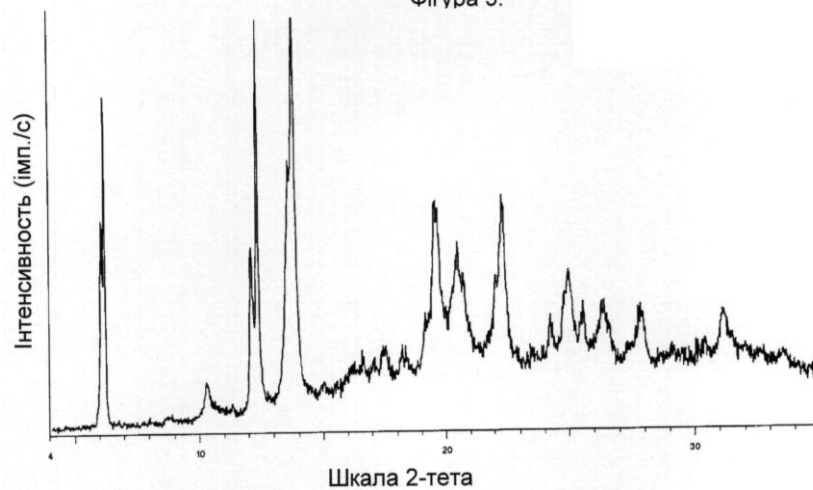
Фігура 3:



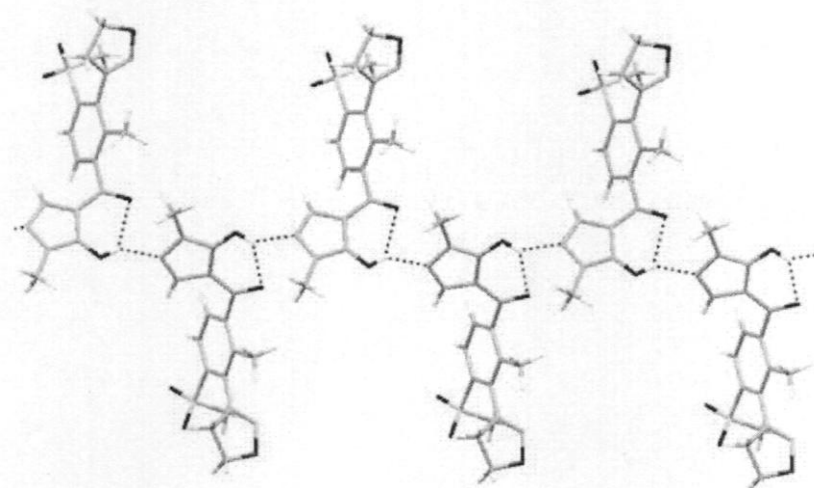
Фігура 4:



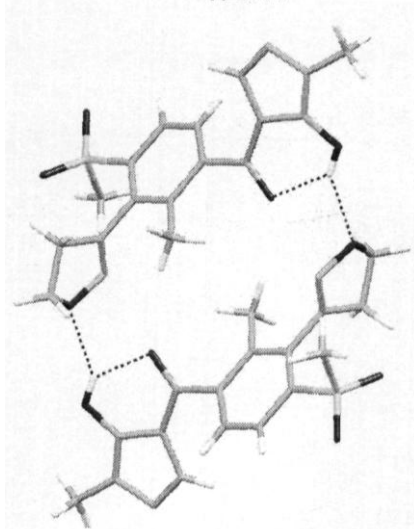
Фігура 5:



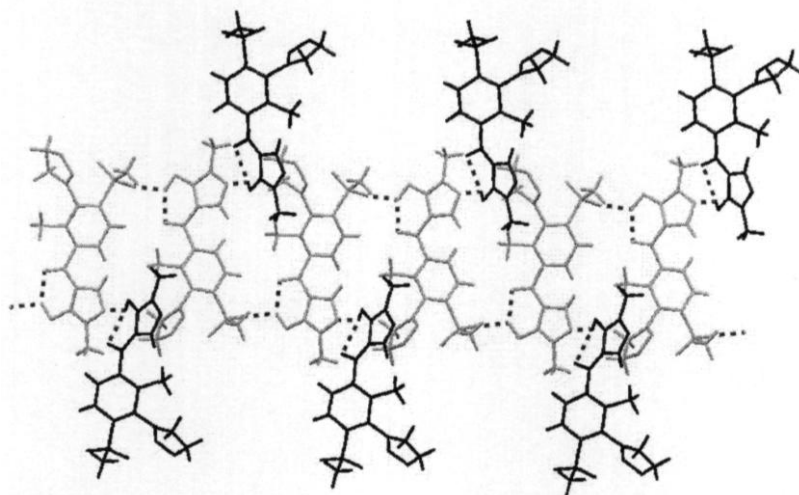
Фігура 6:



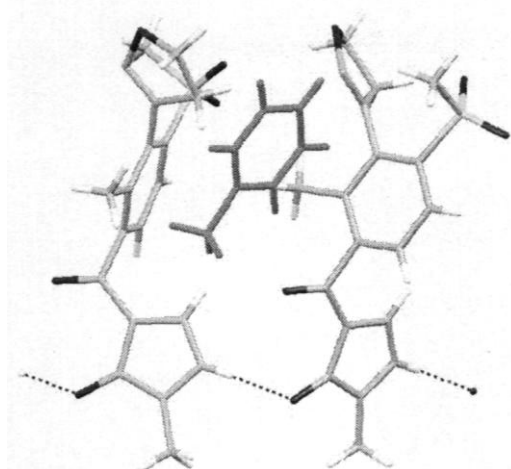
Φίγυρα 7:



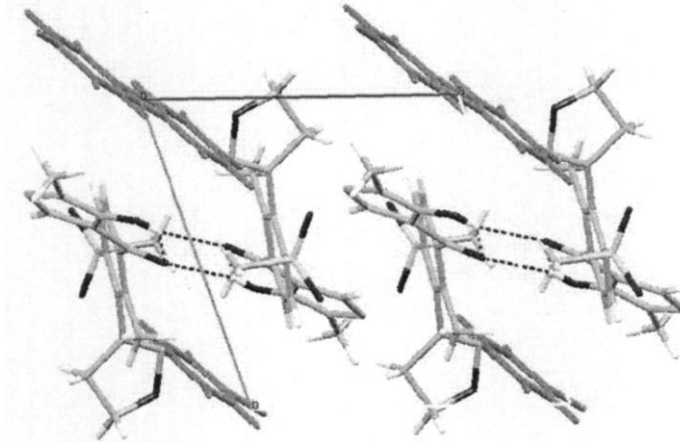
Φίγυρα 8:



Φίγυρα 9:



Фігура 10:



Фігура 11

