

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042688**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.14

(21) Номер заявки
202090017

(22) Дата подачи заявки
2018.06.15

(51) Int. Cl. **C07C 317/24** (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01)
A01N 41/10 (2006.01)

(54) **ГЕРБИЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИМОРФЫ ХЕЛАТА МЕТАЛЛА И МЕЗОТРИОНА И ГЕРБИЦИД, И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **201731021418**

(32) **2017.06.19**

(33) **IN**

(43) **2020.04.06**

(86) **PCT/IB2018/054407**

(87) **WO 2018/234957 2018.12.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮПЛ ЛТД (IN)

(72) Изобретатель:
**Десай Джинеш Амрутлал, Панчал
Дигиш Манубхай (IN), Шрофф
Джайдев Раджникант, Шрофф
Викрам Раджникант (AE)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) **US-A-5912207
WO-A1-1997027748
WO-A2-2005060492
WO-A2-2005055714
WO-A1-2007083242
WO-A1-2011016018
WO-A1-2006021743**

(57) Изобретение обеспечивает гербицидную композицию, содержащую полиморфы хелата металла и мезотриона и гербицид на основе хлорацетанилида. Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает способ получения гербицидной композиции, содержащей полиморфы хелата металла и мезотриона и гербицид на основе хлорацетанилида.

B1

042688

042688

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к гербицидной композиции, содержащей полиморфы хелата металла и мезотриона гербицид, а также к способу ее получения.

Уровень техники

Циклогександионовые соединения проявляют гербицидную активность. Мезотрион представляет собой циклогексан-1,3-дионовый гербицид, разработанный для селективного контроля широкого спектра сорняков в случае выращивания маиса. Термин "мезотрион" в настоящем документе означает 2-(2'-нитро-4'-метилсульфонилбензоил)-1,3-циклогександион, включая любые енольные или таутомерные формы молекулы. Кроме того, он включает все таутомерные, рацемические и оптические изомеры, полученные из солей и различных замещенных форм мезотриона. Кроме того, он включает все приемлемые с точки зрения сельского хозяйства соли, полученные из мезотриона.

Мезотрион представляет собой синтетический аналог гербицидного продукта природного происхождения, полученного из растения хвоща (*Callistemon citrinus*). Мезотрион действует как ингибитор п-гидроксифенилпируватдиоксигеназы, что в конечном итоге влияет на биосинтез каротиноидов. Селективность в случае маиса возникает из-за дифференциального метаболизма (до 4-гидроксипроизводного), а также, возможно, из-за более медленного поглощения листьями. Он используется как для довсходового контроля, так и для послевсходового контроля широколистных сорняков, таких как *Xanthium strumarium*, *Ambrosia trifida*, *Abutilon theophrasti* и *Chenopodium*, *Amaranthus*, а также *Polygonum spp.*, и некоторых травянистых сорняков в случае выращивания маиса.

Мезотрион быстро поглощается видами сорняков после внекорневого внесения и распределяется в растениях путем как акропетального, так и базипетального движения. Маис является толерантным в отношении мезотриона вследствие селективного метаболизма культурным растением. Более медленное поглощение мезотриона по сравнению с восприимчивыми видами сорняков также может способствовать его использованию в качестве селективного гербицида для применения в случае выращивания маиса.

Было обнаружено, что составы на водной основе активных ингредиентов, таких как мезотрион, которые нерастворимы или частично растворимы в воде, могут обладать рядом недостатков, таких как химическое разложение, образование кристаллов, агломерация, загустевание или образование геля, образование сыворотки, осаждение, образование осадка и т.п. Такая проблема усугубляется, когда активный ингредиент обладает способностью оставаться в разных кристаллических формах или полиморфах.

Мезотрион проявляет полиморфизм. В документах US 8063253 и US 8980796 раскрыты различные полиморфы мезотриона и способы получения различных полиморфов.

В документе US 8063253 раскрыто, что полиморф формы I мезотриона является термодинамически стабильной формой, а форма II является метастабильной формой. Метастабильная форма может постепенно преобразовываться в термодинамически стабильную форму I. Состав, содержащий данные формы, может привести к проблемам со стабильностью при хранении, а также при применении состава в полевых условиях.

В документе US 8980796 раскрыта полиморфная форма 3 мезотриона, имеющая улучшенные физические и биологические свойства.

В документе US 5912207 раскрыто, что гербицидные циклогександионовые соединения, например мезотрион, имеют недостаток, заключающийся в том, что в воде и в некоторых растворителях они подвергаются разложению. Хелаты металлов были получены для преодоления недостатков, связанных с разложением мезотриона в водных составах, а также в условиях определенного растворителя.

Взаимопревращение полиморфов, резкое различие в их физических свойствах и их непредсказуемые свойства в воде и других растворителях затрудняют получение состава на основе мезотриона, имеющего необходимые физические и биологические свойства.

Попытка авторов изобретения разработать составы хелата мезотриона в комбинации с другими активными ингредиентами привела к проблемам со стабильностью и таким недостаткам при обращении, как осаждение, загустевание и образование осадка. Обнаруженные недостатки связаны с большим размером частиц хелата мезотриона. Это требует дополнительных усилий для получения активного ингредиента, имеющего необходимый однородный размер частиц, и во время таких процессов могут происходить морфологические изменения частиц, которые в результате приводят к недостаткам составов.

Другая распространенная проблема для агрохимического состава связана с токсикологическим профилем продукта. В некоторых случаях продукты неприемлемы из-за возможности раздражения глаз, которое может возникать при обращении с составом. Данное свойство может привести к ограничительной маркировке продукта на основе состава, что ограничивает пригодность продукта для применения по назначению.

Сигнальное слово согласно ЕРА для рыночного продукта в виде комбинации мезотриона и S-метолахлора (торговое наименование: *Samix*) представляет собой "Предупреждение". Составы с такой классификацией могут обуславливать нежелательную степень раздражения глаз составом.

Следовательно, сложно разработать способы улучшения существующих продуктов в виде составов на основе мезотриона, лишенных недостатков существующих составов.

Цели изобретения

Целью настоящего изобретения является получение полиморфов хелата мезотриона.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение способа получения полиморфов хелата мезотриона.

Другой целью настоящего изобретения является получение стабильных гербицидных составов, содержащих полиморфы хелата мезотриона.

Еще одной целью настоящего изобретения является получение стабильного гербицидного состава, содержащего полиморфы хелата мезотриона, имеющие улучшенный токсикологический профиль.

Целью настоящего изобретения является получение полиморфов хелата меди и мезотриона.

Краткое описание изобретения

В настоящем изобретении предусмотрена гербицидная композиция, содержащая полиморфы хелата металла и мезотриона и гербицид на основе хлорацетанилида.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения гербицидной композиции, содержащей полиморфы хелата металла и мезотриона и гербицид на основе хлорацетанилида.

Подробное описание

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что хелат мезотриона существует в различных полиморфных формах. Данные кристаллические формы проявляют различные свойства, которые характеризуются рентгеновской порошковой дифрактограммой, а также другие физические свойства. Кроме того, было обнаружено, что с помощью подходящих способов могут быть получены два полиморфа хелата металла и мезотриона, которые подходят для получения стабильных составов. Данные новые полиморфы, а также способы их получения описаны ниже.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что различные способы получения хелата металла и мезотриона обеспечивают получение различных полиморфных форм хелата металла и мезотриона.

Кроме того, авторы настоящего изобретения неожиданно отметили, что составы, содержащие полиморфную форму хелата металла и мезотриона, обеспечивают меньшее раздражение глаз.

Две инновационные полиморфные формы согласно настоящему изобретению обозначаются как форма I хелата меди и мезотриона и форма II хелата меди и мезотриона.

В настоящем изобретении также предусмотрен способ получения полиморфов хелата металла и мезотриона.

Кроме того, обеспечены способы получения формы I хелата меди и мезотриона и формы II хелата меди и мезотриона.

Наиболее неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что форма I хелата меди и мезотриона подходит для получения гербицидных композиций, особенно жидких композиций.

Соответственно, обеспечены гербицидные композиции, содержащие форму I хелата меди и мезотриона и форму II хелата меди и мезотриона.

Соответственно, обеспечена форма I хелата меди и мезотриона.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена форма I хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует характеристическую порошковую рентгенограмму.

В другом варианте осуществления предложена форма I хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует дифракционную рентгенограмму, выраженную в градусах угла 2θ ($\pm 0,2^\circ$), на которой показаны по меньшей мере три из следующих отражений: 9,1; 10,6; 11,8; 13,7; 15,9; 16,6; 18,3; 21,4; 22,1; 22,4; 24,1 и 27,7.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения обеспечена форма I хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует дифракционную рентгенограмму, выраженную в градусах угла 2θ ($\pm 0,2^\circ$), на которой показаны по меньшей мере пять из следующих отражений: 9,1; 10,6; 11,8; 13,7; 15,9; 16,6; 18,3; 21,4; 22,1; 22,4; 24,1 и 27,7.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения обеспечена форма I хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует дифракционную рентгенограмму, выраженную в градусах угла 2θ ($\pm 0,2^\circ$), на которой показаны все из следующих отражений: 9,1; 10,6; 11,8; 13,7; 15,9; 16,6; 18,3; 21,4; 22,1; 22,4; 24,1 и 27,7.

В другом варианте осуществления предложена форма I хелата меди и мезотриона, характеризующаяся всеми из следующих отражений и значений межплоскостного расстояния d , как изображено в приведенной ниже таблице.

Угол ($2\theta \pm 0,2^\circ$)	Значения межплоскостного расстояния (d), Å
9,1	9,7
10,6	8,4
11,8	7,5
13,7	6,5
15,9	5,6
16,6	5,3
18,3	4,8
21,4	4,2
22,1	4,0
22,4	4,0
24,1	3,7
27,7	3,2

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 показана типичная порошковая рентгенограмма формы I хелата меди и мезотриона в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 2 показан типичный FT-IR-спектр формы I хелата меди и мезотриона в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 3 показана типичная порошковая рентгенограмма формы II хелата меди и мезотриона в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 4 показан типичный FT-IR-спектр формы II хелата меди и мезотриона в соответствии с настоящим изобретением.

Во время исследования полиморфных форм хелата меди и мезотриона была обнаружена другая полиморфная форма, называемая формой II. В отличие от формы I хелата меди и мезотриона, было обнаружено, что форма II хелата меди подходит для получения, в частности, твердых составов. Форма II хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению может быть идентифицирована с помощью рентгеновской порошковой дифрактограммы.

В одном варианте осуществления обеспечена форма II хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует дифракционную рентгенограмму, выраженную в градусах угла 2θ ($\pm 0,2^\circ$), на которой показаны по меньшей мере 3 из следующих отражений: 7,6; 9,1; 10,7; 11,8; 13,7; 15,4; 18,8; 21,0; 22,3; 23,8; 27,7; 28,7 и 29,5.

В другом варианте осуществления обеспечена форма II хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует дифракционную рентгенограмму, выраженную в градусах угла 2θ ($\pm 0,2^\circ$), на которой показаны все из следующих отражений: 7,6; 9,1; 10,7; 11,8; 13,7; 15,4; 18,8; 21,0; 22,3; 23,8; 27,7; 28,7 и 29,5.

В одном варианте осуществления обеспечена форма II хелата меди и мезотриона, характеризующаяся следующими отражениями, выраженными в виде значений угла 2θ и значений межплоскостного расстояния d, как показано в приведенной ниже таблице.

Угол ($2\theta \pm 0,2^\circ$)	Значения межплоскостного расстояния (d), Å
7,6	11,5
9,1	9,6
10,7	8,3
11,8	7,4
13,7	6,4
15,4	5,8
18,8	4,8
21,0	4,2
22,3	4,0
23,8	3,7
27,7	3,2
28,7	3,1
29,5	3,0

В одном варианте осуществления настоящего изобретения обеспечен способ получения полиморфа хелата металла и мезотриона.

В одном варианте осуществления обеспечен способ получения полиморфа хелата металла и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- а) получение дисперсии мезотриона с использованием подходящего основания и воды;

b) обеспечение осаждения полиморфа хелата металла и мезотриона путем добавления раствора соли металла и

c) фильтрация и выделение полиморфа хелата металла и мезотриона.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения основание, применяемое на этапе (a), выбрано из гидроксидов, карбонатов, бикарбонатов щелочных или щелочноземельных металлов или основания аммония.

В другом варианте осуществления основание, применяемое на этапе (a), выбрано из гидроксида натрия или гидроксида аммония.

В другом варианте осуществления ионы металлов, которые являются пригодными при образовании полиморфов хелата металла согласно настоящему изобретению, включают ионы переходных металлов, такие как Mn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} и Fe^{+3} .

В другом варианте осуществления соли металлов, которые являются пригодными для образования полиморфов хелата металла согласно настоящему изобретению, включают соли металлов Mn, Co, Cu, Zn, Fe, Ni и Fe.

В еще одном варианте осуществления ионы металлов, представляющие особый интерес, выбраны из Zn^{+2} , Fe^{+2} и Cu^{+2} .

В другом варианте осуществления обеспечен способ получения формы I хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

a) получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида натрия и воды;

b) обеспечение осаждения формы I хелата металла и мезотриона путем добавления раствора соли меди и

c) фильтрация и выделение формы I хелата меди и мезотриона.

В одном варианте осуществления pH дисперсии на этапе (a) варьируется от приблизительно 6 до приблизительно 10.

В одном варианте осуществления на этапе (b) подходящая соль меди выбрана из хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и фосфатов.

Форма I хелата меди и мезотриона особенно предпочтительна для получения жидких составов. В частности, было обнаружено, что форма I хелата меди и мезотриона пригодна с точки зрения простоты получения состава, обращения с составом, особенно при хранении в течение длительного периода времени. Кроме того, обнаружено, что составы, содержащие форму I хелата меди и мезотриона, являются предпочтительными в отношении разбавления и применения состава. Физические характеристики, такие как объемная плотность и размер частиц, демонстрируют указанные преимущества.

Форма I хелата меди и мезотриона проявляет характеристическую объемную плотность. Объемная плотность формы I хелата меди и мезотриона составляет от приблизительно 0,51 до приблизительно 0,535 г/мл.

Форма I хелата меди и мезотриона имеет характеристический размер частиц. Срединный диаметр или среднее значение распределения частиц по размерам (D50 и D90), зарегистрированные для формы I хелата меди и мезотриона, приведены в таблице ниже. Образцы (a) и (b) получали в соответствии со способом, приведенным в примере 1.

№ п/п	Название образца	Размер частиц (мкм)	
		D(0,5)	D(0,9)
1	Форма I-a хелата меди и мезотриона	7,94	13,02
2	Форма I-b хелата меди и мезотриона	7,62	13,22

Перечисленные выше характеристические физические свойства формы I хелата меди и мезотриона демонстрируют преимущества получения и применения гербицидных составов, содержащих форму I хелата меди и мезотриона. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что вследствие меньшего размера частиц форма I хелата меди и мезотриона пригодна для получения жидкого состава, при этом устраняется повторное и трудоемкое измельчение для получения требуемого размера частиц. Кроме того, неожиданно было обнаружено, что при получении твердых составов, содержащих форму I хелата меди и мезотриона, можно было полностью избежать применения процесса интенсивного измельчения. Кроме того, обнаружено, что при избегании множества процессов измельчения возможность морфологических изменений хелата мезотриона в меньшей степени приводит к физически и химически стабильному составу.

Согласно настоящему изобретению обеспечен способ получения формы II хелата меди и мезотриона.

В одном варианте осуществления обеспечен способ получения формы II хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

a) получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида аммония и воды;

b) обеспечение осаждения формы II хелата меди и мезотриона путем добавления раствора соли меди и

c) фильтрация и выделение формы II хелата меди и мезотриона.

В одном варианте осуществления рН дисперсии на этапе (а) составляет от приблизительно 6 до приблизительно 9.

В одном варианте осуществления на этапе (b) подходящая соль меди выбрана из хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и фосфатов.

Форма II хелата меди и мезотриона проявляет характеристическую объемную плотность. Объемная плотность формы II хелата меди и мезотриона составляет от приблизительно 0,61 до приблизительно 0,65 г/мл.

Форма II хелата меди и мезотриона имеет характеристический размер частиц. Срединный диаметр или среднее значение распределения частиц по размерам (D50 и D90), зарегистрированные для формы II хелата меди и мезотриона, приведены в таблице ниже. Образцы (а) и (б) получали в соответствии со способом, приведенным в примере 2.

№ п/п	Название образца	Размер частиц (мкм)	
		D(0,5)	D(0,9)
1	Форма II-а хелата меди и мезотриона	17,58	34,08
2	Форма II-б хелата меди и мезотриона	16,74	27,33

Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что форма II хелата меди и мезотриона подходит для получения, в особенности, твердых составов, причем может не потребоваться какого-либо процесса измельчения. Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что применение инновационной формы II хелата меди в составах помогает предотвратить любые нежелательные изменения в кристаллической природе мезотриона, что обеспечивает стабильные составы.

Настоящее изобретение также относится к составам, содержащим полиморфы хелата металла и мезотриона.

В одном варианте осуществления обеспечены составы, содержащие форму I хелата меди и мезотриона и форму II хелата меди и мезотриона.

В одном варианте осуществления предложены гербицидные составы, содержащие форму I хелата меди и мезотриона.

В другом варианте осуществления предложены гербицидные составы, содержащие форму I хелата меди и мезотриона и добавки, пригодные для составления средств защиты растений.

Настоящее изобретение также относится к способу получения гербицидных составов, содержащих полиморфы хелата меди и мезотриона.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения гербицидного состава, содержащего полиморф хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает этапы:

- получения дисперсии мезотриона с использованием подходящего основания и воды;
- добавления раствора соли металла с образованием полиморфа хелата металла и мезотриона;
- добавления других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;
- необязательно добавления одного или более других активных ингредиентов и
- гомогенизации смеси.

В другом варианте осуществления обеспечен способ получения гербицидного состава, содержащего полиморф хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- получение дисперсии мезотриона с использованием подходящего основания и воды;
- добавление раствора соли меди с образованием формы I хелата меди и мезотриона;
- добавление других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;
- необязательно добавление одного или более других активных ингредиентов и
- гомогенизация смеси.

В еще одном варианте осуществления обеспечен способ получения гербицидного состава, содержащего форму I хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида натрия и воды;
- обеспечение осаждения формы I хелата меди и мезотриона путем добавления раствора соли меди;

с) фильтрование формы I хелата меди и мезотриона, если необходимо;

- добавление других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;
- необязательно добавление одного или более других активных ингредиентов и
- гомогенизация смеси.

В другом варианте осуществления обеспечен способ получения гербицидного состава, содержащего форму I хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида натрия и воды;
- обеспечение осаждения формы I хелата меди и мезотриона путем добавления раствора соли меди;

с) добавление других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;

- необязательно добавление одного или более других активных ингредиентов и

е) гомогенизация смеси.

В еще одном варианте осуществления обеспечен способ получения гербицидного состава, содержащего форму II хелата металла и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- а) получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида аммония и воды;
- б) добавление раствора соли металла с образованием формы II хелата металла и мезотриона;
- в) добавление других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;
- г) необязательно добавление одного или более других активных ингредиентов и
- е) гомогенизация смеси.

В еще одном варианте осуществления обеспечен способ получения гербицидного состава, содержащего форму II хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- а) получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида аммония и воды;
- б) добавление раствора соли меди с образованием формы II хелата металла и мезотриона;
- в) добавление других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;
- г) необязательно добавление одного или более других активных ингредиентов и
- е) гомогенизация смеси.

В еще одном варианте осуществления обеспечен способ получения гербицидного состава, содержащего форму II хелата меди и мезотриона, причем указанный способ включает следующие этапы:

- а) получение дисперсии мезотриона с использованием гидроксида аммония и воды;
- б) обеспечение осаждения формы II хелата меди и мезотриона путем добавления раствора соли меди и
- в) фильтрование формы II хелата меди и мезотриона, если необходимо;
- г) добавление других агрохимических вспомогательных веществ, если необходимо;
- д) необязательно добавление одного или более других активных ингредиентов и
- е) гомогенизация смеси.

Форма I хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению представляет особый интерес в составах на основе мезотриона в комбинации с одним или более другими средствами защиты растений.

В одном варианте осуществления форма I хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению представляет особый интерес в составах на основе мезотриона в комбинации с одним или более другими средствами защиты растений, причем концентрация мезотриона варьируется от приблизительно 0,01 до приблизительно 30% по весу композиции.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к гербицидным составам, содержащим форму I хелата меди и мезотриона и второй активный ингредиент вместе с подходящими добавками.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение относится к гербицидным комбинациям, содержащим форму I хелата меди и мезотриона и второй активный ингредиент.

Второй активный ингредиент предпочтительно представляет собой гербицид.

В одном варианте осуществления второй гербицид, который можно комбинировать с формой I хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению, выбран без ограничения из гербицидов на основе изоксазолидинона, гербицидов на основе мочевины, гербицидов на основе триазина, гербицидов на основе гидроксibenзонитрила, фосфорорганических гербицидов, тиокарбаматных гербицидов, гербицидов на основе пиридазина; гербицидов на основе хлорацетанилида; гербицидов на основе бензотиазола; гербицидов на основе карбанилата; гербицидов на основе циклогексеноксида; гербицидов на основе пиколиновой кислоты; гербицидов на основе пиридина; гербицидов на основе хинолинкарбоновой кислоты; гербицидов на основе хлортриазина, арилоксифеноксипропионовых гербицидов, гербицидов на основе оксадиазолон; гербицидов на основе фенилмочевины, гербицидов на основе сульфонилида; гербицидов на основе триазолопиримидина, амидных гербицидов, пиридазиновых гербицидов, динитроанилиновых гербицидов или их комбинаций.

В предпочтительном варианте осуществления второй гербицид выбран из гербицида на основе триазина. Что касается настоящего изобретения - термин триазин относится к химическим соединениям из группы их эквивалентов, метаболитов, солей, сложных эфиров, изомеров и производных. Примеры гербицидов на основе триазина включают хлоразин, цианазин, ципразин, эглиназин, ипазин, мезопразин, проциазин, проглиназин, пропазин, себутилазин, симазин, тербутилазин, триэтазин, дипропетрин и фукаочинг (fucaojing) и тригидрокситриазин.

Соответственно, обеспечен гербицидный состав, содержащий форму I хелата меди и мезотриона и гербицид на основе триазина вместе с другими подходящими вспомогательными веществами. Композиция содержит от приблизительно 0,01 до 30% по весу формы I хелата меди и мезотриона и от приблизительно 1 до приблизительно 70% по весу гербицида на основе триазина.

В другом варианте осуществления гербицид, который может присутствовать наряду с формой I хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению выбран из фосфорорганического гербицида. Что касается настоящего изобретения - термин фосфорорганический относится к химическим соединениям из группы фосфорорганических веществ, их эквивалентам, метаболитам, солям, сложным эфирам, изомерам и производным. Примеры фосфорорганических гербицидов включают ампрофос-метил, ами-

профос, анилофос, бенсулид, биланафос, ЕВЕР, фосамин, бутаифос, клацифос, 2,4-DEP, DMPA, глюфосинат, глюфосинат-Р, глифосат, пиперофос, хуангкаулинг (huangcaoling) и шуангчианкаулин (shuangjiancocklin).

В другом предпочтительном варианте осуществления второй гербицид выбран из гербицида на основе хлорацетанилида. Что касается настоящего изобретения - термин "хлорацетанилид" относится к химическим соединениям из группы хлорацетанилида, их эквивалентам, метаболитам, солям, сложным эфирам, изомерам и производным. Примеры гербицидов на основе хлорацетанилида включают ацетохлор, алахлор, бутахлор, бутенахлор, делахлор, диэтатил, диметахлор, этахлор, этапрохлор, метазахлор, метолахлор, S-метолахлор, претилахлор, пропахлор, пропизохлор, принахлор, тербухлор, тенилхлор, ксилахлор.

В частности, второй гербицид представляет собой S-метолахлор.

Соответственно, обеспечен гербицидный состав, содержащий форму I хелата меди и мезотриона и гербицид на основе хлорацетанилида вместе с другими подходящими вспомогательными веществами. Композиция содержит от приблизительно 0,01 до 20% по весу формы I хелата меди и мезотриона и от приблизительно 1 до 70% по весу гербицида на основе хлорацетанилида.

В другом варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением обеспечен состав, содержащий форму I хелата меди и мезотриона, гербицид на основе хлорацетанилида и гербицид на основе триазина вместе с другими подходящими вспомогательными веществами. Композиция содержит от приблизительно 0,01 до 20% по весу формы I хелата меди и мезотриона, от приблизительно 1 до приблизительно 70% по весу гербицида на основе хлорацетанилида и от приблизительно 1 до приблизительно 70% по весу гербицида на основе триазина.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение обеспечивает композицию, содержащую форму I хелата меди и мезотриона и S-метолахлор.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что композиция, содержащая форму I хелата меди и мезотриона и S-метолахлор, вызывает слабое раздражение глаз.

Составы, содержащие форму I хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению, предусматривают составы на основе как твердых, так и жидких веществ, такие как порошки, гранулы, сухие составы, растворы, эмульсии, суспензии, суспензии и микроинкапсуляции в полимерных веществах.

Предпочтительно форма I хелата меди и мезотриона подходит для составов на основе жидких веществ.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения составы формы I хелата меди и мезотриона дополнительно содержат антидот.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения антидот выбран из группы, состоящей из производных хинолина; беноксакура; дихлормида; фенхлоразол этила; фенхлорима; флуразола; флюксифенима; фурилазола; изоксадифен этила; мефенпира; мефенпир диэтила, оксабетринила, циометринила, димрона, димепиперата, клоквиносет-мексила и ципросульфамида.

В одном варианте осуществления предложен гербицидный состав, содержащий форму II хелата меди и мезотриона.

В другом варианте осуществления предложен гербицидный состав, содержащий форму II хелата меди и мезотриона и добавки, пригодные для состава, представляющего собой средства защиты растений.

Форма II хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению представляет особый интерес в составах на основе мезотриона в комбинации с одним или более другими средствами защиты растений.

В одном варианте осуществления форма II хелата меди и мезотриона согласно настоящему изобретению представляет особый интерес в составах на основе мезотриона в комбинации с одним или более другими средствами защиты растений, при этом концентрация мезотриона варьируется от приблизительно 0,01 до приблизительно 30% по весу композиции.

В предпочтительном варианте осуществления обеспечен гербицидный состав, содержащий форму II хелата меди и мезотриона и гербицид на основе триазина вместе с другими подходящими вспомогательными веществами. Композиция содержит от приблизительно 0,01 до приблизительно 30% по весу формы II хелата меди и мезотриона и от приблизительно 1 до приблизительно 70% по весу гербицида на основе триазина.

Составы согласно настоящему изобретению дополнительно содержат обычные вспомогательные средства, подходящие для агрохимического состава, выбранные из растворителей/носителей, поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, диспергирующих средств, противовспенивателей, средств, снижающих температуру замерзания, красителей, смачивающих средств, средств против слеживания, структурирующих средств, биоцидов, модификаторов вязкости и связующих средств. Содержание в композиции данных вспомогательных средств не является, в частности, ограничивающим и может быть определен квалифицированным специалистом в данной области техники в соответствии со стандартными протоколами.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу контроля нежелательных видов сорня-

ков, причем указанный способ включает применение эффективного количества композиции, содержащей полиморф хелата мезотриона, в отношении сорняков или в отношении места их произрастания.

В одном варианте осуществления обеспечен способ контроля нежелательных видов сорняков, причем указанный способ включает применение эффективного количества композиции, содержащей форму I или форму II хелата меди и мезотриона, в отношении сорняков или в отношении места их произрастания.

В другом варианте осуществления обеспечен способ контроля нежелательных видов сорняков, причем указанный способ включает применение эффективного количества композиции, содержащей форму I или форму II хелата меди и мезотриона наряду с одним или более активными ингредиентами, в отношении сорняков или в отношении места их произрастания.

Составы согласно настоящему изобретению могут продаваться в виде предварительно смешанной композиции или набора составляющих, так что отдельные компоненты составов могут быть смешаны перед распылением.

Следовательно, в одном аспекте в настоящем изобретении обеспечен набор, содержащий мезотрион и компонент, содержащий подходящее основание и воду.

В одном варианте осуществления дается инструкция по смешиванию компонентов набора перед применением.

Таким образом, в данном варианте осуществления набор согласно настоящему изобретению также содержит инструкцию по эксплуатации.

В другом варианте осуществления набор содержит мезотрион и компонент, содержащий подходящее основание и воду, а также третий компонент, содержащий по меньшей мере один совместно действующий пестицид.

Авторы настоящего изобретения преуспели в получении инновационных полиморфов, а также в их использовании для получения предпочтительных стабильных гербицидных составов. Следующие конкретные примеры дополнительно иллюстрируют настоящее изобретение.

Примеры

Пример 1. Способ получения формы I хелата меди и мезотриона.

Взвесь мезотриона получали путем добавления 522 г мезотриона к 2 л воды. pH взвеси повышали до значения в диапазоне 7-10 с помощью 20% раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивали в течение одного часа с последующим добавлением 30% раствора сульфата меди. Реакционную смесь перемешивали в течение 2-3 ч, и pH смеси поддерживали в диапазоне 4,8-5,2. Полученную взвесь формы I хелата меди и мезотриона фильтровали, промывали горячей водой и сушили под вакуумом (555 г). Образец подвергали анализу с помощью p-XRD, и полученные спектры представлены на фиг. I.

Пример 2. Способ получения формы II хелата меди и мезотриона.

Взвесь мезотриона получали путем добавления 345 г мезотриона к 1,4 л воды. pH взвеси повышали до значения в диапазоне 6-9 с помощью раствора аммиака. Смесь перемешивали в течение одного часа с последующим добавлением 20% раствора сульфата меди. Реакционную смесь перемешивали в течение 2-3 часов, и pH смеси поддерживали в диапазоне 4,5-5,5. Полученную взвесь формы II хелата меди и мезотриона фильтровали, промывали горячей водой и сушили под вакуумом (372 г). Образец подвергали анализу с помощью p-XRD, и полученные спектры представлены на фиг. III.

Пример 3. Состав в виде суспензии мезотриона и S-метолахлора в соответствии с настоящим изобретением получали следующим образом.

а) Получение (35) % суспензионного концентрата (SC) мезотриона:

Ингредиенты	% (вес/вес)
Форма I хелата меди и мезотриона	35
пропиленгликоль	6,0
DM-вода (в достаточном количестве)	59,0
Всего	100

Процедура: форму I хелата меди и мезотриона смешивали с перечисленными ингредиентами и смесь гомогенизировали путем перемешивания и подвергали мокрому измельчению с достижением требуемого размера частиц.

б) Получение (65) % эмульсии типа "масло в воде" (EW) S-метолахлора:

Ингредиенты	% (вес/вес)
S-метолахлор	66,67
Блок-сополимер EO PO	2,65
DM-вода (в достаточном количестве)	30,68
Всего	100

Процедура: S-метолахлор смешивали с перечисленными ингредиентами и гомогенизировали путем интенсивного перемешивания с образованием эмульсии типа "масло в воде".

с) Получение состава в виде суспензии (SE) мезотриона + S-метолахлора:

Ингредиенты	% (вес/вес)
65 EW S-метолахлора	58,5
35 SC формы I хелата меди и мезотриона	10,86
Беноксакор	2,0
Блок-сополимер EO PO	8,0
Пропиленгликоль	3,0
DM-вода (в достаточном количестве)	15,59
Всего	100

Процедура: EW S-метолахлора смешивали с беноксакором, блок-сополимером EO PO и водой. Затем добавляли SC формы I хелата мезотриона и перемешивали. Смесь дополнительно гомогенизировали путем перемешивания до тех пор, пока она не становилась однородной. Было обнаружено, что состав является стабильным, и во время хранения не наблюдалось осаждения или загустевания.

Пример 4. Состав в виде суспензии мезотриона и S-метолахлора и атразина в соответствии с настоящим изобретением получали следующим образом.

а) Получение (35) % суспензионного концентрата (SC) мезотриона:

Ингредиенты	% (вес/вес)
Форма I хелата меди и мезотриона	35,0
Блок-сополимер EO PO	6,0
DM-вода (в достаточном количестве)	59,0
Всего	100

Процедура: форму I хелата меди и мезотриона смешивали с перечисленными ингредиентами и смесь гомогенизировали путем перемешивания.

б) Получение (65) % эмульсии типа "масло в воде" (EW) s-метолахлора:

Ингредиенты	% (вес/вес)
S-метолахлор	66,67
Блок-сополимер EO PO	2,65
DM-вода (в достаточном количестве)	30,68
Всего	100

Процедура: S-метолахлор смешивали с перечисленными ингредиентами и гомогенизировали путем перемешивания с образованием эмульсии типа "масло в воде".

с) Получение (58) % суспензионного концентрата (SC) атразина:

Ингредиенты	% (вес/вес)
Атразин	58,0
Блок-сополимер EO PO	5,0
DM-вода (в достаточном количестве)	37,0
Всего	100

Процедура: атразин смешивали с перечисленными ингредиентами, гомогенизировали путем перемешивания с получением однородной суспензии.

д) Получение состава в виде суспензии (SE) S-метолахлора, мезотриона и атразина:

Ингредиенты	% (вес/вес)
65 EW S-метолахлора	45,23
35 SC формы I хелата меди и мезотриона	8,40
58% SC атразина	18,97
Беноксакор	2,0
Блок-сополимер EO PO	9,0
Пропиленгликоль	3,0
DM-вода (в достаточном количестве)	13,40
Всего	100

Процедура: EW S-метолахлора смешивали с водой, беноксакором, блок-сополимером EO PO и пропиленгликолем с последующим добавлением SC формы I хелата меди и мезотриона и SC атразина. Добавляли воду и гомогенизировали путем перемешивания до получения однородной суспензии. Было обнаружено, что состав является стабильным, и во время хранения не наблюдалось осаждения или образования осадка.

Пример 5. Состав в виде суспензии мезотриона и S-метолахлора в соответствии с настоящим изобретением получали следующим образом.

а) Получение (35) % суспензионного концентрата (SC) мезотриона:

Ингредиенты	% (вес/вес)
Мезотрион	35,0
Сульфат меди	13,00
Гидроксид натрия (20% щелочной раствор)	20,00
Блок-сополимер EO PO	6,00
DM-вода (в достаточном количестве)	26,00
Всего	100

Процедура: мезотрион смешивали с перечисленными ингредиентами и смесь гомогенизировали путем перемешивания с образованием SC формы I хелата меди и мезотриона, который дополнительно подвергли мокрому измельчению с достижением требуемого размера частиц.

b) Получение (65) % эмульсии типа "масло в воде" (EW) S-метолахлора:

Ингредиенты	% (вес/вес)
S-метолахлор	66,67
Блок-сополимер EO PO	2,65
DM-вода (в достаточном количестве)	30,68
Всего	100

Процедура: S-метолахлор смешивали с перечисленными ингредиентами и гомогенизировали путем перемешивания с образованием эмульсии типа "масло в воде".

c) Получение состава в виде суспензии (SE) мезотриона + S-метолахлора:

Ингредиенты	% (вес/вес)
65 EW S-метолахлора	58,5
35 SC формы I хелата меди и мезотриона	10,86
Бенксакор	2,0
Блок-сополимер EO PO	10,0
Пропиленгликоль	3,0
DM-вода (в достаточном количестве)	15,64
Всего	100

Процедура: EW S-метолахлора смешивали с бенксакором, блок-сополимером EO PO, пропиленгликолем и водой. Затем добавляли SC формы I хелата меди и мезотриона и перемешивали. Смесь дополнительно гомогенизировали путем перемешивания до тех пор, пока она не становилась однородной. Было обнаружено, что состав является стабильным, и во время хранения не наблюдалось осаждения или загустевания.

Исследование острого раздражения глаз.

Композицию, содержащую форму I хелата меди и мезотриона и S-метолахлор, полученную в соответствии с настоящим изобретением (пример 3), тестировали на раздражение глаз. Данное исследование выполняли для оценки эффекта острого раздражения глаз составом.

Рекомендации относительно исследования.

Настоящее исследование проводилось в соответствии с документами: EPA, 1998: Агентство США по охране окружающей среды (EPA), Руководство по тестированию воздействия на здоровье, OCSPP 870.2400, Острое раздражение глаз (EPA 712-C-98-195) (август 1998).

OECD, 2012: Руководящие указания Организации по экономическому сотрудничеству и развитию (OECD) по испытаниям химических веществ, OECD 405, Острое раздражение/разъедание глаз, принятые Советом 2 октября 2012 г.

В исследовании острого раздражения глаз в отношении трех взрослых самок новозеландских кроликов-альбиносов выполняли однократное применение на глаз 0,1 мл состава, полученного в соответствии с примером 3 настоящего изобретения, на правый глаз кролика, при этом противоположный глаз оставался необработанным и выступал в качестве контроля. Первоначально был протестирован один кролик. На основании результатов, полученных через 24 ч после применения тестового изделия (ТИА), реакцию на раздражение подтверждали путем одновременного тестирования двух дополнительных кроликов. Наблюдения проводили через 1, 24, 48 и 72 ч после ТИА. Также проверяли общее состояние здоровья.

Индивидуальные оценки реакций глаза после применения. Контрольный глаз. Пол: женский.

Номер кролика	1	2	3
Участок	Левый	Левый	Левый

применения Реакция	Время, часы				Время, часы				Время, часы			
	1	24	48	72	1	24	48	72	1	24	48	72
	Помутнение: степень интенсивности	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Радужная оболочка	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Соединительная оболочка глаза (покраснение)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Соединительная оболочка глаза (хемоз)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Обработанный глаз:

Номер кролика Участок применения Реакция	1				2				3			
	Правый				Правый				Правый			
	Время, часы				Время, часы				Время, часы			
	1	24	48	72	1	24	48	72	1	24	48	72
Помутнение: степень интенсивности	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Радужная оболочка	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Соединительная оболочка глаза (покраснение)	1	2	1	0	1	1	0	0	1	1	0	0
Соединительная оболочка глаза (хемоз)	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0

Индивидуальное наблюдение за роговицей через 24 ч после применения с использованием окрашивания флуоресцеиновым красителем.

Контрольный глаз. Пол: женский.

Номер кролика	Контроль глаза	День	Реакция на окрашивание флуоресцеином	Подробности наблюдения реакции роговицы в контрольном глазу
1	Левый	1	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
		2	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
		3	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
2	Левый	1	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
		2	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
3	Левый	1	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
		2	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено

Обработанный глаз.

Номер кролика	Контроль глаза	День	Реакция на окрашивание флуоресцентным красителем	Подробности наблюдения реакции роговицы в контрольном глазу
1	Правый	1	Положительная	Обнаружено 25% повреждений эпителия роговицы
		2	Положительная	Обнаружено 10% повреждений эпителия роговицы
		3	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
2	Правый	1	Положительная	Обнаружено 10% повреждений эпителия роговицы
		2	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено
3	Правый	1	Положительная	Обнаружено 10% повреждений эпителия роговицы
		2	Отрицательная	Повреждений эпителия роговицы не обнаружено

Основываясь на результатах данного исследования, указание классификаций для тестируемого состава выглядит следующим образом.

Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химических веществ (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS 2015): не классифицируется как раздражитель глаз.

Категории токсичности ЕРА (декабрь 2002 г.): Категория III.

Настоящее изобретение более конкретно объясняется примерами, приведенными выше. Однако следует понимать, что объем настоящего изобретения никоим образом не ограничен примерами. Любому специалисту в данной области будет понятно, что настоящее изобретение включает приведенные примеры и, кроме того, может быть модифицировано и изменено без отклонения от новых идей и преимуществ настоящего изобретения, включение которых в объем изобретения подразумевается.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гербицидная композиция, содержащая полиморфы хелата металла и мезотриона и гербицид на основе хлорацетанилида, причем указанный полиморф хелата металла и мезотриона представляет собой форму I хелата меди и мезотриона, которая демонстрирует дифракционную рентгенограмму, выраженную в градусах угла 2θ ($\pm 0,2^\circ$), на которой показаны по меньшей мере три из следующих отражений: 9,1; 10,6; 11,8; 13,7; 15,9; 16,6; 18,3; 21,4; 22,1; 22,4; 24,1 и 27,7, где указанный гербицид на основе хлорацетанилида выбран из ацетохлора, алахлора, бутлахлора, бутенахлора, делахлора, диэтатила, диметахлора, этахлора, этапрохлора, метазахлора, метолахлора, S-метолахлора, претилахлора, пропахлора, пропизохлора, принахлора, тербухлора, тенилхлора, ксилахлора.

2. Гербицидная композиция по п.1, где указанный гербицид на основе хлорацетанилида представляет собой S-метолахлор или метолахлор.

3. Способ получения гербицидной композиции по п.1, причем указанный способ включает этапы:

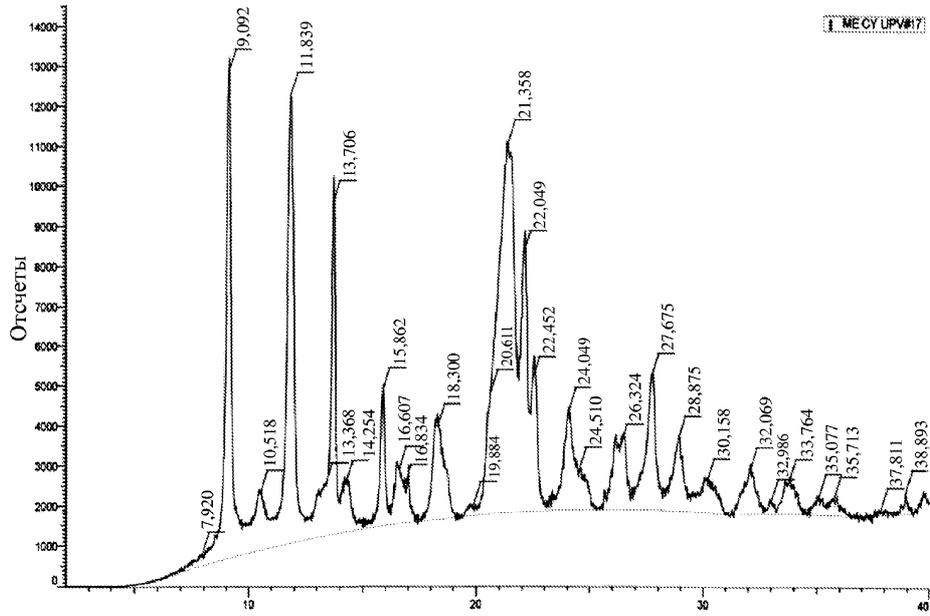
а) получения дисперсии мезотриона с использованием гидроксида натрия и воды;

б) обеспечения осаждения формы I хелата меди и мезотриона путем добавления раствора соли меди

и

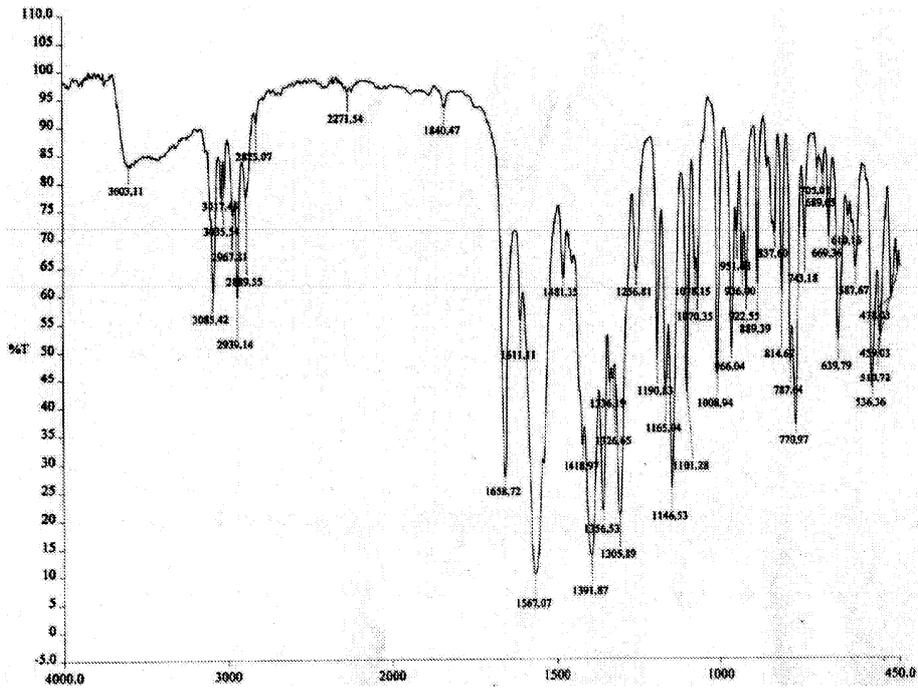
с) добавления гербицида на основе хлорацетанилида, выбранного из ацетохлора, алахлора, бутлахлора, бутенахлора, делахлора, диэтатила, диметахлора, этахлора, этапрохлора, метазахлора, метолахлора, S-метолахлора, претилахлора, пропахлора, пропизохлора, принахлора, тербухлора, тенилхлора, ксилахлора.

4. Способ по п.3, где указанный способ дополнительно включает этап d) добавления агрохимического вспомогательного вещества.



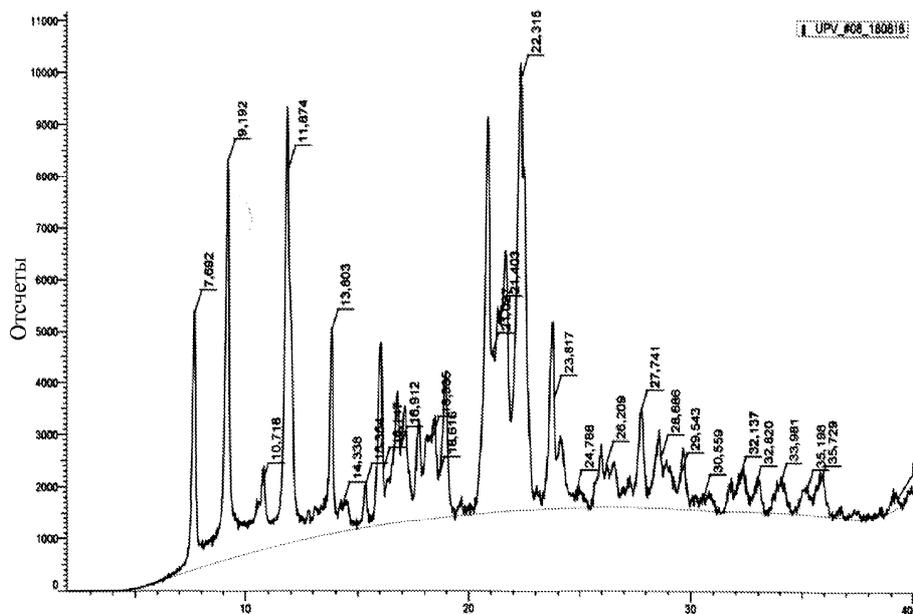
2-тета (согласованное два-тета/тета), WL = 1,54060

Фиг. 1



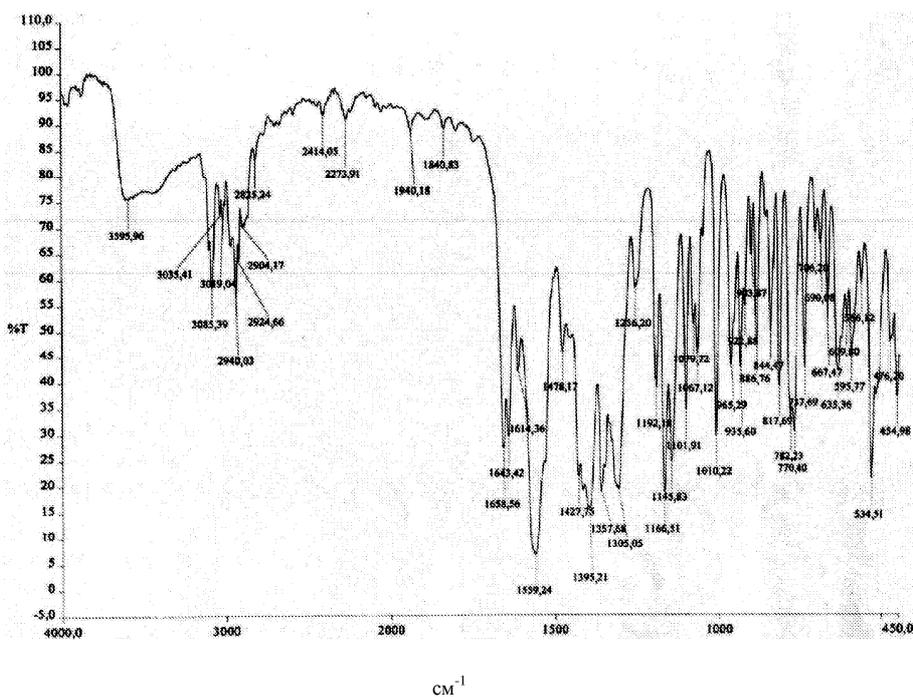
cm⁻¹
Фиг. 2

042688



2-тета (согласованное два-тета/тета), WL = 1,54060

Фиг. 3



cm⁻¹

Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2