

Цей винахід належить до твердих сумішей на базі сульфонілкарбамідів і допоміжних засобів.

Сульфонілкарбаміди (нижче позначаються «СУ») - це група високоактивних гербіцидів, що знаходять широке застосування в різноманітних галузях захисту рослин.

Дія сульфонілкарбамідів, обумовлена механізмом поглинання активної речовини через листя, може бути поліпшена шляхом додання до розчину для обприскування поверхнево-активної речовини, такої, як змочувальний агент. (див. Грін та ін., ANPP, Seizieme conference du columa - Journees Internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes 1995, стор. 469 - 474; "DPX-KG 691 - A new surfactant for sulfonyl urea herbicides").

Як підхожі змочувальні агенти у публікаціях описуються масляні допоміжні засоби (див. публікацію Налєєва та ін., Weed Technol. 1995, 9, S. 689 - 695) або етоксилати спиртів (див. вищезгадане джерело, а також Данн та ін., Weed Science 1994, 42, S. 82 - 85; Грін, Weed Technol. 1993, 7, S. 633 - 640). Ці речовини в сільськогосподарській практиці добавляються до розчину для обприскування ж присадки до суміші в баку. При цьому суміш із гербіциду сульфонілкарбаміду і поверхнево-активної речовини слід готувати в баку для обприскування незадовго до застосування.

У торгівлі існує, наприклад, подвійна пачка з назвою CATO® (фірми Du Pont de Nemours), що складається з 25%-го гранулята активної речовини римсульфурона, що диспергується у воді (компонент А), і окремо упакованого змочувального агента (компонент В), що складається з суміші 2-бутоксигетанолу, поліетоксифілірованого таловаміну і нонілфенілпропілетиленгліколевого ефіру. Для застосування обидва компоненти змішують у баку для обприскування.

На практиці бажано мати можливість використання готових препаратів, що вже містять змочувальний агент, завдяки чому досягається підвищення дії і можна уникнути проблематичного змішування компонентів безпосередньо перед застосуванням. У такий спосіб можна усунути проблеми транспортування і зберігання, а також запобігти помилкам при приготуванні розчину для обприскування. Далі, тверді препаративні форми принципово мають переваги з точки зору їх приготування і знешкодження їх упаковки.

З публікацій, крім того, відомо, що препарати, які містять сульфонілкарбаміди, мають проблеми у відношенні стабільності активної речовини, тому що активна речовина за несприятливих умов може згодом розпадатися. В такому разі не забезпечується бажаної гербіцидної дії. Тенденція до розпаду також веде до виникнення проблем у відношенні вимог до реєстрації, тому що при реєстрації до активної речовини висуваються певні вимоги стосовно її стабільності в препаративних формах.

У патентній заявці Японії JP-A 62/084004 описується застосування карбонату кальцію і триполіфосфата натрію для стабілізації препаратів, що містять активні речовини СУ.

Патентна заявка Японії JP-A 63/023806 описує таке рішення, при якому застосовують спеціальні наповнювачі і рослинні олії для одержання твердих препаративних форм, що містять СУ. Патентна заявка Японії JP-A 08/104603 описує аналогічні ефекти при застосуванні епоксидованих натуральних олій. Обидві вищезгадані патентні заявки мають загальну ознаку - введення рослинної олії в препарати, щоб поряд із поліпшеною стабільністю використовувати ефект підвищення дії, який мають ці діючі як допоміжні агенти речовини.

При введенні рослинних олій до рідких препаративних форм (як правило, концентрати суспензій), використовуються аналогічні ефекти (див. європейські патентні заявки EP-A 313317 IEP-A 554015).

З рівня техніки також відомо, що алкоксилати спиртів разом із СУ можуть застосовуватися як присадки для сумішей в баку.

Задачею винаходу є створення твердих препаратів із сульфонілкарбамідом як активною речовиною, що містять допоміжні речовини вже в препараті і тому перевершують відомі дотепер препаративні форми.

Ця задача вирішується згідно з винаходом за допомогою твердих сумішей, що містять

а) сульфонілкарбамід і

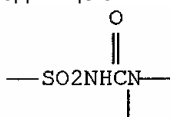
б) допоміжну речовину з групи алкілового ефіру співполімерів C₂-C₄-алкіленоксидів.

Несподівано було знайдено, що при застосуванні алкілових ефірів співполімерів C₂-C₄-алкіленоксидів як змочувальних агентів у твердих препаратах, що містять СУ, настає чітка стабілізація активної речовини в порівнянні з іншими змочувальними агентами. Цей ефект тим більш несподіваний, що споріднені за структурою сполуки, такі як етоксилати жирних спиртів (див. порівняльні приклади 1 і 2) і блоксополімери етиленоксиду/пропіленоксиду не мають такої дії, і навіть навпаки, призводять до розпаду активної речовини. Найкращий ефект спостерігається насамперед тоді, коли поряд із гербіцидними активними речовинами застосовуються водорозчинні органічні солі, такі як сульфат амонію. Особливо чітко стабільність проявляється, якщо змочувальний агент застосовується в концентрації, необхідній для біологічної дії.

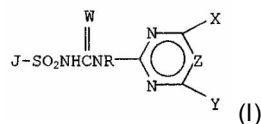
Завдяки змішуванню СУ з іншими активними речовинами, алкільними ефірами співполімерів C₂-C₄-алкіленоксидів і сульфату амонію, можна одержувати стабільні при зберіганні препаративні форми з хорошою біологічною дією.

Крім того, були знайдені способи одержання твердих сумішей згідно з винаходом, а також їх застосування як засоби захисту рослин для боротьби з небажаними бур'яновими рослинами.

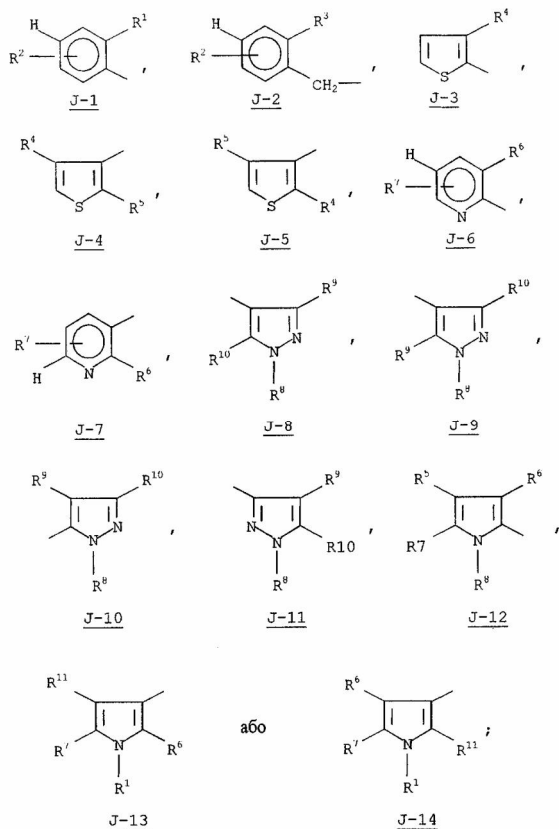
Як сульфонілсечовина (сульфонілкарбамід) а) застосовуються в основному сполуки зі структурною одиницею



Кращими є СУ з такими структурами I:



причому J має такі значення:



при цьому замісники від R до R¹⁸ мають такі значення:

R: означає H або CH₃;

R¹: F, Cl, Br, NO₂, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-галогеналкіл, C₃-C₄-циклоалкіл, C₂-C₄-галогенаженіл, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галогеналкокси, C₂-C₄-ажоксиажокси, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸, CH₂CN або L;

R²: H, F, Cl, Br, CN, CH₃, OCH₃, SCH₃, CF₃ або OCF₂H;

R³: Cl, NO₂, CO₂CH₃, CO₂CH₂CH₃, SO₂N(CH₃)₂, SO₂CH₂CH₃, OCH₃, або OCH₂CH₃;

R⁴: C₁-C₃-алкіл, C₁-C₄-талоралкіл, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-галоалкеніл, F, Cl, Br, NO₂, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ або L;

R⁵: H, F, Cl, Br або CH₃;

R⁶: C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-галогеналкеніл, F, Cl, Br, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ або L;

R⁷: H, F, Cl, CH₃ або CF₃;

R⁸: H, C₁-C₄-алкіл або піридил;

R⁹: означає C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-алкокси, F, Cl, Br, NO₂, CO₂R¹², SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, OCF₂H, C(O)R¹⁸, C₂-C₄-галогенаженіл або L;

R¹⁰: H, Cl, F, Br, C₁-C₄-алкіл або C₁-C₄-алкокси;

R¹¹: H, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-алкокси; галогеналкеніл, F, Cl, Br, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ або L;

R¹²: C₁-C₄-алкіл, необов'язково заміщений галогеном, C₁-C₄-алкокси або CN, аліл або пропаргіл;

R¹³: H, C₁-C₄-алкіл або C₁-C₄-алкокси;

R¹⁴: C₁-C₄-алкіл;

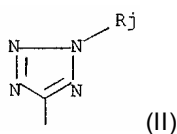
R¹⁵: H, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-алкокси, аліл або циклопропіл;

R¹⁶: H або C₁-C₄-алкіл;

R¹⁷: C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-галоалкіл, аліл або пропаргіл;

R¹⁸: C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-галоалкіл або C₃-C₅-циклоалкіл, необов'язково заміщений галогеном;

n має значення 0, 1 або 2; L має структуру II



причому

R_j: означає H або C₁-C₃алкіл;

W: O або S;

X: H, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галоалкокси, C₁-C₄-галоалкіл, C₁-C₄-галоалкілтіо, C₁-C₄-алкілтіобгалоген, C₂-C₅-алкоксиалкіл, C₂-C₅-алкоксиалкокси, аміно, C₁-C₃-алкіламіно або ді(C₁-C₃алкіл)-аміно;

Y: H, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галоалкокси, C₁-C₄-алкілтіо, C₁-C₄-галоалкілтіо, C₂-C₅-алкоксиалкіл, C₂-C₅-алкоксиалкокси, аміно, C₁-C₃-алкіламіно, ді(C₁-C₃алкіл)-аміно, C₃-C₄-алкенілокси, C₃-C₄-алканілокси, C₂-C₅-алкілтіоалкіл, C₂-C₅-алкілсульфінілалкіл, C₂-C₅-алкілсульфонілалкіл, C₁-C₄-галоалкіл, C₂-C₄-алкеніл, C₃-C₅-циклоалкіл, азидо, фтор або піано;

Z: означає CH або N;

і їх солі, що застосовуються в сільському господарстві.

Нижче приводяться деякі підходи сульфонілкарбаміди з їхньою назвою за INN (International Nonproprietary Name) відповідно до Pesticide Manual:

ACC 322140;

Амідосульфурон;

азимсульфурон (N-[[[4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]-карбоніл]-1-метил-4-(2-метил-2H-тетразол-5-іл)-1H-піразол-5-сульфонамід);

бенсульфурон-метил(метил2-[[[[[4,6-диметокси-2-піримідиніл)-аміно]-карбоніл]аміно]сульфоніл]метил]бензоат);

етил2-[[[[[4-хлоро-6-метокси-2-піримідиніл)-аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат(хлоримурон етил);

2-хлоро-N[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]бензолсульфонамід(хлорсульфурон);

хлорсульфоксим;

циносульфурон;

циклосульфамурон;

етаметсульфурон-метил(метил2-[[[[[4-етокси-6-(метиламіно)-1,3,5-триазин-2

іл]аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-бензоат);

етокисульфурон;

флазасульфурон;

флупірсульфурон (метил2-[[[[[4,6-диметокси-2-піримідиніл)-аміно]-карбоніл]аміно]сульфоніл]-6-(трифторметил)-3-піридин-карбоксилах);

галосульфурон-метил;

імазосульфурон;

метил2-[[[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат(метсульфурон метил);

нікосульфурон(2-[[[[[4,6-диметокси-2-піримідиніл)аміно]-карбоніл]аміно]сульфоніл]-N,N-диметил-3-піридинкарбоксамід);

оксасульфурон;

примісульфурон(метил2-[[[[[4,6-біс(дифторметокси)-2-піримідиніл]аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат);

просульфурон;

піразосульфурон-етил(етил5-[[[[[4,6-диметокси-2-піримідиніл)-аміно]-карбоніл]аміно]сульфоніл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксилат);

римсульфурон(N-[[[4,6-диметокси-2-піримідиніламіно]карбоніл]-3-(етилсульфоніл)-2-

піридинсульфонамід);

сульфосульфурон;

сульфометурон-метил(метил2-[[[[[4,6-диметил-2-піримідиніл)-аміно]-карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат);

тифенсульфурон-метил(метил3-[[[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-2-тіофен-карбоксилат);

2-(2-хлоретокси)-N-[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)-

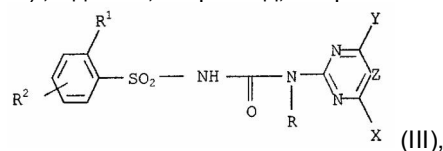
аміно]карбоніл]бензолсульфонамід(триасульфурон);

трибенурон-метил(метил2-[[[N-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)-N-метиламіно]карбоніл]аміно]сульфоніл]бензоат);

а також

трифлусульфурон-метил(метил2-[[[[[4-(диметиламіно)-6-(2,2,2-трифторетокси)-1,3,5-триазин-2-іл]аміно]-карбоніл]-аміно]сульфоніл]-3-метилбензоат);

Особлива перевага надається сульфонілкарбамідам загальної формули III (відповідає формулі I, де J = J₁), відомим, наприклад, з європейських заявок EP-A 388873, EP-A 559814, EP-A 291851 і EP-A 446743:



у якій замісники мають такі значення:

R^1 означає C_1 - C_4 -алкіл, що може нести від однієї до п'ятьох таких груп: метокси, етокси, SO_2CH_3 , ціано, хлор, фтор, SCH_3 , $S(O)CH_3$;

галоген;

групу ER^{19} , де E означає O, S або NR^{20} ;

$COOR^{12}$;

NO_2 ;

$S(O)_nR^{17}$, $SO_2NR^{15}R^{16}$, $CONR^{13}R^{14}$;

R^2 означає водень, метил, галоген, метокси, нітро, ціано, трифторметил, трифторметокси, дифторметокси або метилтіо,

Y F, CF_3 , CF_2Cl , CF_2H , OCF_3 , OCF_2Cl , C_1 - C_4 -алкіл або C_1 - C_4 -алкокси;

X C_1 - C_2 -алкокси, C_1 - C_2 -алкіл, C_1 - C_2 -алкілтіо, C_1 - C_2 -алкіламіно, ді- C_1 - C_2 -алкіламіно, галоген, C_1 - C_2 -галогеналкіл, C_1 - C_2 -галогеналкокси,

R означає водень або метил;

R^{19} C_1 - C_4 -алкіл, C_2 - C_4 -алкеніл, C_2 - C_4 -алкініл або C_3 - C_6 -циклоалкіл, що можуть нести від 1 до 5 атомів галогену. Якщо E означає O або NR^{20} , R^{19} означає ще метилсульфоніл, етилсульфоніл, трифторметилсульфоніл, алілсульфоніл, пропаргілсульфоніл або диметилсульфамоіл;

R^{20} означає водень, метил або етил;

R^{12} означає C_1 - C_4 -алкілну групу, що може нести до трьох таких радикалів: галоген, C_1 - C_4 -алкокси, аліл або пропаргіл;

R^{17} означає C_1 - C_4 -алкілну групу, що може нести до трьох таких радикалів: галоген, C_1 - C_4 -алкокси, аліл або пропаргіл;

R^{15} означає водень, C_1 - C_2 -алкоксигрупу або C_1 - C_4 -алкілну групу;

R^{16} означає водень або C_1 - C_2 -алкілну групу,

n має значення 1 або 2

Z означає N, CH.

Особлива перевага надається таким сульфонілкарбамідам загальної формули I формули III, де J означає J_1 і інші замісники мають такі значення:

R^1 CO_2CH_3 , $CO_2C_2H_5$, $CO_2iC_3H_7$, CF_3 , CF_2H ; OSO_2CH_3 , $OSO_2N(CH_3)_2$, Cl, NO_2 , $SO_2N(CH_3)_2$, SO_2CH_3 або $N(CH_3)SO_2CH_3$,

R^2 водень, Cl, F або C_1 - C_2 -алкіл,

Y CF_2H , OCF_3 , OCF_2Cl , CF_2Cl , CF_3 або F,

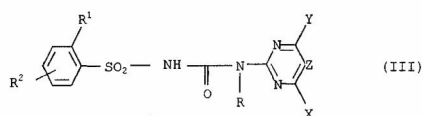
X OCH_3 , OC_2H_5 , OCF_3 , OCF_2Cl ; CF_3 , Cl, F, $NH(CH_3)$, $N(CH_3)_2$ або C_1 - C_2 -алкіл,

R водень і

Z N або CH.

Особлива перевага надається також сполукам формули III, вказаним в нижченаведеній таблиці.

Таблиця



Nr.	R^1	R^2	R	Y	X	Z
1	CO_2CH_3	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
2	$CO_2C_2H_5$	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
3	$CO_2iC_3H_7$	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
4	NO_2	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
5	SO_2CH_3	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
6	$SO_2N(CH_3)_2$	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
7	Cl	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
8	$N(CH_3)SO_2CH_3$	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
9	OSO_2CH_3	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
10	$OSO_2N(CH_3)_2$	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
11	CF_3	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH
12	CF_2H	H	H	OCF_2Cl	OCH_3	CH

13	CO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
14	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
15	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
16	NO ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
17	SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
18	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
19	Cl	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
20	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
21	OSO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
22	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
23	CF ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
24	CF ₂ H	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
25	CO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
26	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	F	OCH ₃	CH
27	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	F	OCH ₃	CH
28	NO ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
29	SO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
30	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
31	Cl	H	H	F	OCH ₃	CH
32	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
33	OSO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
34	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
35	CF ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
36	CF ₂ H	H	H	F	OCH ₃	CH
37	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
38	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
39	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
40	NO ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
41	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
42	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
43	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
44	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
45	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
46	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
47	CF ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
48	CF ₂ H	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
49	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
50	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
51	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
52	NO ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
53	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
54	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
55	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
56	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
57	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
58	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
59	CF ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
60	CF ₂ H	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
61	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
62	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
63	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
64	NO ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
65	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
66	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
67	Cl	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
68	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
69	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
70	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
71	CF ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
72	CF ₂ H	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
73	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
74	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
75	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
76	NO ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
77	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
78	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
79	Cl	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
80	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
81	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
82	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
83	CF ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
84	CF ₂ H	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
85	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
86	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
87	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
88	NO ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
89	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
90	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
91	Cl	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
92	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
93	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
94	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
95	CF ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
96	CF ₂ H	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
97	CO ₂ CH ₃	3-F	H	Cl	OCH ₃	CH
98	CF ₂ CF ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N
99	CF ₂ CF ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N
100	SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	F	OCH ₃	CH

Саме собою зрозуміло, що як компонент а) можуть застосовуватися також і суміші декількох

сульфонілкарбамідів.

Як компонент b) препарати згідно з винаходом одержують один або декілька алкільних ефірів співполімерів C₂-C₄-алкіленоксидів, переважно статистичні співполімери або блокспівполімери етиленоксиду або пропіленоксиду. Алкільна група в ефірному залишку має, як правило, від 10 до 25, переважно від 12 до 20 атомів вуглецю і є переважно неразгалуженою. Молярне співвідношення одиниць етиленоксиду до пропіленоксиду не підлягає особливому обмеженню і дорівнює звичайно близько від 1 : 10 до 10 : 1, переважно від 1 : 5 до 5 : 1 і, зокрема, від 1 : 3 до 3 : 1. У випадку блокспівполімерів довжина блока загалом лежить в межах 2 - 100 одиниць на блок.

Відповідні продукти відомі спеціалістам і описані в публікаціях. При цьому варто вказати, виключно як приклад, McCutcheon's, Emulsifiers and Detergents, Volumes 1 і 2 (1994), North American Edition, McCutcheon Division, Glen Rock, USA, а також «Surfactants in Europe», 2. 1989, Terg Data, Darlington, UK.

Підходжими, наявними в торгівлі продуктами, є, наприклад, Antarox® BO (фірми Рон Пуленк), Emulsogen® V2436 (фірми Хехст), Dehypon® LS і LT (фірми Хенкель), Synperionic® LF (фірми ACA Спец. Кемікельс) і зокрема продукти Plurafac® LF-серії фірми BASF Акцієнгезельшафт.

Частка компонента а) у твердій суміші згідно з винаходом загалом лежить в межах від 0,5 до 75ваг. %, переважно від 1 до 25ваг. %, по відношенню до загальної ваги препарату.

Частка компонента b) загалом лежить в межах від 1 до 75, зокрема від 1 до 50 і переважно від 5 до 25ваг. %, по відношенню до загальної ваги препарату.

Поряд із компонентами а) і b), тверді суміші згідно з винаходом можуть містити інші, що змішуються із сульфонілкарбамаїдами, відповідно, синергічно ефективні речовини. Відповідні продукти відомі спеціалістам і описані в публікаціях. Такі групи інших активних речовин приводяться як приклади із застосуванням їхньої назви за INN:

c1: 1,3,4-тіадіазоли: бутидазоли, ципразоли;

c2: аміді:

алідохлор, бензоілпроп-етил, бромобутид, хлортіамід, диметіперат, диметенамід, дифенамід, етобензамід (бензхлومت), флампроп-метил, фозамін, ізоксабен, моналіді, нафталами, пронамід (пропізамід), пропаніл;

c3: амінофосфорні кислоти:

біланафос (біалафос) і бумінафос, амоній глюкофозинату, глюкофозати, сульфозати

c4: амінотріазоли:

амітрол;

c5: аніліді:

анілофос, мефенацет, тіафлуаміді;

c6: арилоксиалканові кислоти

2,4-D, 2,4-DB, хлормепроп, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, (2,4-DP-Р), фенопроп (2,4,5-TP), флуороксіпір, МСРА, МСРВ, мекопроп, мекопроп-Р, напропаміді, напропанліді, трихлопір;

c7: бензойні кислоти:

хлорамбен, дикамба;

c8: бензіотіадіазинони:

бентазон;

c9: відбілювачі:

хломазони (диметазони), дифлуфенікан, флуорохлоридони, флупоксам, флуоридони, піразолати, сулкотріони (хлор-мезулони) ізоксафлутол, 2-(2'-хлор-3'-етокси-4'-етилсульфоніл-бензоіл)-4-метил-циклогексан-1,3-діон;

c10: карбамати:

азулам, барбан, бутилати, карбетаміді, хлорбуфам, хлорпропам, циклоати, десмедифам, ділати, ЕРТС, еспокарб, молінати, орбенкарб, пебулати, фенізофам, фенмедифам, профам, просульфоккарб, пірибутикарб, сульфалати (CDEC), тербукарб, тіобенкарб (бентіоккарб), тіокарбазил, триалати, вернолати;

c11: хінолінові кислоти: хінклорак, хінмерак;

c12: хлорацетанліді:

ацетохлор, алахлор, бутахлор, бутенахлор, діетатил етил, диметяхлор, диметенаміді (порівн. також для категорії c2) метазохлор, метолахлор, претилахлор, пропахлор, принахлор, тербухлор, терніхлор, ксилахлор;

c13: циклогексенони:

алоксидим, калоксидим, клетодим, хлорпроксидим, циклоксидим, сетоксидим, тралоксидим, 2-[1-[2-(4-хлор-феноксид) пропілоксиміно] бутил]-3-гідрокси-5-(2H-тетрагідротіопіран-3-іл)-2-циклогексен-1-он;

c14: дихлорпропіонові кислоти:

далапон;

c15: дигідробензофурані:

етофумезати;

c16: дигідрофуран-1-они:

флуртамони;

c17: динітроаніліні:

бенефін, бутралін, динітрамін, еталфлуралін, флухлоралін, ізопропалін, нітралін, оризалін, пендиметалін, продіаміні, профуралін, трифлуралін;

c18: динітрофеноли:

бромфеноксим, диносеб, диносеб-ацетат, динотерб, DNOC;

c19: дифеніловий ефір:
ацифлуорфен-содій, аклоніфен, біфенокс, хлорнітрофен, дифеноксурон, етоксифен, флуродифен, флуороглікофен-етил, фомесафен, фурилоксифен, лактофен, нітрофен, нітрофлуорфен, оксифлуорфен;
c20: дипіридилени:
ципекват, дифензокват-метилсульфат, дикват, дихлорид параквата;
c21: сечовини:
бензтіазурон, бутурон, хлорбромурон, хлороксурон, хлортолурон, цимулурон, дибензилурон, циклурун, димефурон, діурон, димрон, етидимурон, фенурон, флуорметурон, ізопротурон, ізоурон, карбутилат, лінурун, метабезтіазурон, метобензурон, метоксурон, монолінурун, монурон, небурон, сидурон, тебутиурон, триметурон;
c22: імідазоли:
ізокарбаміди;
c23: імідазолінони:
імазаметапір, імазапір, імазахін, імазетабез-метил імазаме), імазетапір, імазамокс;
c24: оксадіазоли:
метазоли, оксадіаргіл, оксадіазони;
c25: оксирани:
тридифани
c26: феноли:
бромоксиніл, іоксиніл;
c27: складні ефіри феноксіпропіонової кислоти
клодинафоп, цигалофоп-бутил, диклофоп-метил, феноксапроп-етил, феноксапроп-п-етил, фентіапропетил, флуазифоп-бутил, флуазифоп-п-бутил, галоксифоп-етоксіетил, галоксифоп-метил, галоксифоп-п-метил, ізоксапірифоп, прораквізафоп, квізалофоп-етил, квізалофоп-п-етил, квізалофоптефурил;
c28: фенілооцтові кислоти:
хлорфенак (фенак);
c29: фенілпропіонової кислоти:
хлорфенпроп-метил;
c30: уповільнювачі протопорфіриноген-ІХ-оксидази:
бензофенап, цинідон-етил, флуміклолак-феніл, флуміоксазин, флуміпрогін, флупропацил, флутіацетат-метил, піразоксифен, сульфентразон, тидіазимін, карфентразон, азафенідин;
c31: піразоли:
ніпіраклофен;
c32: пірадиніни:
хлоридазон, малеїк, гідразиди, норфлуразон, піридат;
c33: піридинкарбонові кислоти:
хлопіралід, дитипір, піклорам, тіазопір;
c34: піримідилові ефіри:
піритіобак-кислота, піритіобак-содій, піримінобак-метил, біспірибензоксим, біспірибак-содій;
c35: сульфонаміди:
флуметсулам, метосулам, хлорансулам-метил, дихлосулам;
c36: триазини:
аметрин, атразин, азіпротрин, ціаназин, ципразин, десметрин, диметаметрин, дипропетрин, егліназин-етил, гексазинон, проціазин, прометон, прометрин, пропазин, секбуметон, симазин, симетрин, тербуметон, тербутрин, тербутилазин, тритазин, димесифлам;
c37: триазиніни:
етіозин, метамітрон, метрибузин;
c38: триазолкарбоксаміди: триазофенамід;
c39: урацили:
бромацил, ленацил, тербацил;
c40: інші:
беназолін, бенфурезати, бензуліді, бензофлуор, бутаміфос, кафенстроли, хлортал-диметил, цинметилін, дихлорбеніл, ендотал, флуорбентраніл, мефлуїдид, перфлуїдон, піперофос, дифлуфензопір, дифлуфензопір-натрій
або екологічно припустимі солі вищезгаданих груп активних речовин.
Іншими активними речовинами є, яким віддається перевага, є, наприклад:
бромобутиди, диметенаміди, ізоксабен, пропаніл, глюфозинат-амоній, глюфозат, сульфозат, мефенацет, тіафлуамід,
2,4-D, 2,4-DB, дихлорпроп, дихлорпроп-Р,
дихлорпроп-Р(2,4-DP-Р), флуороксопір, МСРА, мекопроп, мекопроп-Р,
дикамбра,
бентазон,
хломазон, дифлуфенікан, сулькотрион, ізоксафлутол, фенмедифам, тіобенкарб,
хінклорак, хінмерак,
ацетохлор, алахлор, бутахлор, метазахлор, метолахлор, претилахлор,
бутроксидим, калоксидим, клетодим, циклоксидим, сетоксидим, тралоксидим, 2-[1-[2-(4-хлор-фенокси)

пропілоксиміно]бутил}-3-гідрокси-5-(2Н-тетрагідротіопіран-3-іл)-2-циклогексен-1-он,
пендиметалін,
актифлуорфен-содій, біфенокс, флуороглюкофен-етил, фомезафен, лактофен,
хлортолурон, циклурон, димрон, ізопротурон, метабензтіазурон, імазахін,
імазамокс, імазетабенз-метил, імазетапір, бромоксиніл, іоксиніл,
клодинафол, цилаофол-бутил, феноксипроп-етил, феноксапроп-п-етил,
галоксифол-п-метил,
цинідон-етил, флуміклорак-феніл, карфентразон, флуміпропін, флутіацет-метил,
піридат,
хлопіралід, біспірибак-содій, піриміобак-метил, флуметсулам, метосулам,
атразин, ціаназин, третбутилазини,
беназолін, бенфуризати, кафенстроли, цинемтилін, амоній-бентазон, хлохінтоцет,
дифлуфензопір, дифлуфензопір-нітрій, пірафлуфен-етил.
Зокрема, віддають перевагу таким сполукам с):
2,4-D, дихлорпроп-Р, МСРА, мекопроп-Р, дикамба,
бентазон,
дифлуфенікан, сулькотриони,
хінклорак,
калоксидим, циклоксидим, сетоксидим, 2-{1-[2-(-4-хлор-фенокси)
пропілоксиміно]бутил}-3-гідрокси-5-(2Н-тетрагідротіопіран-3-іл)-2-циклогексен-1-он,
ацифлуорфен-содій, флуороклікофен-етил,
бромоксиніл,
феноксипроп-етил,
цинідон-етил,
атразин, третбуїлазин,
амоній-бентазон, хлохінтоцет,
тіафлуамід, ізоксафлутоли, дифлуфензопір, дифлуфензопір-натрій,
карфентразон, імазамокс.

Особлива перевага віддається таким сполукам с):

2,4-D, дихлорпроп-Р, мекопроп-Р, МСРА, амоній-бентазон, бентазон, дифлуфенікан, хінклорак, 2-{1-[2-(-4-хлор-фенокси)пропілоксиміно]бутил}-3-гідрокси-5-(2Н-тетрагідротіопіран-3-іл)-2-циклогексен-1-он,
калоксидим, циклоксидим, сетоксидим, флуороглюкофен-етил, цинідон-етил, атразин і третбутилазини,
дикамба, дифлуфензопір, дифлуфензопір-Na.

Частка інших активних речовин с), якщо вони існують, лежить загалом в межах від 0,5 до 75, переважно від 1 до 60ваг, % препарату.

Поряд із вищеописаними компонентами а), б) і с), тверді суміші згідно з винаходом можуть містити відомі допоміжні засоби для препаративних форм.

Як поверхнево-активні речовини застосовують лужні, лужноземельні або амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лігнін-, фенол-, нафталін- і дибутилнафталінсульфокислоти, а також жирні кислоти арилсульфонатів, алкілових ефірів, лаурилових ефірів, сульфатів спиртів жирного ряду і сульфатів гліколевих ефірів спиртів жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну і його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот із фенолом і формальдегідом, продукти конденсації фенолу з формальдегідом і сульфітом натрію, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооксил-, октил- або нонілфенол, трибутилфенілполікліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридецилові спирти, етоксирована рицинова олія, етоксировані триарилфеноли, солі фосфатованих триарилфенолетоксилатів, поліклікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний сорбітний ефір, лігнінсульфітний відпрацьований луг або метилцелюлоза, або їх суміші.

При застосуванні поверхнево-активних речовин їх частка складає загалом близько від 0,5 до 25ваг, %, по відношенню до загальної ваги твердої суміші.

Згідно з винаходом, тверді суміші можуть також застосовуватися разом із наповнювачами. Як наповнювачі варто привести, наприклад: мінеральні землі, такі як силікагелі, силікати, тальк, каолін, атаглина, вапняк, крейда, лес, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, окис магнію, подрібнена пластмаса, добрива, такі як сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, тіосечовина і сечовина, рослинні продукти, такі як зернове борошно, деревне борошно, борошно деревної кори і горіхової шкаралупи, порошок целюлози, атапульгіти, монтморилоніти, слюда, вермікуліти, синтетичні кремнієві кислоти і синтетичні силікати кальцію або їх суміші.

Як інші додаткові речовини можуть застосовуватися в звичайній кількості такі:

водорозчинні сполуки і солі, такі як: сульфат натрію, сульфат калію, хлорид натрію, хлорид калію, ацетат натрію, гідросульфат амонію, хлорид амонію, ацетат амонію, форміат амонію, оксалат амонію, карбонат амонію, гідрокарбонат амонію, тіосульфат амонію, гідродифосфат амонію, дигідромонофосфат амонію, гідрофосфат амонію-натрію, тіоціанат амонію, сульфамат амонію або карбамат амонію.

сполучні, такі як:

полівінілпіролідон, полівіловий спирт, частково гідролізований полівінілацетат, карбоксиметилцелюлоза, крохмаль, співполімери вінілпіролідона / вінілацетата і полівінілацетат або їх суміші;

мастильні агенти, такі як :

Згідно з винаходом, тверді суміші можуть виготовлятися у формі порошку, гранулята, брикетів, таблеток і подібних препаративних форм. При цьому поряд із порошком особлива перевага віддається грануляту. Порошок може бути водорозчинним або диспергуватися у воді. Гранулят може бути також водорозчинним або диспергуватися у воді і застосовуватися в розчині для обприскування, або може бути так званим гранулятом для внесення до ґрунту, у цьому випадку відбувається його безпосереднє розкидання. Середній розмір гранул лежить загалом в межах 200мкм - 2мм.

Завдяки своїм властивостям ці продукти можуть упаковуватися у великих кількостях. Поряд із груповим упаковуванням у пластмасових, паперових, ламінатних мішках або пакетах, вони можуть упаковуватися в коробки і подібні контейнери для насипного товару. Існує також можливість упаковувати продукти у водорозчинних пластикових пакетах, наприклад з полівінілспирту, що подаються безпосередньо до баку для обприскування і там розчиняються. Для такої водорозчинної плівки можуть застосовуватися, наприклад, полівілспирт або похідні целюлози, такі як метилцелюлоза, метилгідропропілцелюлоза або карбоксиметилцелюлоза. Завдяки порціонуванню за величиною, що відповідає застосуванню, користувач не потрапляє у зіткнення з продуктом. Водорозчинні пакети у упаковуються переважно в зовнішню оболонку, що не пропускає водяний пар, таку як поліетиленову плівку, покриті поліетиленом папір або фольгу.

Кращі способи виготовлення вищезгаданих препаратів - екструдерна грануляція, розпилювальне сушіння, агломерація в псевдозрідженому прошарку, грануляція в змішувачі і дискова грануляція.

Вибірково до апарата для грануляції можуть подаватися солі активних речовин і/або неорганічні солі амонію і розприскуватися в розчині, або емульсії/суспензії інших складових частин рецептури, і при цьому все це агломерується. Далі, існує також можливість послідовного нанесення водяних розчинів, емульсій або суспензій, що містять визначені складові частини рецептури, на гранулят активної речовини, солі активної речовини і/або неорганічну сіль амонію і одержання таким чином різноманітних оболонкових прошарків.

Не менш підходящим способом є екструдерна грануляція. Для такої грануляції застосовують переважно корзинковий, радіальний або купольний екструдер із низьким ушілюванням гранул.

Як рідина для гранулювання може використовуватися вода, алкілові ефіри алкіленоксидів (згідно з винаходом) або їх водяні розчини. Далі, підходящими вважаються розчини органічних солей, неіонні поверхнево-активні речовини, аніонні поверхнево-активні речовини, розчини сполучних, таких як полівілпіролідон, полівіловий спирт, карбоксиметилцелюлоза, крохмаль, співполімери вінілпіролідину / вінілацетату, цукор, декстрин або поліетиленгліколь. Після екструдерного гранулювання отриманий гранулят сушать і, у разі потреби, просівають, щоб відокремити грубі і тонкі частки.

в домашньому міксері марки Мулінетт з 28г Lutensol ON 80 як 50%-ий водяний розчин. Отриману масу екструдують за допомогою екструдера (KAR-75, фірми Fitzpatrick Europe). Отриманий вологий гранулят

сушать у сушильній шафі.

Порівняльний приклад 2

Попередню суміш, що складається з:

73,1g СУ 1 (техн. 95,7%)

8g Tamol® NH

17,9g Ufoxane® 3A

перемішують і подрібнюють у швидкісному роторному млині.

Далі перемішують:

7,1g попередньої суміші

15g Extrasil® фірми (Degussa)

77,9g сульфату амонію

в домашньому міксері марки Мулінетт з 29г Lutensol ON 60 як 50%-ий водяний розчин. Отриману масу екструдують екструдером (KAR-75, фірми Fitzpatrick Europe). Отриманий вологий гранулят сушать у сушильній шафі.

Порівняльний приклад 3

Попередню суміш з:

73,1g СУ 1 (техн. 95,7%)

8g Tamol® NH

17,9g Ufoxane® 3A

перемішують і подрібнюють у швидкісному роторному млині.

Далі змішують:

7,1g попередньої суміші

5g Tamol® NH

58,9g сульфату амонію

1g емульсії-антиспіювача SRE

3g Siperaat® 22

25g Pluronic® PE 6800

в домашньому міксері марки Мулінетт з 21мл води. Отриману масу екструдують за допомогою екструдера KAR 75, фірми Fitzpatrick Europe. Отриманий гранулят сушать у сушильній шафі.

Приклад 1

Попередню суміш, що складається з:

225g дистильованої води

13g сполуки СУ 1 (техн. 95,7%)

13g Tamol® NH

26g Ufoxane® 3A

2,1g емульсії-антиспіювача SRE

37,5g Extrasil®

62,5g Wettol® LF 700

перемішують і подрібнюють у млині тонкого помелу. Після цього отриману суспензію застосовують як суміш для розприскування.

До лабораторного апарата для грануляції в псевдозрідженому прошарку марки Combi Coata®, (фірми Niro Aegomatic) подають 100г порошкоподібного сульфату амонію. Над псевдозрідженим прошарком знаходиться подвійне сопло. Завантажений продукт завихрюється в повітрі при температурі 120°C. Тиск розприскування установлюють на 200кПа, суміш для розприскування впорскують у псевдозріджений прошарок і випаровують воду. Отриманий гранулят відсівають для відділення тонких часток над ситом з розміром отворів 0,2мм.

Нижченаведена таблиця пояснює компоненти, що використовуються в прикладах:

Таблиця 2

Назва	хім. позначення	джерело придбання
Tamol® NH	конденсат формальдегіду нафталінсульфокислоти	BASF AG
Ufoxane® 3A	Na-лігнінсульфонат	Borregaard
Extrasil®	високодисперсний силікат кальцію	Degussa
Sipernat® 22	високодисперсна кремінна кислота	Degussa
Антиспіювач SRE	кремнісorganічна емульсія	Wacker-Chemie
Lutensol® ON60	етоксилат жирних спиртів (6EO)	BASF AG
Lutensol® ON 80	етоксилат жирних спиртів (8EO)	BASF AG
Aerosol® OT-B	діокілсульфосуцинат	American Cyanamid
Morwet® EFW	суміш диспергаторів	Witco Corp.
Pluronic® PE 6800	ЕО/РО-блокполімери	BASF AG
Plurafac® LF 700	алкілований ЕО/РО-блокполімер	BASF AG
СУ-1	сполука 47 з таблиці 1	
Клефоксидим	2-{1-[2-(4-хлорфенокси)-пропілоксіаміно]-бутил}-5-	

	тетрагідротіопіран-3-іл-циклогексан-1,3-діон	
Цинідон-етил	етил-(Z)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4,5,6,7-тетрагідро-1,3-діоксоізоіндолдіон-2-іл)-феніл]акрилат	

Методи випробувань

Вміст активної речовини СУ в препараті відповідно до вищенаведених прикладів визначається кількісною високоефективною рідинною хроматографією HPLC і приводиться в таблиці 3 у відсотках.

Випробування на стабільність при зберіганні:

Для проведення випробування на стабільність при зберіганні, проби відповідного препарату, згідно з прикладами 1 - 4 і порівняльним прикладам 1 - 3, зберігали на протязі певного часу (14дн. або 30дн.) у щільно закритих ємностях при зазначеній температурі (54°C, відповідно 50°C). Після цього проби контролювали і порівнювали з тим значенням, яке мали на початку зберігання (нульове значення). Вміст активної речовини вказує на відносну частку сполуки СУ по відношенню до нульового значення (у відсотках). Випробування на стабільність при зберіганні проводили аналогічно методу CIPAC MT 46. При цьому тривалу стабільність продукту при зберіганні оцінювали шляхом зберігання на протязі короткого часу при підвищеній температурі.

Таблиця 3 демонструє результати визначення стабільності при зберіганні отриманих твердих сумішей з прикладів 1 - 4 і з порівняльних прикладів 1 - 3.

Таблиця 3

№ прикл.	Допоміжний засіб	Вміст активної речовини в ваг. %	Віднос. вміст активної речовини СУ через 14 днів при 54°C
VI	Lutensol® ON 80	3,2	16
V2	Lutensol ON 60®	3,2	14
V3	Pluronic® PE 6800	3,7	3
1	Plurafac® LF 700	5,5	83

Результати демонструють переваги твердих сумішей згідно з винаходом.