



HU000230054B1

(19) **HU**(11) Lajstromszám: **230 054**(13) **B1****MAGYARORSZÁG**  
Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala

## SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 03 00822**(51) Int. Cl.: **A01N 47/36** (2006.01)(22) A bejelentés napja: **2001. 08. 30.**

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

**PCT/EP 01/10001**(40) A közzététel napja: **2005. 11. 28.**(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2015. 06. 29.**

(87) A nemzetközi közzétételi szám:

**WO 0217718**

(30) Elsőbbségi adatok: <b>100 43 122.4</b> <b>2000. 08. 31.</b> <b>DE</b>	(73) Jogosult(ak): <b>BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE)</b>
(72) Feltaláló(k): <b>Jäger, Karl-Friedrich, Limburgerhof (DE)</b> <b>Zagar, Cyrill, Mannheim (DE)</b>	(74) Képviselő: <b>SBGK Szabadalmi Ügyvivői Iroda, Budapest</b>

(54) **Eljárás szilárd herbicid formulációk előállítására**

(57) Kivonat

### Eljárás

- egy, a szulfonil-karbamidok csoportjába tartozó herbicidet vagy annak mezőgazdaságilag hasznosítható sóját,
- adott esetben egy vagy több további herbicidet,
- adott esetben egy stabilizátort (safener-t),
- egy vagy több formulázási segédanyagot tartalmazó szilárd herbicid formuláció előállítására, azzal jellemezve, hogy az a) szulfonil-karbamidot adott esetben egy vagy több további b) herbiciddel és adott esetben egy c) stabilizátorral (safener-rel) és egy vagy több d) formulázási segédanyaggal együtt vízben szuszpendálják, majd az így kapott szuszpenzió pH-ját valamilyen sav vagy bázis hozzáadásával 6,5-8-ra állítják, végül a szuszpenziót szárítással szilárd formulációvá alakítják.

### Eljárás szilárd herbicid formulációk előállítására

A találmány tárgya eljárás adott esetben további herbicideket és adott esetben stabilizátorokat ("safener"-eket), valamint formulázási segédanyagokat tartalmazó szulfonil-karbamid alapú szilárd herbicid formulációk előállítására.

Herbicid hatású szulfonil-karbamidok a technika állásából, így például az alábbi szabadalmi iratokból és közleményekből ismert vegyületek: EP-388 873, EP-559 814, EP-291 851 és DE-40 07 683 és Conference Proceedings „Fluorine in Agriculture”, 1995. január 9-11., Manchester, „New Fluoro Intermediates for Herbicidal Sulfonylureas” fejezet.

Az (Ia) általános képletű Tritosulfuron – a találmány szerinti szilárd formuláció szempontjából egy különösen előnyös szulfonil-karbamid – szintén ebbe az általános vegyületosztályba tartozik.

A szulfonil-karbamid alapú formulációk például az EP-A 0859 548 és EP-A 0955 809 számú szabadalmi iratokból ismert formulációk.

Az irodalomból ismert, hogy a szulfonil-karbamidokat tartalmazó formulációk esetében a hatóanyagok stabilitása problémát jelent, mivel kedvezőtlen körülmények között azok idővel elbomolhatnak, ennek következtében a kívánt herbicid hatás tovább nem biztosított. A hatóanyagok bomlásra való hajlama az engedélyezési követelmények szempontjából is problémákat okozhat, mert az engedélyezés a formulációkban levő PS-hatóanyagok stabilitására vonatkozólag bizonyos minimális követelményekhez van kötve.

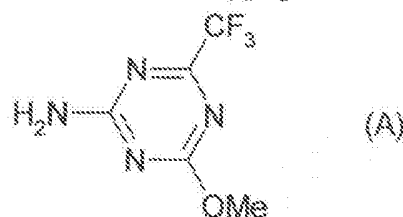
A JP-A 62/084004 számú szabadalmi irat szerint szulfonil-

-karbamidot tartalmazó formulációk kalcium-karbonát és nátrium-tripolifoszfát adagolásával stabilizálhatók.

A JP-A 63/023806 számú szabadalmi irat szerint speciális hordozóanyagok és növényi olajok alkalmazásával oldható meg a stabilitás problémája szilárd, szulfonil-karbamidot tartalmazó formulációk előállításánál. A JP-A 08/104603 számú szabadalmi irat epoxidált természetes olajok használatakor hasonló hatást ír le. Mindkét említett szabadalmi bejelentés közös jellemzője a növényi olajok a szilárd formulációba való inkorporációja annak érdekében, hogy a megnövelt stabilitás mellett az adjuvánsként ható anyagok hatásnövelő hatásait is kihasználjuk.

Hasonló hatást érünk el akkor is, ha növényi olajokat folyékony formulációkba (általában szuszpenziós-koncentrátumok) dolgozunk be [vesd össze az EP-A 313317 és az EP-A 554015 számú szabadalmi iratokkal].

Az (Ia) általános képletű Tritosulfuron bomlási tendenciáját például azáltal ismerhetjük fel, hogy a hatóanyag-tartalom csökken vagy valamilyen bomlástermék, így például az



képletű 2-amino-4-metoxi-6-(trifluor-metil)-triazin (AMTT) tartalma nő.

Az EP-A 0124 295 számú szabadalmi irat szerint bizonyos szulfonil-karbamidok stabil vizes formulációit úgy kaphatjuk meg, hogy a hatóanyagok vizes szuszpenziójához megfelelő karbon-savak vagy szervesetlen savak mezőgazdaságilag hasznosítható sóit

- ezen sók pH-ja 6 és 10 közé esik - adagoljuk. Az EP-A 0124 295 számú szabadalmi iratban kizárólag vizes összetételeket írnak le.

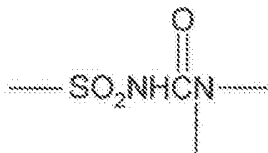
A találmány feladata hatóanyagként szulfonil-karbamidokat tartalmazó szilárd formulációk előállítására olyan eljárás kidolgozása volt, amelynél az előállított formuláció nagyobb tárolási stabilitással rendelkezik, mint a technika állásából ezigdig ismert szilárd formulációk.

Ezt a feladatot a szilárd herbicid formuláció - a formuláció

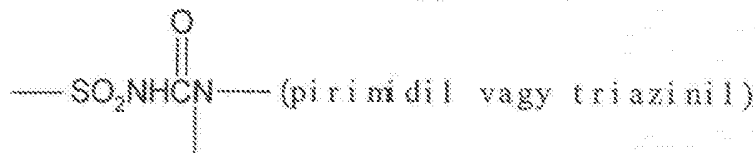
- a) egy, a szulfonil-karbamidok csoportjába tartozó herbicidet vagy annak mezőgazdaságilag hasznosítható sóját,
- b) adott esetben egy vagy több további herbicidet,
- c) adott esetben egy stabilizátort,
- d) egy vagy több formulázási segédanyagot

tartalmaz - előállítására olyan eljárással oldottunk meg, amelynél az a) szulfonil-karbamidot adott esetben egy vagy több további b) herbiciddel és adott esetben egy c) stabilizátorral és egy vagy több d) formulázási segédanyaggal együtt vízben szuszpendáljuk, az így kapott szuszpenzió pH-ját valamilyen sav vagy bázis hozzáadásával 6,5-8-ra állítjuk, végül a szuszpenziót szárítással szilárd formulációvá alakítjuk.

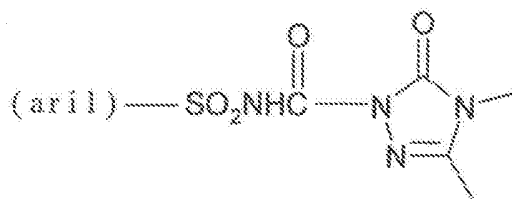
Szulfonil-karbamidként [a) vegyület] általában a



szerkezeti egységgel rendelkező vegyületek, elsősorban a

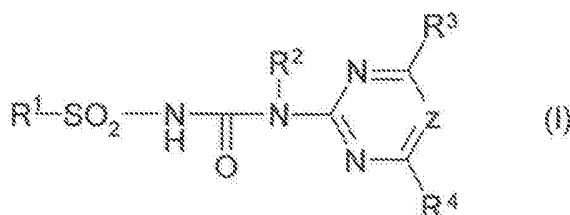


vagy a



szerkezeti egységgel rendelkező vegyületek jöhetnek szóba.

Eldőnyös szulfonil-karbamidok az



általános képletű - a képletben

$\text{R}^1$  jelentése N-(1-4 szénatomos alkil)-N-(1-4 szénatomos alkil-szulfonil)-amino-csoport vagy az alábbi csoportból kiválasztott aromás vagy heteroaromás gyűrűs csoport: fenil-, benzil-, 1H-pirazol-5-il-, 2-piridil-, 3-tienil- és imidazo[1,2-a]-3-piridil-csoport, ahol az aromás csoport adott esetben egy-három, az alábbi csoportból választott szubsztituenst hordozhat: halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, (1-4 szénatomos alkozi)-(1-4 szénatomos alkil)-, karboxil-, (1-4 szénatomos alkozi)-karbonil-, 3-oxetanil-oxi-karbonil-, amino-karbonil-, (1-4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-, di(1-4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-, (1-4 szénatomos alkil)-szulfonil-, formil-amino-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-(1-4 szénatomos alkil)-, 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-amino-, (1-4 szénatomos alkil-

szulfonil-amino)-(1-4 szénatomos alkil)-csoport,

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R<sup>3</sup> és R<sup>4</sup> jelentése egymástól független halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkozi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, amino-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, az alkilrészben 1-4 szénatomos dialkil-amino-csoport,

Z jelentése nitrogénatom, CH-csoport --

vegyületek és azok mezőgazdaságilag hasznosítható sói.

Különösen előnyös (I) általános képletű szulfonil-karbamidok az alábbi vegyületek:

ACC 322140;

Amidosulfuron;

Azimsulfuron (N-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-karbonil]-1-metil-4-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)-1H-pirazol-5-szulfonamid];

Bensulfuron-methyl (metil-2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-karbonil]-amino]-szulfonil]-metil]-benzoát);

Chlorimuron-ethyl (etil-2-[[[[[4-klór-6-metoxi-2-pirimidinil]-amino]-karbonil]-amino]-szulfonil]-benzoát);

Chlorsulfuron (2-klór-N-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino]-karbonil]-benzolszulfonamid];

Chlorsulfoxim;

Cinosulfuron;

Cyclosulfamuron;

Ethametsulfuron-methyl ( metil-2-[[[[[4-etoxi-6-(metil-amino)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-karbonil]-amino]-szulfonil]-benzoát );

Ethoxysulfuron;

Flazasulfuron;

Flupyralsulfuron ( metil-2-([[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-  
-karbonil)-amino]-szulfonil)-6-(trifluor-metil)-3-piridin-karboxilát );

Halosulfuron-methyl;

Imazosulfuron;

Metsulfuron-methyl ( metil-2-([b[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-  
-il)-amino]-karbonil)-amino]-szulfonil)-benzoát );

Nicosulfuron ( 2-([[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-karbonil]-  
-amino]-szulfonil)-N,N-dimetil-3-piridin-karboxamid );

Oxasulfuron;

Primisulfuron ( metil-2-([[(4,6-bisz(difluor-metoxi)-2-pirimidinil]-  
-amino)-karbonil]-amino]-szulfonil)-benzoát );

Prosulfuron;

Pyrazosulfuron-ethyl ( etil-5-([[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-  
-karbonil)-amino]-szulfonil)-1-metil-1H-pirazol-4-karboxilát );

Rimsulfuron ( N-([[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-karbonil]-  
-3-(etil-szulfonil)-2-piridin-szulfonamid );

Sulfosulfuron;

Sulfometuron-methyl ( metil-2-([[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)-  
-amino]-karbonil]-amino]-szulfonil)-benzoát );

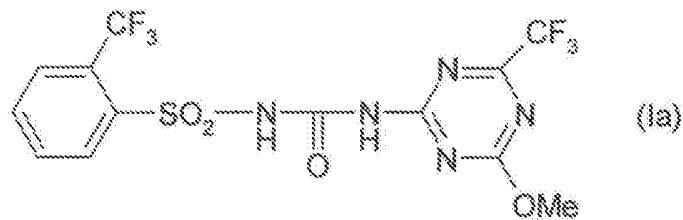
Thifensulfuron-methyl ( metil-3-([[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-  
-2-il)-amino]-karbonil]-amino]-szulfonil)-2-tiofénkarboxilát );

Triasulfuron ( 2-(2-klór-etoxi)-N-([[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-  
-2-il)-amino]-karbonil)-benzolszulfonamid );

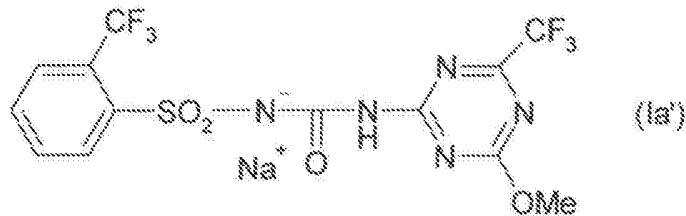
Tribenuron-methyl ( metil-2-([([N-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-  
-il)-N-metil-amino]-karbonil)-amino]-szulfonil)-benzoát );

Triflusulfuron-methyl ( metil-2-([[(4-(dimetil-amino)-6-(2,2,2-

-trifluor-etoxi)-1,3,5-triazin-2-il]-amino)-karbonil]-amino)-szulfonil]-3-metil-benzoát) és az



képletű Tritosulfuron ( N-[[[4-metoxi-6-(trifluor-metil)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-karbonil]-2-(trifluor-metil)-benzolszulfonamid ) és az



képletű Tritosulfuron nátriumsója ( N-[[[4-metoxi-6-(trifluor-metil)-1,3,5-triazin-2-il]-amino)-karbonil]-2-(trifluor-metil)-benzolszulfonamid-mononátrium-só ).

Különösen előnyös a Tritosulfuron és a Tritosulfuron nátrium-sója.

Az a) szulfonil-karbamidok vagy azok mezőgazdaságilag hasznosítható sóinak tartalma a szilárd formuláció tömegére vonatkoztatva általában 0,5-85 tömeg%, előnyösen 25-75 tömeg%.

A találmány szerinti eljárásban adott esetben az a) szulfonil-karbamidokon kívül egy vagy több b) herbicidet is alkalmazhatunk. Alkalmas b) herbicidek például a Cinidon-ethyl, Florasulan, Flucarbazon, Procarbazon, Bentazon, Dicamba, MCPA, Mecoprop-P, Clefoxidim, Cycloxidim és a felsorolt herbicidek mezőgazdaságilag hasznosítható sói.

Különösen előnyös a Cinidon-ethyl, Flucarbazon, Procarbazon,



és a Dicamba.

A b) herbicidek alkalmazása nem feltétlenül szükséges. Amennyiben b) herbicideket vagy azok mezőgazdaságilag hasznosítható sóit alkalmazzuk, akkor ezek mennyisége a szilárd formuláció tömegére vonatkoztatva 0,5-75 tömeg%.

A találmány szerinti eljárásban adott esetben egy c) stabilizátort is alkalmazhatunk. Alkalmas c) stabilizátorok például a Cloquintocat, Cloquintocat-methyl, Dicyclonon, Furilazol, Fenchlorazol, Fenchlorazol-ethyl, Mefenpyr, Mefenpyr-diethyl, Isoxadifen, Isoxadifen-ethyl és felsorolt herbicidek mezőgazdaságilag hasznosítható sói.

Különösen előnyös stabilizátorok a Dicyclonon, Isoxadifen és Isoxadifen-ethyl.

A c) stabilizátorok alkalmazása nem feltétlenül szükséges. Amennyiben c) stabilizátorokat vagy azok mezőgazdaságilag hasznosítható sóit alkalmazzuk, akkor ezek mennyisége a szilárd formuláció tömegére vonatkoztatva 0,5-50 tömeg%.

Az előzőekben felsorolt a), b) és c) komponenseken kívül a találmány szerinti eljárásban formulázási segédanyagokat is alkalmazunk. Ezen segédanyagok alkalmazott mennyisége 15-99,5 tömeg%.

Felületaktív anyagként az aromás szulfonsavak, így például lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-natalin-szulfonsav, valamint zsírsavak alkálifémekkel, alkáliföldfémekkel és ammóniával képzett sói, alkil-poliglikozidok, szulfonált naftalin és származékainak formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, naftalin, illetve naftalin-szulfonsavak fenollal és formaldehiddel

képzett kondenzációs termékei, fenol- vagy fenolszulfonsav formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, fenol formaldehiddel és nátrium-szulfittal képzett kondenzációs termékei, polioxietilén-oktil-fenol-éter, etoxilált izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol, tributil-fenil-poliglikol-éter, alkil-aril-poliéter-alkoholok, izotridecyl-alkohol, zsíralkohol-etilén-oxid-kondenzátumok, etoxilezett ricínusolaj, polioxietilén-alkil-éter, etoxilezett triaril-fenolok, foszfátolt triaril-fenol-etoxilátok sói, polioxipropilén-alkiléter, laurilalkohol-poliglikoléter-acetát, szorbit-észter, ligninszulfid-lúgok vagy metil-cellulóz vagy a felsorolt vegyületek keverékei jöhetnek szóba.

Felületaktív anyagok alkalmazása esetén azok mennyisége a szilárd formuláció össztömegére vonatkoztatva általában 0,5-50 tömeg%.

Hordozóanyagként használhatunk például ásványi földeket, így kovasavakat, szilikagéleket, szilikátokat, talkumot, kaolint, Attaclay-t, mészkövet, krétát, lösz, agyagot, dolomitot, diatomaföldet, kalcium-szulfátot, magnézium-szulfátot, magnézium-oxidot, őrölt műanyagokat, műtrágyákat, így ammónium-szulfátot, ammónium-foszfátot, ammónium-nitrátot, tiokarbamidot és karbamidot, növényi termékeket, így gabonalisztet, fakéreg-, fa- és dióhéjlisztet, cellulózport, Attapulgit-okat, montmorillonitokat, csillámot, Vermiculit-okat, szintetikus kovasavakat és szintetikus kalcium-szilikátokat vagy a felsorolt hordozóanyagok keverékeit.

Továbbá használhatjuk az általában szokásos mennyiségekben az

alábbi adalékanyagokat:

kötőanyagokat, így polivinil-pirrolidont, polivinil-alkoholt, részlegesen hidrolizált polivinil-acetátot, karboxi-metil-cellulózt, keményítőt, vinil-pirrolidon/vinil-acetát-kopolimereket és polivinil-acetátot vagy azok keverékeit;

habtörőket, így szilikon-emulziókat, hosszú szénláncú alkoholo-  
kat, foszforsav-észtereket, acetilén-diolo-  
kat, zsírsavakat vagy  
fluororganikus vegyületeket, és

komplekképzőket, így az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA) sóit, a trinitrilo-triecetsav sóit vagy a polifoszforsavak sóit vagy azok keverékeit.

A találmány szerinti eljárás során az a) szulfonil-karbamidot adott esetben egy vagy több további b) herbiciddel és adott esetben egy c) stabilizátorral és egy vagy több d) formulázási segédanyaggal együtt vízben szuszpendáljuk, majd az így kapott szuszpenzió pH-ját egy megfelelő sav vagy bázis hozzáadásával 6,5 és 8 közötti értékre állítjuk, végül a szuszpenziót szárítva szilárd formulációt állítunk elő.

A szuszpenziót úgy állítjuk elő, hogy a komponenseket egy keverővel ellátott tartályban összekeverjük és egy gyöngymalomban órólunk.

A kapott szuszpenzió pH-ját egy megfelelő sav vagy bázis hozzáadásával 6,5 és 8 közötti értékre állítjuk. Előnyös, ha az elegy pH-ját 6,5 és 7 közötti értékre, különösen előnyösen 6,8 és 7,2 közötti értékre állítjuk be.

Savként szervetlen és szerves savakat, így például kénsavat, sósavat vagy *p*-toluolszulfonsavat alkalmazhatunk.

Alkalmas bázisok az alkálifém- és alkáliföldfém-hidroxidok, ammónia és aminok. Különösen előnyös a nátrium-hidroxid alkalmazása.

Az így előállított szuszpenzióból a szilárd formulációkat különböző eljárásokkal állíthatjuk elő:

Előnyös eljárások a szilárd formulációk előállítására a porlasztásos szárítás és a légáramos agglomerációs eljárás.

Különösen előnyös az örvénylő légáramban történő granulálás. Ilyenkor a szilárd formuláció mindenkori összetételétől függően a receptura szerinti összetételű vizes szuszpenziót a légáramos agglomerációs készülékben szétpermetezzük és agglomeráljuk.

Az örvénylő légáramban történő granulálás során a granulátum általában kielégítő módon meg is szárad. Előnyös azonban egy külön szárítási lépésben a granulátum utószárítása, ami ugyanabban a készülékben vagy egy külön szárítóban történhet. A granulálás/szárítás után a terméket lehűtjük és szitáljuk.

Alkalmas granuláló folyadékok a víz, szervetlen sók, nem ionos tenzidok, anionos tenzidok vizes oldatai, kötőanyagok, így polivinil-pirrolidon, polivinil-alkohol, karboxi-metil-cellulóz, keményítő, vinil-pirrolidon/vinil-acetát-kopolimerek, cukor, dextrin vagy polietilén-glikol oldatai.

A találmány szerinti eljárással előállított szilárd formulációkat por, granulátum, brikettek, tabletták vagy ehhez hasonló formulációk formájában állíthatjuk elő. A porok mellett különösen előnyösek a granulátumok. Porként vízben oldódó vagy vízben diszpergálható porok jöhetnek szóba. Granulátumként permetezési célokra vízben oldható vagy vízben diszpergálható granulátumokat alkalmazunk, míg közvetlen alkalmazásra úgynevezett szór-

ható granulátumok jöhetnek szóba. A granulátumok átlagos részecske-mérete általában a 200  $\mu\text{m}$  és 2 mm közötti tartományba esik.

Az előállított granulátum-formulációk hideg vízben jól oldható, illetve diszpergálható pormentes, könnyen folyó, nem össze-  
ragadó termékek.

Tulajdonságaikból adódóan a termékek nagy mennyiségben is könnyen tölthetők. Különböző csomagolóeszközöken, így műanyag-, papir-, laminátzsákokon vagy zacskókon kívül dobozokban vagy más gőngyölegben is szállíthatjuk azokat. A felhasználó előkészítési munkájának megkönnyítése végett a termékeket olyan vízben oldódó, közvetlenül a permetezőtartályba adagolható fóliazacskókba, így például polivinil-alkohol-fóliazacskókba is csomagolhatjuk, amelyek a tartályba kerülve önmaguktól feloldódnak. Ilyen vízben oldódó fóliák többek között polivinil-alkoholból vagy cellulóz-származékokból, így metil-cellulózból, metil-(hidroxi-propil)-cellulózból vagy karboxi-metil-cellulózból készülhetnek. A felhasználáshoz szükséges adagokba történő csomagolással elkerülhetővé válik az, hogy a felhasználó a termékkel érintkezze. Előnyös, ha a vízben oldódó zacskókat egy vízgőz számára áthatolhatatlan külső rétegbe, így polietilén-fóliába, polietilén-laminált papírba vagy alufóliába csomagoljuk.

A találmány szerinti eljárással előállított szilárd formulációk megfelelő tárolási stabilitással rendelkeznek. Egy, az engedélyezési hatóságok által előírt tárolási teszt 14 napon át 54 °C-on végzendő tárolást ír elő. A hatóanyag-tartalom csökkenését például a Tritosulfon esetében az AMTT bomlástermék tartalmának jól meghatározható növekedésével nyomon követhetjük.

A 1. táblázat a példákban használt komponenseket ismerteti.

1. táblázat

név	kémiai elnevezés	beszerzési forrás
Tamol®NH	naftalin-szulfonsav és formaldehid kondenzációs terméke	BASF AG
Ufoxane®3A	nátrium-ligninszulfonát	Borregaard
habzásgátló SRE®	szilikonolaj-emulzió	Wacker Chemie
Reax® 88 A	nátrium-ligninszulfonát	Westvaco

**Eljárási példák****1. példa**

1100 g desztillált vizet,  
 7,6 g SRE habzásgátlót,  
 212,5 g Reax® 88 A-t és  
 653 g technikai minőségű Tritosulfuront

összekevertünk, és egy golyós malomban őröltünk. Az így kapott szuszpenzió pH-ját 25%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal a megfelelő 5,1-es, 6-os, 7-es, 8-as és 9-es értékre állítottuk. A szuszpenziót ezt követően Petri-csészékbe öntöttük, és vákuum-száritó-szekrényben 70 °C szárítási hőmérsékleten szárítottuk. A szárított réteget spatula segítségével a Petri-csészéből kikapartuk, és egy 0,5 mm-es szitán átpréseltük. A finom részecskéket egy 0,1 mm-es szita segítségével elválasztottuk. A kapott termék hatóanyag-stabilitását vizsgáltuk.

**2. példa**

203,2 g technikai Tritosulfuront,  
 122,3 g technikai Flucarbazon-nátriumot,  
 4 g SRE habzásgátlót,  
 55,1 g Tamol® NH-t,

110,2 g Ufoxane@3A-t és  
650 g desztillált vizet

összekevertünk, és egy golyós malomban őröltünk. Az így kapott szuszpenzió pH-ját 25%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal a megfelelő 6,5 és 7,0 értékre állítottuk. A szuszpenziót ezt követően Petri-csészékbe öntöttük, és vákuumszáritó-szekrényben 70 °C szárítási hőmérsékleten szárítottuk. A szárított réteget spatula segítségével a Petri-csészékből kikapartuk, és egy 0,5 mm-es szitán átpréseltük. A finom részecskéket egy 0,1 mm-es szita segítségével elválasztottuk. A kapott termék hatóanyag-stabilitását vizsgáltuk.

### 3. példa

101,6 g Tritosulfuron-t,  
528,6 g Dicamba-t,  
6,4 g SRE habzágátló emulziót,  
102,7 g Reax 88A-t és  
637,9 g desztillált vizet

egy keverővel ellátott tartályban összekevertünk. A Reax 88A és víz elegyéhez Dicamba-t adagoltunk. 25%-os vizes nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával a Dicamba-t oldatba vittük. Az így kapott oldathoz ezt követően a többi komponenst adagoltunk, majd a keletkezett szuszpenziót egy golyós malomban őröltük.

Az így kapott szuszpenzió pH-ját 25%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal a megfelelő 6-os, 7-es, 8-as és 9-es értékre állítottuk. A szuszpenziót ezt követően Petri-csészékbe öntöttük, és vákuumszáritó-szekrényben 70 °C szárítási hőmérsékleten szárítottuk. A szárított réteget spatula segítségével a Petri-csészékből kikapartuk, és egy 0,5 mm-es szitán átpréseltük. A finom

részecskéket egy 0,2 mm-es szita segítségével elválasztottuk. A kapott termék hatóanyag-stabilitását vizsgáltuk.

#### Vizsgálati módszerek

A formulációk hatóanyagtartalmát és AMTT-tartalmát kvantitatív HPLC segítségével határoztuk meg. A tárolási stabilitásra vonatkozó vizsgálathoz az 1-3. példák szerinti formulációk mintáit 14 napon át jól elzárt üvegedényekben 54 °C-on tároltuk. Ezt követően a mintákat megvizsgáltuk. A kapott értékeket a tárolás kezdetén mért összehasonlítási értékkel (zérusérték) összehasonlítottuk. A hatóanyagtartalmat a zérusértékre vonatkoztatott relatív tartalomként %-ban adjuk meg. A tárolási kísérleteket a CIPAC MT 46 módszer szerint végeztük. A termékek hosszú távú stabilitását úgy becsültük meg, hogy a termékeket rövidebb időn keresztül magasabb hőmérsékleten tároltuk.

2. táblázat

1. példa szuszpenzió pH-ja	Előállítás		Tárolás 14 nap, 54 °C tömeg%	megjegyzés
	hatóanyagok	koncentráció [tömeg%]		
5,1	Tritosulfuron AMTT	74,2 0,03	99,3 (rel.) 0,249	
6	Tritosulfuron AMTT	72,3 0,03	99,9 (rel.) 0,250	
7	Tritosulfuron AMTT	71,7 0,033	100,8 (rel.) 0,178	
8	Tritosulfuron AMTT	67,5 0,026	100,5 (rel.) 0,056	nagyon viszkózus szuszpenzió
9	Tritosulfuron AMTT	72,4 0,035	97,7 (rel.) 0,234	nagyon viszkózus szuszpenzió



3. táblázat

3. példa	Előállítás		Tárolás	megjegyzés
szuszpenzió pH-ja	hatóanyagok	koncentráció [tömeg%]	14 nap, 54 °C tömeg%	
6,5	Tritosulfuron AMTT Flucarbazon- nátrium	40,5 0,025 24,1	98,8 (rel.) 0,164 98,8 (rel.)	
7,0	Tritosulfuron AMTT Flucarbazon- nátrium	41,1 0,019 24,3	100 (rel.) 0,065 99,5 (rel.)	

4. táblázat

4. példa	Előállítás		Tárolás	megjegyzés
szuszpenzió pH-ja	hatóanyagok	koncentráció [tömeg%]	14 nap, 54 °C tömeg%	
6	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,9 0,009 60,4	91,3 (rel.) 0,470 100 (rel.)	
7	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,9 0,007 58,7	99,7 (rel.) 0,011 100 (rel.)	
8	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,3 0,007 58,5	98,8 (rel.) 0,007 100 (rel.)	nagyon viszkózus szuszpenzió
9	Tritosulfuron AMTT Dicamba	10,4 0,006 58,0	102,6 (rel.) 0,007 101,9 (rel.)	nagyon viszkózus szuszpenzió

A 2-4. táblázatokból látható, hogy a találmány szerinti eljárással előállított szilárd formulációk abban az esetben rendelkeznek megfelelő tárolási stabilitással, amikor a szuszpenzió pH-ja 6-nál nagyobb értékű. 8 fölötti pH-értéken a szuszpenzió viszkozitása erősen megnő, ami a további feldolgozást megnehezíti.

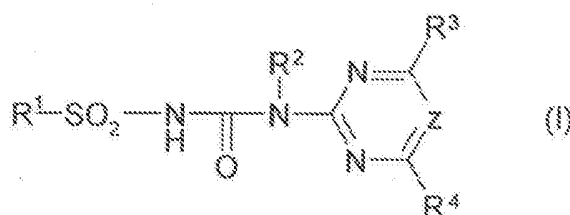
## Szabadalmi igénypontok

### 1. Eljárás

- a) egy, a szulfonil-karbamidok csoportjába tartozó herbicidet vagy annak mezőgazdaságilag hasznosítható sóját,
- b) adott esetben egy vagy több további herbicidet,
- c) adott esetben egy stabilizátort (safener-t),
- d) egy vagy több formulázási segédanyagot

tartalmazó szilárd herbicid formuláció előállítására, azzal jellemezve, hogy az a) szulfonil-karbamidot adott esetben egy vagy több további b) herbiciddel és adott esetben egy c) stabilizátorral (safener-rel) és egy vagy több d) formulázási segédanyaggal együtt vízben szuszpendáljuk, majd az így kapott szuszpenzió pH-ját valamilyen sav vagy bázis hozzáadásával 6,5-8-ra állítjuk, végül a szuszpenziót szárítással szilárd formulációvá alakítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a) herbicidként az



általános képletű - a képletben

$R^1$  jelentése N-(1-4 szénatomos alkil)-N-(1-4 szénatomos alkil-szulfonil)-amino-csoport vagy az alábbi csoportból kiválasztott aromás vagy heteroaromás gyűrűs csoport: fenil-, benzil-, 1H-pirazol-5-yl-, 2-piridil-, 3-tienil- és

imidazo[1,2-a]-3-piridinil-csoport, ahol az aromás csoport adott esetben egy-három, az alábbi csoportból választott szubsztituenst hordozhat: halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, (1-4 szénatomos alkoxi)-(1-4 szénatomos alkil)-, karboxil-, (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, 3-oxetanil-oxi-karbonil-, amino-karbonil-, (1-4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-, di(1-4 szénatomos alkil)-amino-karbonil-, (1-4 szénatomos alkil)-szulfonil-, formil-amino-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil-amino-(1-4 szénatomos alkil)-, 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-amino-, (1-4 szénatomos alkil-szulfonil-amino)-(1-4 szénatomos alkil)-csoport,

$R^2$  jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

$R^3$  és  $R^4$  jelentése egymástól független halogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, amino-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, az alkilrészben 1-4 szénatomos dialkil-amino-csoport,

Z jelentése nitrogénatom, =CH- csoport -

szulfonil-karbamidokat vagy azok mezőgazdaságilag hasznosítható sóit alkalmazzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a) herbicidként egy, az alábbi csoportból választott szulfonil-karbamidot alkalmazunk: Tritosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Halosulfuron-methyl, Ethametsulfuron-methyl, Flzasulfuron, Imazo-

sulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Prosulfuron, Ethoxysulfuron, Azimsulfuron, Oxa-sulfuron, Sulfosulfuron, Iodosulfuron, Foramsulfuron, Trifloxy-sulfuron, Amidosulfuron, Mesosulfuron, Flupyrsulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl és a felsorolt herbicidek mezőgazdaságilag hasznosítható sói.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a) herbicidként Tritosulfuron-t vagy valamelyik mezőgazdaságilag hasznosítható sóját alkalmazzuk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy b) herbicidként egy, az alábbi csoportból választott herbicidet alkalmazzunk: Cinidon-ethyl, Florasulam, Flucarbazon, Procarbazon, Bentazon, Dicamba, MCPA, Mecoprop-P, Clefoxidim, Cycloxadim és a felsorolt herbicidek mezőgazdasági-lag hasznosítható sói.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy c) stabilizátorként (safener-ként) egy, az alábbi csoportból választott vegyületet alkalmazzunk: Cloquintocat, Cloquintocat-methyl, Dicyclonon, Furilazol, Fenchlorazol, Fenchlorazol-methyl, Mefenpyr, Mefenpyr-diethyl, Isoxadifen, Isoxadifen-ethyl és azok mezőgazdaságilag hasznosít-ható sói.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy d) formulázási segédanyagként egy szilárd hor-dozóanyagot alkalmazzunk.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy d) formulázási segédanyagként egy felületaktív anyagot alkalmazunk.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

0,5-85 tömeg% a) szulfonil-karbamidot,

0-75 tömeg% b) herbicidet,

0-50 tömeg% c) stabilizártort (safener-t),

15-99,5 tömeg% d) formulázási segédanyag(ka)t alkalmazunk.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szuszpenzió pH-ját 6,5-7,5 értékre állítjuk.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szuszpenzió pH-ját 6,8-7,2 értékre állítjuk.

12. Az 1. igénypont szerinti szilárd herbicid formuláció alkalmazása káros növények elleni védekezésére.

A meghatalmazott:

Ellicza László  
szabadalmaztató  
az S.B.G. & K. Szabadalmaztató Iroda  
H-1062 Budapest, Királyi út 113.  
Telefon: 461-1111, 461-1777