

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá, Colombia, S.A.

Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869

Fax: (571) 6161889

2305/P

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

E.

S.

D.

Radicacion: 00009716 00000001

Folios: 90

Fecha (AMD): 2000-04-18 15:54:28

Tramite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Re: Expediente No. 00009716

Solicitud de patente a nombre de
NOVARTIS AG.

Yo, JIMENA ESCOBAR URIBE, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 A No. 94-76, of. 305-306, obrando como apoderada de la sociedad NOVARTIS AG, domiciliada en Basilea - Suiza, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al auto No. 0398 de 09 de marzo de 2000, relacionado con el concepto técnico 358 de 3 de Marzo de 2000, me permito manifestar lo siguiente:

1. El título de la presente invención quedará del siguiente tenor para todos los efectos:

"SALES DE PIRIDILSULFONILUREA HERBICIDAMENTE ACTIVAS, METODOS PARA SU APLICACIÓN Y COMPOSICIONES QUE LAS COMPRENDEN".

2. Acompaño nuevo capítulo reivindicatorio en el cual se reflejan las correcciones hechas al mismo.

En relación con la objeción realizada por el examinador en cuanto a aclarar los significados de "r" y "s" y de "L" en la fórmula estructural (I), me permito manifestar que es universalmente aceptado que en los casos en donde 1 molécula de un ligando (L) o cristal de agua es asociada con, por ejemplo, 2 moléculas de una sal, los índices para L o el cristal de agua en la correspondiente fórmula química son 0.5 (esto es, diferente de un número entero) y así se cumple con la estequiometría del total de la molécula. Similarmente, 3 ó 5 moléculas de L o cristal de agua asociadas con 2 moléculas de una sal llevan a los índices 1.5 y 2.5, respectivamente. Así pues, como el uso de números fraccionarios es una rutina en la elaboración de una fórmula química, mi mandante considera que no es necesario la reformulación de las definiciones de "r" y "s" utilizadas en la fórmula estructural (I) de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones de la presente invención.

En relación con la objeción presentada a la reivindicación 6 en cuanto a que un compuesto químico no se caracteriza por un patrón de rayos X, mi mandante desea resaltar que el patrón de rayos X es evidentemente una forma diferente de caracterización de la estructura de un compuesto

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá, Colombia, S.A.

Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869

Fax: (571) 6161889

químico. Por lo anterior, no se hace necesario modificar dicha reivindicación.

En relación con objeción presentada a la reivindicación No. 7, mi mandante quiere señalar que ésta contiene claramente una reivindicación de productos por proceso (product-by- process claim) aceptada por todas las legislaciones del mundo, y, en nuestro caso particular, por el inciso 3 del artículo 51 de la Decisión 344. Por lo anterior, no se hace necesario modificar dicha reivindicación.

Finalmente, la reivindicación 8 contiene características de un proceso lo cual hace una típica reivindicación de proceso. Por lo mismo, su encabezado y redacción son correctos y no deben modificarse.

Adicionalmente, la modificación A se encuentra claramente definida y explicada en la memoria descriptiva en la pagina 34, ejemplo P6.

3. Anexo al presente memorial copia de la página 5 de la memoria descriptiva en la cual se realizan algunas modificaciones.
4. Anexo al presente memorial copia de la pagina 11 de la memoria descriptiva, en donde por un error involuntario de traducción se coloco el término "b7". Ruego a ese despacho hacer caso omiso del mismo.
5. En relación con algunas unidades de medida de presión que aparecen en el texto de la invención se hacen las siguientes conversiones:
 - En las páginas 8, 9, 12 a 15 donde dice 0.01 y 0.1 bar *debe leerse* 0.01×10^5 Pa y 0.1×10^5 Pa;
 - En las páginas 12, 13 y 15 donde dice 0.02 y 0.06 bar *debe leerse* 0.02×10^5 Pa y 0.06×10^5 Pa;
 - En las páginas 26, 29 y 32 donde dice 0.04 bar *debe leerse* 0.04×10^5 Pa;
 - En las reivindicaciones 7 y 8 donde dice 0.01 y 0.1 bar *debe leerse* 0.01×10^5 Pa y 0.1×10^5 Pa;
6. Acompaño nuevo extracto para publicación, así como las tarjetas de archivo temático y de propietarios debidamente diligenciadas.
7. Anexo al presente memorial artes finales de la fórmula estructural en tamaño 12 x 12 cm (por duplicado) y una de 6 x 6 cm
8. Anexo al presente memorial la copia certificada de la solicitud de patente No. 369/99 presentada en Suiza, el día 01 de Marzo de 1999, sobre las cuales se reivindicó prioridad para el presente caso, con la traducción de las partes pertinentes

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho. De no ser así me acojo al plazo de prórroga establecido en el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión de Acuerdo de Cartagena y atentamente solicito que se me indique cuales son los requisitos faltantes. En

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

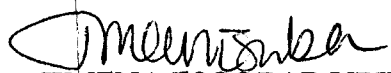
Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá, Colombia, S.A.

Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869

Fax: (571) 6161889

caso de que la anterior respuesta no se adecue técnica o jurídicamente al requerimiento, solicito atentamente que ese despacho proceda de conformidad con lo indicado en la Circular Interna No. 001 del 13 de febrero de 1997 expedida por la Delegatura para la Propiedad Industrial de la Superintendencia de Industria y Comercio y que de conformidad con lo indicado en los artículos 3º, inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,



JIMENA ESCOBAR URIBE

C.C.39.779.452 de usaquén

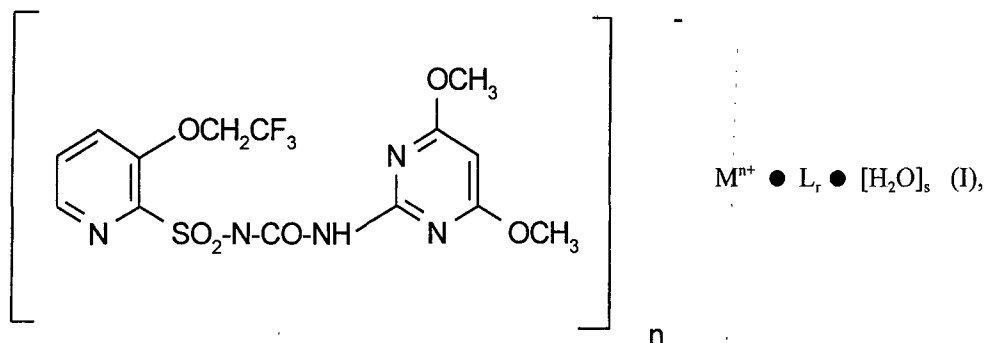
T.P. 68228

Cód. 5376

61/83

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I:



en donde:

M es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo;

10 n es 1 ó 2;

r y s , independientemente uno del otro, son 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2-1/2 ó 3; y

L es acetato de etilo, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, formamida dimetílica, acetamida dimetílica, N-metil-2-
 15 pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietiléter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metiléter de butilo terciario, clorobenceno, tolueno, o xileno, con la condición de r sea diferente de 1-1/2 si L es dioxano o tetrahidrofurano y s es 0.

20 2. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde M es sodio, potasio, magnesio, o calcio.

62A

3. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde L es dioxano o tetrahydrofurano

4. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 en donde **n** es 1, y M es sodio.

5 5. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 0.

6. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionados a partir de:

10 - La modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$:
10.0/promedio; 9.2/fuerte; 8.6/muy débil; 8.1/débil;
7.2/fuerte; 6.9/fuerte; 6.4/promedio; 5.82/fuerte; 5.75/fuerte;
15 5.64/muy fuerte; 5.53/muy débil; 5.13/promedio; 4.97/muy fuerte; 4.65/promedio; 4.30/muy fuerte; 4.22/débil; 4.15/muy débil; 4.02/débil; 3.94/promedio; 3.79/promedio; 3.73/débil; 3.68/promedio; 3.61/débil; 3.58/débil; 3.52/muy fuerte; 3.42/muy débil; 3.37/débil; 3.31/muy débil; 3.27/muy débil;
20 3.23/débil; 3.18/promedio; 3.08/muy débil; 3.03/muy débil; 2.95/muy débil; 2.87/fuerte; 2.82/muy débil; 2.79/muy débil; 2.73/muy débil; 2.68/muy débil; 2.65/muy débil; 2.63/muy débil; 2.60/débil; 2.57/débil;

- la modificación J del compuesto de la fórmula I,
25 en donde M es sodio, **n** es 1, L es dioxano o tetrahydrofurano, **r**

63/88

es $\frac{1}{2}$, y **s** es 0, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 15.7/débil; 10.2/muy fuerte; 8.2/débil; 7.8/débil; 7.3/débil; 6.7/débil; 6.5/muy débil; 6.2/promedio; 5.64/muy débil; 5.53/débil; 5.42/débil; 5.09/débil; 5 4.96/promedio; 4.86/muy débil; 4.60/promedio; 4.37/promedio; 4.24/débil; 4.11/muy fuerte; 3.95/muy débil; 3.90/débil; 3.81/muy débil; 3.71/promedio; 3.62/débil; 3.62/muy débil; 3.52/muy débil; 3.43/fuerte; 3.37/débil; 3.32/muy débil; 3.27/débil; 2.94/muy débil; 2.82/promedio;

10 - la modificación K del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 0, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 13.4/débil; 10.1/muy débil; 9.3/muy fuerte; 7.8/débil; 6.9/muy débil; 6.7/muy débil; 5.63/muy débil; 5.35/promedio; 15 4.66/débil; 4.44/muy débil; 4.35/débil; 4.12/fuerte; 3.94/fuerte; 3.87/muy débil; 3.76/débil; 3.61/promedio; 3.49/muy débil; 3.40/muy débil;

- la modificación C del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1, caracterizada 20 por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 13.1/promedio; 11.0/muy fuerte; 8.8/débil; 7.7/muy fuerte; 7.2/muy fuerte; 7.0/débil; 6.4/débil; 6.2/fuerte; 5.96/débil; 5.90/débil; 5.64/fuerte; 5.47/débil; 5.34/promedio; 5.19/débil; 4.79/débil; 4.74/promedio; 4.64/muy débil; 4.55/fuerte; 25 4.47/débil; 4.35/fuerte; 4.26/promedio; 4.13/débil; 4.06/muy

64
66

débil; 3.92/muy fuerte; 3.87/débil; 3.79/muy fuerte;
3.67/débil; 3.61/promedio; 3.58/fuerte; 3.47/débil; 3.32/muy
débil; 3.24/promedio; 3.14/débil; 3.12/débil; 3.07/débil;
3.04/fuerte; 2.97/muy débil; 2.92/muy débil; 2.88/débil;
5 2.82/débil; 2.77/muy débil; 2.74/muy débil; 2.69/débil;
2.66/muy débil; y

- la modificación I del compuesto de la fórmula I,
en donde M es sodio, **n** es 1, L es dioxano o tetrahydrofurano, **r**
es 1, y **s** es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X
10 con d[Å]/intensidad: 1.6/débil; 9.8/muy débil; 8.0/muy fuerte;
7.6/promedio; 6.7/fuerte; 6.4/muy débil; 6.3/débil; 6.1/muy
débil; 5.80/promedio; 5.66/muy débil; 5.47/fuerte; 5.12/muy
débil; 5.08/muy débil; 4.84/débil; 4.76/débil; 4.47/fuerte;
4.40/débil; 4.21/promedio; 4.19/promedio; 4.15/muy débil;
15 4.00/muy débil; 3.93/muy débil; 3.84/promedio; 3.72/muy fuerte;
3.58/promedio; 3.52/promedio; 3.32/muy débil; 3.28/muy débil;
3.25/muy débil; 3.11/muy débil; 3.07/muy débil; 2.95/muy débil;
2.86/débil; 2.82/muy débil; 2.75/muy débil; 2.57/débil;
2.49/muy débil.

20 7. Un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la
reivindicación 1, en donde:

M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 0 (modificación K),
producido secando el compuesto de la fórmula I, en donde M es
sodio, **n** es 1, L es dioxano o tetrahydrofurano, **r** es $\frac{1}{2}$, y **s** es
25 0 (modificación J), a una temperatura de 35°C a 65°C al vacío,

65
87

o en donde:

M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1 (modificación C),
producido mediante cualquiera de:

el contacto de la forma esencialmente amorfa
5 (modificación A) con aire de una humedad relativa del 98 por
ciento, o mezclando la modificación K del compuesto de la
fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 0, con
agua, en una proporción del agua a la modificación K de 0.01:1
a 0.4:1, y separando y secando el producto obtenido a una
10 temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01×10^5 Pa a
 0.1×10^5 Pa;

o en donde:

M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1 (modificación B),
producido mediante la adición de agua al compuesto de la
15 fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, y **L**, **r**, y **s** se definen
como para la fórmula I, en una proporción del agua a este
compuesto de 0.05:1 a 20:1, luego filtrando y secando el
residuo de la filtración a una temperatura de 30°C a 90°C, y a
una presión de 0.01×10^5 Pa a 0.1×10^5 Pa.

20 8. Un método para la preparación de compuestos de
la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, mediante el
cual, con el objeto de producir la modificación J del compuesto
de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **L** es dioxano o
tetrahidrofurano, **r** es $\frac{1}{2}$, y **s** es 0, se agrega una solución del

628

5 al 35 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahidrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano exento de agua;

con el objeto de producir la modificación K del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 0, se agrega una solución del 5 al 35 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahidrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano exento de agua, luego se filtra, y el residuo de la filtración (modificación J) subsecuentemente se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01×10^5 Pa a 0.1×10^5 Pa;

con el objeto de producir la modificación C del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1, se expone ya sea la forma esencialmente amorfa (modificación A) a una atmósfera de humedad relativa del 98 por ciento, o bien la modificación K se mezcla con agua en una proporción del agua a la modificación K de 0.1:1 a 0.4:1, luego se filtra, y el residuo de la filtración subsecuentemente se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01×10^5 Pa a 0.1×10^5 Pa;

67
83

con el objeto de producir de la modificación I del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, L es dioxano o tetrahydrofurano, **r** es 1, y **s** es 1, se agrega una solución del 5 al 35 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-
5 pirimidin-2-isocianato en tetrahydrofurano exento de agua, a una temperatura de 0°C a 30°C, a una suspensión del 10 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahydrofurano exento de agua, y subsecuentemente se agregan de 1 a 20 equivalentes molares de
10 agua, basándose en la sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida; y

con el objeto de producir la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 1, y **s** es 1, se agrega agua al compuesto de la fórmula I, en donde
15 M es sodio, **n** es 1, y L, **r**, y **s** son como se definen en la fórmula I, en una proporción del agua a este compuesto de 0.5:1 a 20:1, luego tiene lugar la filtración, y el residuo de la filtración se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01×10^5 a 0.1×10^5 Pa.

20 9. Una composición herbicida e inhibidora del crecimiento de las plantas, la cual comprende de desde 0.1 a 99% en peso del compuesto de la fórmula I en un vehículo inerte.

68/0

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, la cual contiene el compuesto de la fórmula I junto con un co-herbicida en una cantidad de desde 0.1 a 99% en peso.

11. Un método para controlar el crecimiento
5 indeseable de plantas, el cual comprende tratar las plantas o el lugar de las mismas con una cantidad herbicidamente efectiva de un ingrediente activo de la fórmula I, o de una composición que contenga este ingrediente activo.

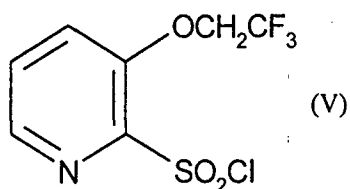
12. Un método para inhibir el crecimiento de las
10 plantas, el cual comprende tratar las plantas o el lugar de las mismas con una cantidad herbicidamente efectiva de un ingrediente activo de la fórmula I, o de una composición que contenga este ingrediente activo.

Los compuestos individuales particularmente preferidos que caen dentro del alcance de la fórmula I son los compuestos seleccionados a partir de:

- la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 10.0/promedio; 9.2/fuerte; 8.6/muy débil; 8.1/débil; 7.2/fuerte; 6.9/fuerte; 6.4/promedio; 5.82/fuerte; 5.75/fuerte; 5.64/muy fuerte; 5.53/muy débil; 5.13/promedio; 4.97/muy fuerte; 4.65/promedio; 4.30/muy fuerte; 4.22/débil; 4.15/muy débil; 4.02/débil; 3.94/promedio; 3.79/promedio; 3.73/débil; 3.68/promedio; 3.61/débil; 3.58/débil; 3.52/muy fuerte; 3.42/muy débil; 3.37/débil; 3.31/muy débil; 3.27/muy débil; 3.23/débil; 3.18/promedio; 3.08/muy débil; 3.03/muy débil; 2.95/muy débil; 2.87/fuerte; 2.82/muy débil; 2.79/muy débil; 2.73/muy débil; 2.68/muy débil; 2.65/muy débil; 2.63/muy débil; 2.60/débil; 2.57/débil;

- la modificación J del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, L es dioxano o tetrahydrofurano, **r** es $\frac{1}{2}$, y **s** es 0, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 15.7/débil; 10.2/muy fuerte; 8.2/débil; 7.8/débil; 7.3/débil; 6.7/débil; 6.5/muy débil; 6.2/promedio; 5.64/muy débil; 5.53/débil; 5.42/débil; 5.09/débil; 4.96/promedio; 4.86/muy débil; 4.60/promedio; 4.37/promedio; 4.24/débil; 4.11/muy fuerte; 3.95/muy débil; 3.90/débil;

25X



5 Este compuesto se trata con amoníaco acuoso, y luego la sulfonamida resultante se hace reaccionar con metilato de sodio al 30 por ciento. Estas reacciones son conocidas, y son familiares para el especialista.

10 Las modificaciones del cristal preferidas de los compuestos de la fórmula I se producen mediante procesos que se han desarrollado especialmente para la presente invención. Por consiguiente, estos procesos forman un objeto adicional de la presente invención.

15 El proceso para la preparación de la modificación J del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0, por consiguiente, se caracteriza porque se agrega una solución del 5 al 25 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahydrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 20 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahydrofurano exento de agua.



73
71

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

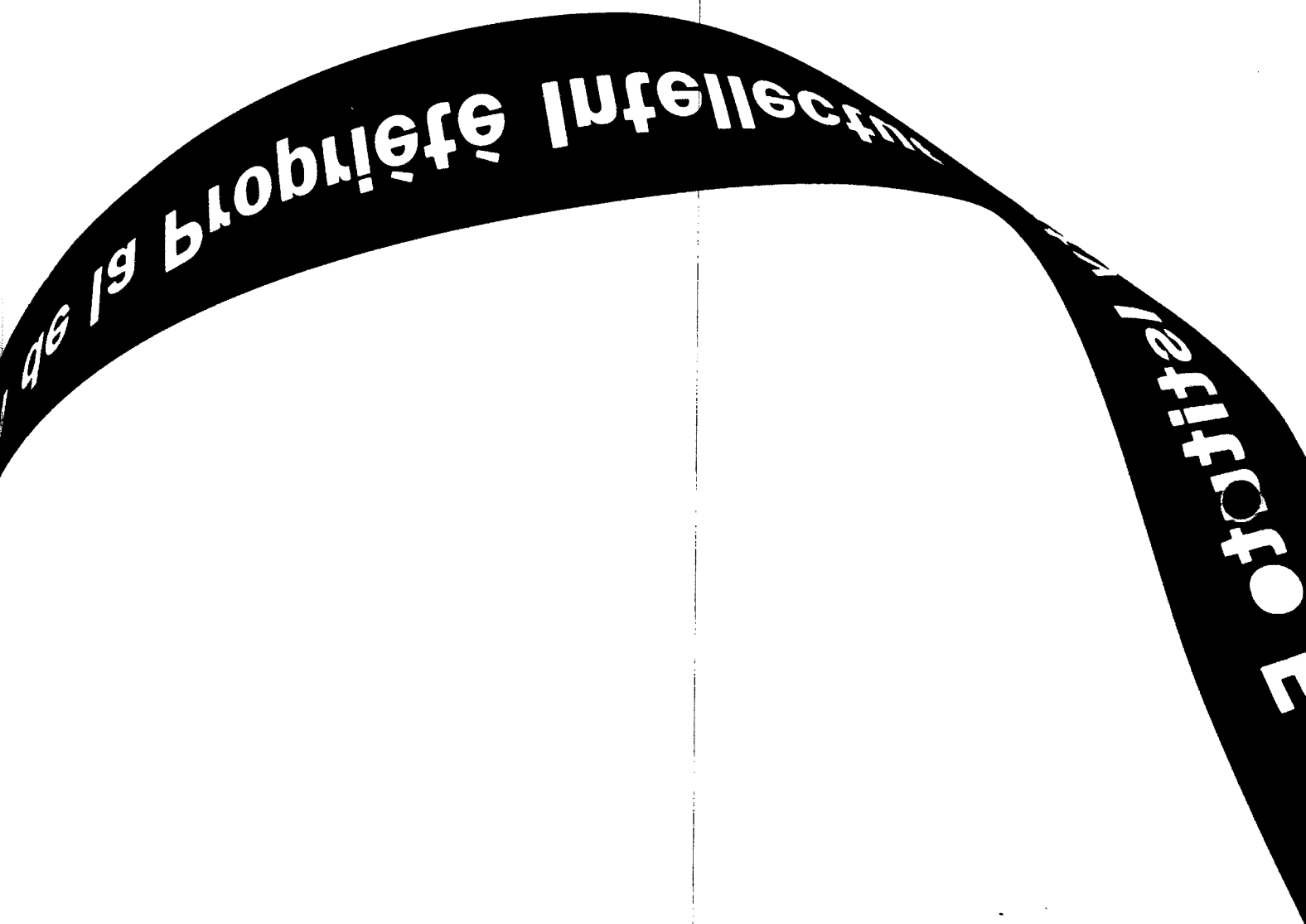
Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, - 8. Dez. 1999

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter



de la Proprietate Intelectuală

Patent

Patentgesuch Nr. 1999 0369/99 ✓

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Neue Herbizide.

Patentbewerber:
Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 01.03.1999

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D

30.09.99

73
75

Neue Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame Pyridylsulfonylharnstoffsalze, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, sowie ihre Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem in Nutzpflanzenkulturen oder zum Hemmen des Pflanzenwachstums.

Verschiedene Kristallformen (Modifikationen) einer chemischen Verbindung können sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, die zu unvorhersehbaren Problemen bei der technischen Herstellung und Verarbeitung dieser Verbindungen führen können.

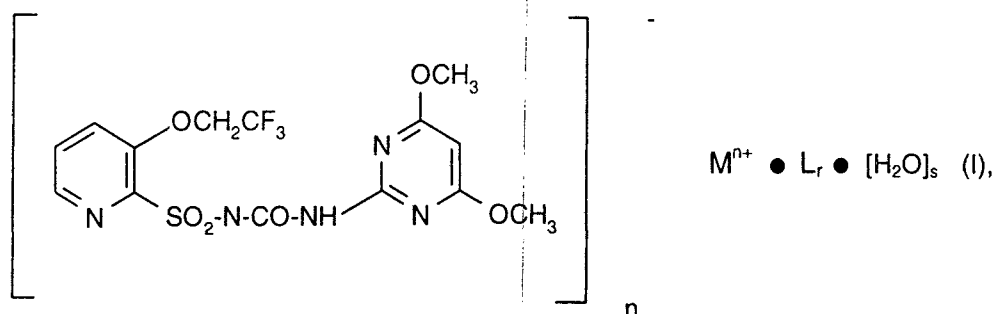
Ferner kann sich eine Modifikation unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen plötzlich in eine andere, unerwünschte Modifikation umwandeln. Diese Umwandlungen können reversibel oder irreversibel sein und sind im allgemeinen nicht vorhersehbar. Die Eigenschaften von Kristallmodifikationen haben häufig einen entscheidenden Einfluß auf die Abtrennbarkeit (Filtration), Rührbarkeit (Kristallvolumen), Oberflächenaktivität (Schaumen), Trocknungsgeschwindigkeit, Löslichkeit, Qualität, Formulierbarkeit und Lagerstabilität (z.B. Hygroskopie) von z.B. pharmazeutisch- und agronomisch wirksamen Verbindungen. Zum Beispiel können die Mahl- und Formulierungseigenschaften (z.B. Tablettierung) von Produkten in Abhängigkeit von der jeweiligen Kristallmodifikation völlig verschieden sein (Pharm. Ind. **59**, 2, 165-169 (1997)). Da in den verschiedenen Synthesestufen eines Herstellungsprozesses unterschiedliche physikalische Eigenschaften der jeweiligen Syntheseprodukte von Bedeutung sind, ist es besonders vorteilhaft, die für die jeweilige Synthesestufe optimal geeignete Kristallform zu finden.

Pyridylsulfonylharnstoffsalze mit herbizider Wirkung sind beispielsweise in WO 97/41112 beschrieben. Seite 8 der Beschreibung der WO 97/41112 offenbart ein Beispiel zur Herstellung eines Natriumsalzes des N-[3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-2-yl-sulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoffs. Diesem Beispiel läßt sich jedoch nicht entnehmen, ob amorphe oder kristalline Produkte erhalten werden bzw. welche Kristallmodifikation oder Gemische von Modifikationen hergestellt wurden, da zur gezielten Herstellung entscheidende physikalische Parameter wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Druck nicht angegeben sind. Ferner charakterisiert der Schmelzpunkt eine Kristallstruktur nur

unzureichend, da sich beim Meßvorgang die ursprüngliche Kristallmodifikation in eine andere Modifikation oder in Gemische von Modifikationen umwandeln kann. Darüberhinaus kann der Schmelzpunkt durch die Anwesenheit von amorphem Material und durch das Verdampfen von solvatisiertem Lösungsmittel verfälscht werden.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Kristallmodifikationen von Salzen des N-[3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-2-yl-sulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoffs bereitzustellen, deren Eigenschaften die technische Herstellung des Wirkstoffs, dessen Formulierung sowie dessen Lagerung erheblich verbessern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel I



worin

M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet;

n für 1 oder 2 steht;

r und s unabhängig voneinander 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 bedeuten; und

L für Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid,

Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid,

Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan,

Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol steht, mit der Maßgabe, daß r verschieden von 1 1/2 ist, wenn L für Dioxan steht und s 0 bedeutet.

M als Alkali- und Erdalkalimetall bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium.

Die vorliegende Erfindung umfaßt alle Kristallmodifikationen, die von den Verbindungen der Formel I gebildet werden können.

3899

74
76

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß L Dioxan, Tetrahydrofuran oder Wasser bedeutet. Ferner sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin n für 1 steht, wobei insbesondere M Natrium bedeutet.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht.

Ferner ist die amorphe Festform der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, hervorzuheben. Beispielsweise kann die amorphe Festform zur Herstellung anderer Kristallmodifikationen, wie die C-Modifikation, verwendet werden. Daher bildet die amorphe Form einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Als ganz besonders bevorzugte Einzelverbindungen aus dem Umfang der Formel I sind diejenigen Verbindungen ausgewählt aus

a) der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität:

10,0/mittel; 9,2/stark; 8,6/sehr schwach; 8,1/schwach; 7,2/stark; 6,9/stark; 6,4/mittel;
5,82/stark; 5,75/stark; 5,64/sehr stark; 5,53/sehr schwach; 5,13/mittel; 4,97/sehr stark;
4,65/mittel; 4,30/sehr stark; 4,22/schwach; 4,15/sehr schwach; 4,02/schwach;
3,94/schwach; 3,79/mittel; 3,73/schwach; 3,68/mittel; 3,61/schwach; 3,58/schwach;
3,52/sehr stark; 3,42/sehr schwach; 3,37/schwach; 3,31/sehr schwach; 3,27/sehr schwach;
3,23/schwach; 3,18/mittel; 3,08/sehr schwach; 3,03/sehr schwach; 2,95/sehr schwach;
2,87/stark; 2,82/sehr schwach; 2,79/sehr schwach; 2,73/sehr schwach; 2,68/sehr schwach;
2,65/sehr schwach; 2,63/sehr schwach; 2,60/schwach; 2,57/schwach;

b) der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, gekennzeichnet durch das

Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität: 15,7/schwach; 10,2/sehr stark; 8,2/schwach;
7,8/schwach; 7,3/schwach; 6,7/schwach; 6,5/sehr schwach; 6,2/mittel; 5,64/sehr schwach;
5,53/schwach; 5,42/schwach; 5,09/schwach; 4,96/mittel; 4,86/sehr schwach; 4,60/mittel;
4,37/mittel; 4,24/schwach; 4,11/sehr stark; 3,95/sehr schwach; 3,90/schwach; 3,81/sehr
schwach; 3,71/mittel; 3,62/schwach; 3,52/sehr schwach; 3,43/stark; 3,37/schwach;
3,32/sehr schwach; 3,27/schwach; 2,94/sehr schwach; 2,82/mittel;

c) der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit $d[\text{\AA}]/\text{Intensität}$:

13,4/schwach; 10,1/sehr schwach; 9,3/sehr stark; 7,8/schwach; 6,9/sehr schwach; 6,7/sehr schwach; 5,63/sehr schwach; 5,35/mittel; 4,66/schwach; 4,44/sehr schwach; 4,35/schwach; 4,12/stark; 3,94/stark; 3,87/sehr schwach; 3,76/schwach; 3,61/mittel; 3,49/sehr schwach; 3,40/sehr schwach;

d) der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit $d[\text{\AA}]/\text{Intensität}$:

13,1/mittel; 11,0/sehr stark; 8,8/schwach; 7,7/sehr stark; 7,2/sehr stark; 7,0/schwach; 6,4/schwach; 6,2/stark; 5,96/schwach; 5,90/schwach; 5,64/stark; 5,47/schwach; 5,34/mittel; 5,19/schwach; 4,79/schwach; 4,74/mittel; 4,64/sehr schwach; 4,55/stark; 4,47/schwach; 4,35/stark; 4,26/mittel; 4,13/schwach; 4,06/sehr schwach; 3,92/sehr stark; 3,87/schwach; 3,79/sehr stark; 3,67/schwach; 3,61/mittel; 3,58/stark; 3,47/schwach; 3,32/sehr schwach; 3,24/mittel; 3,14/schwach; 3,12/schwach; 3,07/schwach; 3,04/stark; 2,97/sehr schwach; 2,92/sehr schwach; 2,88/schwach; 2,82/schwach; 2,77/sehr schwach; 2,74/sehr schwach; 2,69/schwach; 2,66/sehr schwach; und

e) der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das

Röntgenpulverdiagramm mit $d[\text{\AA}]/\text{Intensität}$: 11,6/schwach; 9,8/sehr schwach; 8,0/sehr stark; 7,6/mittel; 6,7/stark; 6,4/sehr schwach; 6,3/schwach; 6,1/sehr schwach; 5,80/mittel; 5,66/sehr schwach; 5,47/stark; 5,12/sehr schwach; 5,08/sehr schwach; 4,84/schwach; 4,76/schwach; 4,47/stark; 4,40/schwach; 4,21/mittel; 4,19/mittel; 4,15/sehr schwach; 4,00/sehr schwach; 3,93/sehr schwach; 3,84/mittel; 3,72/sehr stark; 3,58/mittel; 3,52/mittel; 3,32/sehr schwach; 3,28/sehr schwach; 3,25/sehr schwach; 3,11/sehr schwach; 3,07/sehr schwach; 2,95/sehr schwach; 2,86/schwach; 2,82/sehr schwach; 2,75/sehr schwach; 2,57/schwach; 2,49/sehr schwach; zu nennen.

Bevorzugt ist auch

a) die K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, hergestellt durch Trocknen der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), bei einer Temperatur von 35°C bis 65 °C im Vakuum;

7577

38.00

b) die C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, hergestellt durch entweder

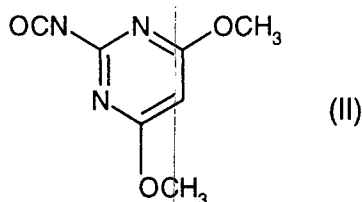
i) Kontakt der im wesentlichen amorphen Form (A-Modifikation) mit Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit, oder

ii) Versetzen der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 und Abtrennen und Trocknen des erhaltenen Produkts bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar;

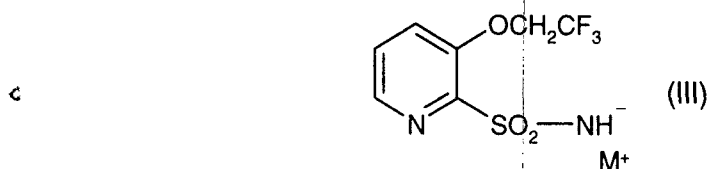
c) die B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, hergestellt durch Zugabe von Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 : 1, filtrieren und Trocknen des Filtrerrückstands bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar, oder vorzugsweise hergestellt durch Zugabe von Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (K-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht (I-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (C-Modifikation), in einem Verhältnis von Wasser zu der K-, J-, I- oder C-Modifikation von 0,5 : 1 bis 20 : 1, Filtrieren und Trocknen des Filtrerrückstands bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar.

Bei der K-Modifikation sind die überraschend hohe thermodynamische Stabilität und die nicht-hygroskopischen Eigenschaften besonders hervorzuheben. Eine hohe Stabilität insbesondere in Gegenwart von Wasser besitzt ebenfalls die B-Modifikation. Diese Eigenschaft ist insbesondere bei der Herstellung von Formulierungen des Wirkstoffs von Vorteil.

Die Verbindungen der Formel I können nach einem allgemeinen Verfahren hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel II



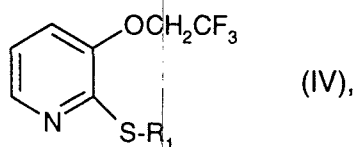
in Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid, Trichlormethan Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol mit einer Verbindung der Formel V



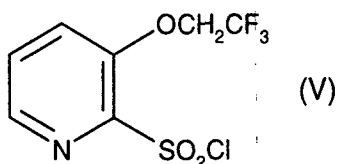
worin M die unter Formel I angegebenen Bedeutungen hat, umsetzt.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel II mit der Verbindung der Formel III wird bei Temperaturen von - 20 °C bis 180 °C durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von 30 - 80 °C bevorzugt ist. Die Verbindungen der Formeln II und III können in äquivalenten stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, wobei aber ein geringer Überschuß an Isocyanat von Vorteil sein kann.

Die Herstellung der Ausgangsverbindung der Formel II ist beispielsweise in EP-A-0 232 067, Seite 29 beschrieben. Die Verbindungen der Formel III lassen sich beispielsweise herstellen, indem man die Verbindung der Formel IV



worin R₁ für -CH₂-Phenyl oder Isopropyl steht, durch wäßrige Chlorierung in die Verbindung der Formel V



überführt. Diese wird mit wäßrigem Ammoniak behandelt und das entstandende Sulfonamid anschließend mit 30 %igem Natriummethylat umgesetzt. Derartige Reaktionen sind bekannt und dem Fachmann geläufig.

Bevorzugte Kristallmodifikationen der Verbindungen der Formel I werden nach für die vorliegende Erfindung speziell entwickelten Verfahren hergestellt. Diese Verfahren bilden daher einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

So ist das Verfahren zur Herstellung der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer 15-35 Gew.%ige Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridinyl-sulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 35-65°C eine 5-25 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt.

Nach Zugabe des 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanats wird das Reaktionsgemisch bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Vorzugsweise wird dieses Verfahren bei einer Temperatur von 40-50°C durchgeführt. Die so erhaltene J-Modifikation kann durch Filtrieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

Das Verfahren zur Herstellung der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer 15-35 Gew.%ige Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridinyl-sulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 35-65°C eine 5-25 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt, filtriert, und den Filtrerrückstand (J-Modifikation) anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Nach Zugabe des 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanats wird das Reaktionsgemisch bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Bei der Trocknung ist bei dieser Verfahrensvariante eine Temperatur von 40-60°C und ein Druck von 0,02 bis 0,06 bar bevorzugt.

Das Verfahren zur Herstellung der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die im wesentlichen amorphe Form (A-Modifikation) einer Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit aussetzt, oder die K-Modifikation mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 versetzt, filtriert, und den Filtrerrückstand anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Bei der Herstellung der C-Modifikation kann das Verhältnis Wasser zur K-Modifikation von 0,1:1 bis 0,4:1 variieren, besonders bevorzugt ist eine Verhältnis von 0,1:1 bis 0,3:1. Die Wasserzugabe kann bei einer Temperatur von 0-60°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 5-40°C erfolgen. Die Trocknung der C-Modifikation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40-60°C und einem Druck von 0,02-0,06 bar.

Die C-Modifikation kann auch vorteilhaft hergestellt werden, indem man zu einer Lösung von wäßriger Natronlauge N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)carbamoyl]-3-(2,2,2-trifluoroethoxy)-pyridin-2-sulfonamid zugibt, danach im Vakuum bei einer Temperatur von 50 °C eindampft, den so erhaltene Rückstand mit Diethylether verrührt, filtriert, bei Temperaturen von $\geq 120^\circ\text{C}$ trocknet und das so erhaltene im wesentlichen amorphe Salz (A-Modifikation) anschließend einer Luft mit 98%iger relativer Feuchtigkeit aussetzt.

Das Verfahren zur Herstellung der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer 10-35 Gew.-%igen Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 0 bis 30 °C eine 5-25 Gew.-%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt und anschließend 1-20 Mol-Äquivalente Wasser in Bezug auf das 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz zusetzt.

779

360/99

Bei dieser Variante ist der Zusatz von 2-5 Mol-Äquivalenten Wasser besonders bevorzugt.

Das Verfahren zur Herstellung der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 : 1 zugibt, filtriert und den Filtrerrückstand bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der B-Modifikation ist dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (K-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht (I-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (C-Modifikation), in einem Verhältnis von Wasser zu der K-, J-, I- oder C-Modifikation von 0,5 : 1 bis 20 : 1 zugibt, filtriert und den Filtrerrückstand anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Die Temperatur bei der Wasserzugabe kann von 0-80°C variieren besonders bevorzugt ist eine Temperatur von 5-40°C. Die Trocknung des Filtrerrückstands kann bei Temperaturen von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar erfolgen, bevorzugt ist eine Temperatur von 40-60°C und ein Druck von 0,02-0,06 bar. Besonders vorteilhaft wird die Anschlammung mit Impfkristallen der B-Modifikation versetzt um das Kristallwachstum zu beschleunigen.

Die Verbindungen der Formel I können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, als Herbizide eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln z.B. zu direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, Spritzpulvern, löslichen oder dispergierbaren Pulvern, löslichen oder dispergierbaren Granulaten, Stäubemitteln sowie sog. "nonaqueous flowables". Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Mittel liegt in der Form von

löslichen oder dispergierbaren Granulaten vor und enthält als Verbindung der Formel I die Kristallmodifikation B.

Für die Verbindungen der Formel I geeignete Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I bzw. mindestens einen Wirkstoff der Formel I und in der Regel einen oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht.

Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, feste oder

7020

359.99

flüssigen Formulierungshilfsstoffe und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, Tenside. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

Die Wirkstoffe der Formel I werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,005 bis 0,25 kg/ha eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des Unkrauts sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch herbizide und wuchshemmende Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle befähigen. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um mono- als auch um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele:

F1. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoff der Formel I	0.1 %	5 %	15 %

Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (Ø 0.1 - 1 mm) wie z.B. CaCO ₃ oder SiO ₂	98.0 %	92 %	80 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F2. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff der Formel I	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F3. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff der Formel I	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

Beispiel F4: Herstellung eines benetzbaren Granulats der Verbindung der Formel I:

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

7981

389.99

- 13 -

75 % A-Kristallmodifikation der Verbindung der Formel I

4 % Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium

8 % Natriumlignosulfonat

0,5 % Siliconentschäumer

ad 100 % Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 22-26 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von < 4,5 % siebt man das erhaltene Granulat (Vibrations-/Taumelsieb) auf eine Korngröße von 0,4 bis 1,6mm. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel I als C-Kristallmodifikation enthalten.

Beispiel F5: Herstellung eines benetzbaren Granulats der Verbindung der Formel I:

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

75 % B-Kristallmodifikation der Verbindung der Formel I

4 % Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium

8 % Natriumlignosulfonat

0,5 % Siliconentschäumer

ad 100 % Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 18-20 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von < 4,5 % siebt man das erhaltene Granulat (Vibrations-/Taumelsieb) auf eine Korngröße von 0,4 bis 1,6mm. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel I als B-Kristallmodifikation enthalten.

Beispiel F6: Herstellung eines benetzbaren Granulats der Verbindung der Formel I:

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

75 % K-Kristallmodifikation der Verbindung der Formel I

4 % Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium

8 % Natriumlignosulfonat

0,5 % Siliconentschäumer
ad 100 % Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 43-48 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von < 4,5 % siebt man das erhaltene Granulat (Vibrations-/Taumelsieb) auf eine Korngröße von 0,4 bis 1,6mm. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel I als ein Gemisch aus B-Kristallmodifikation und C-Kristallmodifikation enthalten.

Das Röntgenpulverdiagramm gibt die d-Werte (Netzebenenabstände), die dazugehörigen Intensitäten der Röntgenreflexe sowie die Beugungswinkel 2 Theta (Gerätespezifisch) der entsprechenden Kristallmodifikation an.

Die Messung der Röntgenpulverdiagramme erfolgte mit einer Guinierkamera FR 552 von Enraf-Nonius unter Verwendung von CuKalpha1-Strahlung. Die auf Röntgenfilm registrierten Diagramme wurden mit einem Line-Scanner LS-18 von Johansson unter Verwendung der Scanpi-Software ausgewertet.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation):

Zu einer Suspension von 59 g 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in 210 g wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei einer Temperatur von 40-45°C eine Lösung von 40 g 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in 300 g Tetrahydrofuran (wasserfrei) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bis zum vollständigen Umsatz bei einer Temperatur von 40°C gerührt. Man erhält die J-Modifikation schließlich durch Filtrieren und Waschen mit wasserfreiem Tetrahydrofuran.

Tabelle R1: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation J:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
5,6	15,7	schwach
8,6	10,2	sehr stark
10,7	8,2	schwach
11,3	7,8	schwach

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
12,1	7,3	schwach
13,1	6,7	schwach
13,6	6,5	sehr schwach
14,4	6,2	mittel
15,7	5,64	sehr schwach
16,0	5,53	schwach
16,3	5,42	schwach
17,4	5,09	schwach
17,9	4,96	mittel
18,2	4,86	sehr schwach
19,3	4,60	mittel
20,3	4,37	mittel
21,0	4,24	schwach
21,6	4,11	sehr stark
22,5	3,95	sehr schwach
22,8	3,90	schwach
23,3	3,81	sehr schwach
24,0	3,71	mittel
24,5	3,62	schwach
25,3	3,52	sehr schwach
26,0	3,43	stark
26,4	3,37	schwach
26,8	3,32	sehr schwach
27,3	3,27	schwach
30,4	2,94	sehr schwach
31,7	2,82	mittel

Beispiel H2: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (K-Modifikation):

Durch Trocknen der J-Modifikation aus Beispiel H1 bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 0,04 bar erhält man die K-Modifikation. Diese Kristallform ist Wasser- und Lösungsmittel-frei: eine Thermogravimetrie-Messung zeigt bis 175° C ein Gewichtsverlust von kleiner als 0.1 Gew. %.

Tabelle R2: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation K:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
6,6	13,4	schwach
8,8	10,1	sehr schwach
9,5	9,3	sehr stark
11,4	7,8	schwach
12,9	6,9	sehr schwach
13,3	6,7	sehr schwach
15,7	5,63	sehr schwach
16,6	5,35	mittel
19,0	4,66	schwach
20,0	4,44	sehr schwach
20,4	4,35	schwach
21,5	4,12	stark
22,6	3,94	stark
22,9	3,87	sehr schwach
23,7	3,76	schwach
24,6	3,61	mittel
25,5	3,49	sehr schwach
26,2	3,40	sehr schwach

Beispiel H3: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht (I-Modifikation):

Zu einer Suspension von 34.2 g 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei einer Temperatur von 25 °C eine Lösung von 19.9 g 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in 350 g Tetrahydrofuran (wasserfrei) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird bis zum vollständigen Umsatz bei einer Temperatur von 25°C gerührt. Anschließend werden 10 g Wasser zugegeben und das Gemisch 18 Stunden lang gerührt. Man erhält die I-Modifikation schließlich durch Filtrieren und Waschen mit wasserfreiem Tetrahydrofuran.

81-83

389/99

Tabelle R3: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation I:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
7,6	11,6	schwach
9,0	9,8	sehr schwach
11,0	8,0	sehr stark
11,6	7,6	mittel
13,3	6,7	stark
13,7	6,4	sehr schwach
14,0	6,3	schwach
14,4	6,1	sehr schwach
15,3	5,80	mittel
15,6	5,66	sehr schwach
16,2	5,47	stark
17,3	5,12	sehr schwach
17,4	5,08	sehr schwach
18,3	4,84	schwach
18,6	4,76	schwach
19,8	4,47	stark
20,1	4,40	schwach
21,1	4,21	mittel
21,2	4,19	mittel
21,4	4,15	sehr schwach
22,2	4,00	sehr schwach
22,6	3,93	sehr schwach
23,2	3,84	mittel
23,9	3,72	sehr stark
24,8	3,58	mittel
25,3	3,52	mittel
26,9	3,32	sehr schwach
27,2	3,28	sehr schwach
27,5	3,25	sehr schwach
28,7	3,11	sehr schwach
29,0	3,07	sehr schwach

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
30,2	2,95	sehr schwach
31,2	2,86	schwach
31,7	2,82	sehr schwach
32,6	2,75	sehr schwach
34,9	2,57	schwach
36,0	2,49	sehr schwach

Beispiel H4: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (B-Modifikation):

Die B-Modifikation erhält man selektiv, wenn man 100 g der nach Beispiel H2 hergestellten K-Modifikation in 230 g Wasser für 15 Minuten anschlämmt, anschließend vorzugsweise mit 1-3 g Impfkristallen der B-Modifikation animpft und die Suspension bis zur vollständigen Transformation bei einer Temperatur von 20-25°C rührt. Die Suspension wird anschließend filtriert und der Filtrückstand bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 0,04 bar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle R4: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation B:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
8,9	10,0	mittel
9,6	9,2	stark
10,3	8,6	sehr schwach
11,0	8,1	schwach
12,2	7,2	stark
12,9	6,9	stark
13,8	6,4	mittel
15,2	5,82	stark
15,4	5,75	stark
15,7	5,64	sehr stark
16,0	5,53	sehr schwach
17,3	5,13	mittel
17,8	4,97	sehr stark

2684

350/99

- 19 -

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
19,1	4,65	mittel
20,6	4,30	sehr stark
21,0	4,22	schwach
21,4	4,15	sehr schwach
22,1	4,02	schwach
22,5	3,94	schwach
23,4	3,79	mittel
23,8	3,73	schwach
24,2	3,68	mittel
24,6	3,61	schwach
24,8	3,58	schwach
25,3	3,52	sehr stark
26,0	3,42	sehr schwach
26,4	3,37	schwach
26,9	3,31	sehr schwach
27,3	3,27	sehr schwach
27,6	3,23	schwach
28,0	3,18	mittel
28,9	3,08	sehr schwach
29,4	3,03	sehr schwach
30,3	2,95	sehr schwach
31,2	2,87	stark
31,7	2,82	sehr schwach
32,1	2,79	sehr schwach
32,7	2,73	sehr schwach
33,4	2,68	sehr schwach
33,8	2,65	sehr schwach
34,0	2,63	sehr schwach
34,5	2,60	schwach
34,9	2,57	schwach

Auf analoge Weise lassen sich auch die Kristallformen A, C, F, I und J in die B-Form überführen. Dabei können diese Kristallformen auch noch lösungsmittelfeucht sein. In diesen Fällen kann die Wassermenge geringfügig erhöht werden.

Beispiel H5: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (C-Modifikation):

100 g der nach Beispiel H2 hergestellten K-Modifikation werden mit 20 g Wasser für die Dauer von 3 Stunden vermischt und anschließend bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 0,04 bar getrocknet.

Tabelle R5: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation C:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
6,7	13,1	mittel
8,1	11,0	sehr stark
10,1	8,8	schwach
11,4	7,7	sehr stark
12,2	7,2	sehr stark
12,7	7,0	schwach
13,9	6,4	schwach
14,3	6,2	stark
14,9	5,96	schwach
15,0	5,90	schwach
15,7	5,64	stark
16,2	5,47	schwach
16,6	5,34	mittel
17,1	5,19	schwach
18,5	4,79	schwach
18,7	4,74	mittel
19,1	4,64	sehr schwach
19,5	4,55	stark
19,9	4,47	schwach
20,4	4,35	stark

2 θ [Grad] d[Å] Intensität

20,8	4,26	mittel
21,5	4,13	schwach
21,9	4,06	sehr schwach
22,7	3,92	sehr stark
23,0	3,87	schwach
23,5	3,79	sehr stark
24,2	3,67	schwach
24,6	3,61	mittel
24,9	3,58	stark
25,7	3,47	schwach
26,9	3,32	sehr schwach
27,5	3,24	mittel
28,4	3,14	schwach
28,6	3,12	schwach
29,1	3,07	schwach
29,3	3,04	stark
30,1	2,97	sehr schwach
30,6	2,92	sehr schwach
31,0	2,88	schwach
31,7	2,82	schwach
32,3	2,77	sehr schwach
32,7	2,74	sehr schwach
33,3	2,69	schwach
33,7	2,66	sehr schwach

Beispiel H6: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, in im wesentlichen amorpher Form (A-Modifikation):

Zu einer Lösung von 40 ml wäßriger 0,1 N Natronlauge werden bei einer Temperatur von 20 °C 1,56 g N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)carbamoyl]-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-pyridin-2-sulfonamid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden lang bei einer Temperatur von 20 °C gerührt. Anschließend wird der nach Eindampfen im Vakuum bei einer

Temperatur von 50 °C erhaltene Rückstand mit Ether verrührt und filtriert. Die A-Modifikation erhält man durch Trocknen des Filtrats bei erhöhten Temperaturen (>120°C)

Beispiel H7: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (C-Modifikation) aus der A-Modifikation:

Kristalle der A-Modifikation werden für 4 Stunden bei einer Temperatur von 20 °C einer relativen Luftfeuchtigkeit von 98% ausgesetzt. Man erhält die C-Modifikation mit den unter Beispiel H5 angegebenen kristallographischen Daten.

Beispiel H8: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 2, L für Dioxan und s für 0 steht (G-Modifikation):

15 g der z.B. nach Beispiel H6 hergestellter A-Modifikation werden in 85 g Dioxan 2 1/2 Tage bei einer Temperatur von 20 °C verrührt und die Mischung anschließend filtriert. Nach Filtration erhält man als Filtrerrückstand die G-Modifikation mit den in Tabelle R8 angegebenen röntgenkristallographischen Daten:

Tabelle R8: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation G:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
5,8	15,3	stark
7,0	12,7	sehr schwach
8,4	10,5	schwach
11,1	7,9	mittel
12,8	6,9	mittel
13,4	6,6	sehr schwach
14,3	6,2	sehr stark
14,9	5,96	mittel
17,4	5,08	mittel
17,8	4,98	schwach
18,3	4,84	mittel
19,3	4,60	mittel
19,7	4,51	mittel

8/26

350/99

- 23 -

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
19,8	4,47	sehr schwach
20,8	4,27	schwach
21,0	4,23	mittel
22,3	3,98	mittel
22,7	3,91	mittel
23,3	3,81	schwach
23,9	3,71	stark
24,4	3,65	mittel
24,9	3,57	schwach
25,4	3,50	mittel
26,2	3,39	sehr schwach
26,7	3,33	schwach
28,9	3,08	sehr schwach
29,5	3,02	sehr schwach
30,5	2,93	schwach

Beispiel H9: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 1, L für Dioxan und s für 0 steht (F-Modifikation):

Man erhält die F-Modifikation indem man die nach Beispiel H8 hergestellte G-Modifikation für einen Zeitraum von 8 Tagen bei einer Temperatur von 20-25°C und 50% relativer Feuchte der Luft aussetzt.

Tabelle R9: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation G:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
6,0	14,7	sehr schwach
7,0	12,6	sehr schwach
8,1	10,9	mittel
11,4	7,8	mittel
12,0	7,4	sehr schwach

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
12,7	7,0	schwach
13,4	6,6	schwach
14,3	6,2	schwach
16,2	5,45	stark
18,0	4,91	mittel
18,4	4,83	schwach
18,6	4,76	sehr schwach
20,8	4,28	sehr schwach
21,7	4,10	schwach
22,2	4,00	sehr schwach
23,7	3,75	sehr stark
24,7	3,60	sehr schwach

Biologische Beispiele

Beispiel B1: Herbizidwirkung vor dem Auflaufen der Pflanzen (pre-emergente Wirkung)

Monokotyle und dikotyle Testpflanzen werden in Kunststofftöpfen in Standarderde angesät. Unmittelbar nach der Saat werden die Prüfsubstanzen als wässrige Suspension (hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b) gemäß WO 97/34485) entsprechend der Dosierung von 1-250 g AS/ha aufgesprüht (500 l Wasser/ha). Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen kultiviert. Nach 3 Wochen Testdauer wird der Versuch mit einer neunstufigen Notenskala ausgewertet (1 = vollständige Schädigung, 9 = keine Wirkung). In diesem Versuch zeigen die Verbindungen der Formel I gute herbizide Wirkung.

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I gemäß den Beispielen F2 und F4 bis F8 gemäß WO 97/34485 formuliert.

Beispiel B2: Post-emergente Herbizid-Wirkung

Monokotyle und dikotyle Testpflanzen werden im Gewächshaus in Kunststofftöpfen mit Standarderde angezogen und im 4- bis 6-Blattstadium mit einer wässrigen Suspension der Prüfsubstanzen der Formel I, hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b) gemäß WO 97/34485) der Prüfsubstanzen der Formel I besprüht, entsprechend einer

0587

389/99

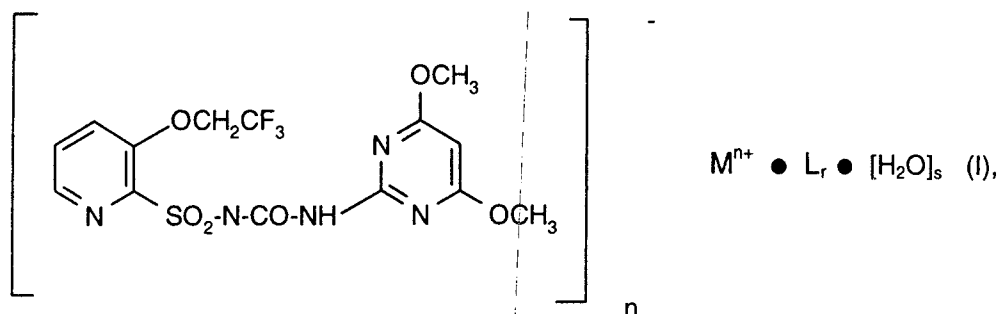
- 25 -

Dosierung von 1-250 g AS/ha (500 l Wasser/ha). Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen weiterkultiviert. Nach ca. 18 Tagen Testdauer wird der Versuch ausgewertet. In diesem Versuch zeigen die Verbindungen der Formel I gute herbizide Wirkung.

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I gemäß den Beispielen F2 und F4 bis F8 gemäß WO 97/34485 formuliert.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel I



worin

M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet;

n für 1 oder 2 steht;

r und s unabhängig voneinander 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 bedeuten; und

L für Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid, Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether, Chlorbenzol, Toluol oder Xylol steht, mit der Maßgabe, daß r verschieden von 1 1/2 ist, wenn L für Dioxan steht und s 0 bedeutet.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium steht.

3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L Dioxan, Tetrahydrofuran oder Wasser bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n für 1 steht, wobei M Natrium bedeutet.

5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht.

de 88

359/99

6. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 ausgewählt aus

a) der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität:

10,0/mittel; 9,2/stark; 8,6/sehr schwach; 8,1/schwach; 7,2/stark; 6,9/stark; 6,4/mittel;
5,82/stark; 5,75/stark; 5,64/sehr stark; 5,53/sehr schwach; 5,13/mittel; 4,97/sehr stark;
4,65/mittel; 4,30/sehr stark; 4,22/schwach; 4,15/sehr schwach; 4,02/schwach;
3,94/schwach; 3,79/mittel; 3,73/schwach; 3,68/mittel; 3,61/schwach; 3,58/schwach;
3,52/sehr stark; 3,42/sehr schwach; 3,37/schwach; 3,31/sehr schwach; 3,27/sehr schwach;
3,23/schwach; 3,18/mittel; 3,08/sehr schwach; 3,03/sehr schwach; 2,95/sehr schwach;
2,87/stark; 2,82/sehr schwach; 2,79/sehr schwach; 2,73/sehr schwach; 2,68/sehr schwach;
2,65/sehr schwach; 2,63/sehr schwach; 2,60/schwach; 2,57/schwach;

b) der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, gekennzeichnet durch das

Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität: 15,7/schwach; 10,2/sehr stark; 8,2/schwach;
7,8/schwach; 7,3/schwach; 6,7/schwach; 6,5/sehr schwach; 6,2/mittel; 5,64/sehr schwach;
5,53/schwach; 5,42/schwach; 5,09/schwach; 4,96/mittel; 4,86/sehr schwach; 4,60/mittel;
4,37/mittel; 4,24/schwach; 4,11/sehr stark; 3,95/sehr schwach; 3,90/schwach; 3,81/sehr
schwach; 3,71/mittel; 3,62/schwach; 3,52/sehr schwach; 3,43/stark; 3,37/schwach;
3,32/sehr schwach; 3,27/schwach; 2,94/sehr schwach; 2,82/mittel;

c) der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität:

13,4/schwach; 10,1/sehr schwach; 9,3/sehr stark; 7,8/schwach; 6,9/sehr schwach; 6,7/sehr
schwach; 5,63/sehr schwach; 5,35/mittel; 4,66/schwach; 4,44/sehr schwach; 4,35/schwach;
4,12/stark; 3,94/stark; 3,87/sehr schwach; 3,76/schwach; 3,61/mittel; 3,49/sehr schwach;
3,40/sehr schwach;

d) der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität:

13,1/mittel; 11,0/sehr stark; 8,8/schwach; 7,7/sehr stark; 7,2/sehr stark; 7,0/schwach;
6,4/schwach; 6,2/stark; 5,96/schwach; 5,90/schwach; 5,64/stark; 5,47/schwach; 5,34/mittel;
5,19/schwach; 4,79/schwach; 4,74/mittel; 4,64/sehr schwach; 4,55/stark; 4,47/schwach;
4,35/stark; 4,26/mittel; 4,13/schwach; 4,06/sehr schwach; 3,92/sehr stark; 3,87/schwach;
3,79/sehr stark; 3,67/schwach; 3,61/mittel; 3,58/stark; 3,47/schwach; 3,32/sehr schwach;

3,24/mittel; 3,14/schwach; 3,12/schwach; 3,07/schwach; 3,04/stark; 2,97/sehr schwach;
2,92/sehr schwach; 2,88/schwach; 2,82/schwach; 2,77/sehr schwach; 2,74/sehr schwach;
2,69/schwach; 2,66/sehr schwach; und

e) der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit $d[\text{\AA}]/\text{Intensität}$: 11,6/schwach; 9,8/sehr schwach; 8,0/sehr stark; 7,6/mittel; 6,7/stark; 6,4/sehr schwach; 6,3/schwach; 6,1/sehr schwach; 5,80/mittel; 5,66/sehr schwach; 5,47/stark; 5,12/sehr schwach; 5,08/sehr schwach; 4,84/schwach; 4,76/schwach; 4,47/stark; 4,40/schwach; 4,21/mittel; 4,19/mittel; 4,15/sehr schwach; 4,00/sehr schwach; 3,93/sehr schwach; 3,84/mittel; 3,72/sehr stark; 3,58/mittel; 3,52/mittel; 3,32/sehr schwach; 3,28/sehr schwach; 3,25/sehr schwach; 3,11/sehr schwach; 3,07/sehr schwach; 2,95/sehr schwach; 2,86/schwach; 2,82/sehr schwach; 2,75/sehr schwach; 2,57/schwach; 2,49/sehr schwach.

7. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin

a) M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (K-Modifikation), hergestellt durch Trocknen der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), bei einer Temperatur von 35°C bis 65 °C im Vakuum,

oder worin

b) M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (C-Modifikation), hergestellt durch entweder

i) Kontakt der im wesentlichen amorphen Form (A-Modifikation) mit Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit, oder

ii) Versetzen der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 und Abtrennen und Trocknen des erhaltenen Produkts bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar;

oder worin

c) M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (B-Modifikation), hergestellt durch Zugabe von Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von

Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 :1, filtrieren und Trocknen des Filtrerrückstands bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) zur Herstellung der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, zu einer 15-35 Gew.%igen Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridinyl-sulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 35-65°C eine 5-35 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt;

b) zur Herstellung der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, zu einer 15-35 Gew.%igen Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridinyl-sulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 35-65°C eine 5-35 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt, filtriert, und den Filtrerrückstand (J-Modifikation) anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet;

c) zur Herstellung der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, entweder die im wesentlichen amorphe Form (A-Modifikation) einer Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit aussetzt, oder die K-Modifikation mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von 0,1 : 1 bis 0,4 :1 versetzt, filtriert, und den Filtrerrückstand anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet;

d) zur Herstellung der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, zu einer 10-35 Gew.%igen Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 0 bis 30 °C eine 5-35 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt und anschließend 1-20 Mol-Äquivalente Wasser in Bezug auf das 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz zusetzt; und

e) zur Herstellung der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 :1 zugibt, filtriert und den

Filterrückstand bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

9. Herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem inerten Träger einen herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I aufweist.

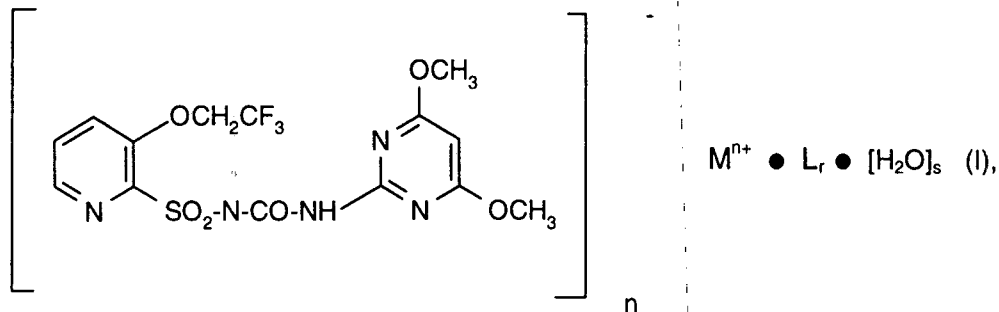
10. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

11. Verfahren zur Hemmung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

12. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 9 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

Zusammenfassung:

Verbindungen der Formel I



worin

M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet;

n für 1 oder 2 steht;

r und s unabhängig voneinander 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 bedeutet; und

L für Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid, Trichlormethan Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol steht, mit der Maßgabe, daß r verschieden von 1 1/2 ist, wenn L für Dioxan steht und s 0 bedeutet, eignen sich zur Verwendung als Herbizide.

89/91

(Traducción del alemán)

(Escudo)

CONFEDERACIÓN SUIZA

Certificación

Los documentos adjuntos coinciden con la documentación técnica original de la solicitud de patente para Suiza y Liechtenstein indicada en la siguiente hoja. Suiza y el Principado de Liechtenstein constituyen un territorio unitario de protección. Por ello, ésta sólo puede ser solicitada para ambos estados en conjunto.

Berna, -8 de diciembre de 1999

Instituto Federal de la Propiedad Intelectual

Administración de Patentes (Firmado)

Rolf Hofstetter

(Sello móvil: Instituto Federal de la Propiedad Intelectual)

90 92

Solicitud de patente No. 1999 0369/99

CERTIFICADO DE DEPÓSITO (Art. 46, Fracción 5, PatV)

El Instituto Federal de la Propiedad Intelectual certifica el ingreso de la solicitud suiza de patente indicada más detalladamente a continuación.

Título:

Herbicidas novedosos

Solicitante de la patente:

Novartis AG

Schwarzwaldallee 215

4058 Basilea

Fecha de solicitud: 01.03.1999

Clases previsibles: A01N; C07D

91
43

HERBICIDAS NOVEDOSOS

La presente invención se refiere a novedosas sales de
5 piridilsulfonilurea herbicidamente activas, a procesos para su
preparación, a composiciones que comprenden estos compuestos, y
al uso de las mismas para controlar hierbas, en particular, en
cultivos de plantas cultivadas, o para inhibir el crecimiento
de las plantas.

10 Diferentes formas de cristal (modificaciones) de un
compuesto químico pueden exhibir propiedades físicas muy
diferentes, que pueden conducir a problemas imprevisibles
durante la preparación técnica y el procesamiento de estos
compuestos.

15 Las características de las modificaciones de cristales
con frecuencia tienen una influencia crucial sobre la capacidad
de separación (filtración), posibilidad de agitación (volumen
de cristal), actividad superficial (espumación), velocidad de
secado, solubilidad, calidad, capacidad de formulación, y
20 estabilidad al almacenamiento (por ejemplo higroscopía) de, por
ejemplo, compuestos farmacéuticamente y agronómicamente
activos. Por ejemplo, las propiedades de molienda y formulación
(por ejemplo, formación de tabletas) de los productos pueden

92
94

ser completamente diferentes, dependiendo de la modificación del cristal respectivo (Pharm. Ind. 59, 2, 165-169 (1997)). Debido a que, en las diferentes etapas de síntesis de un proceso de preparación, son importantes diferentes propiedades físicas de los productos de síntesis respectivos, es especialmente conveniente encontrar la forma de cristal óptimamente adecuada para la etapa de síntesis respectiva.

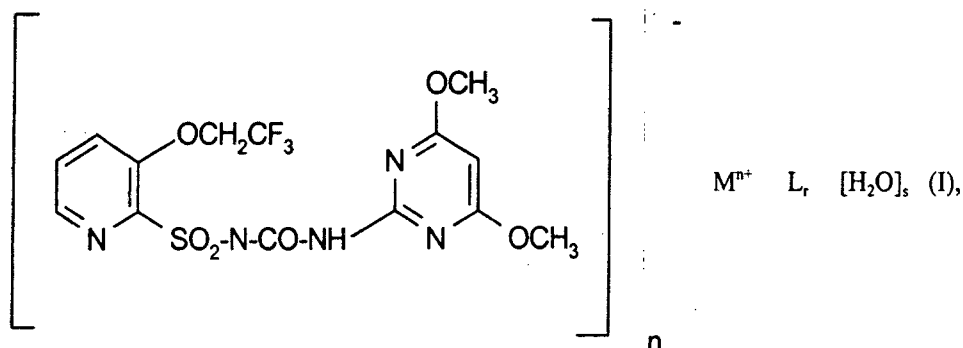
Las sales de piridilsulfonilurea con actividad herbicida se describen, por ejemplo, en la Publicación Internacional Número WO 97/41112. La página 8 de dicho documento revela un ejemplo para la preparación de la sal sódica de N-[3-(2-trifluoroetoxi)-piridin-2-il-sulfonil]-N'-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-urea. Sin embargo, a partir de dicho ejemplo no es posible deducir si se obtienen productos amorfos o cristalinos, o cuáles modificaciones o mezclas de modificaciones de cristal se producen, debido a que no se mencionan los parámetros físicos, tales como temperatura, humedad, y presión, que son cruciales para la síntesis dirigida. En adición, el punto de fusión solamente caracteriza una estructura de cristal de una manera insuficiente, debido a que, durante el procedimiento de medición, la modificación del cristal original se puede transformar en otra modificación o en mezclas de modificaciones. Más aún, el punto de fusión se puede

4345-

falsificar por la presencia de material amorfo y por la evaporación del solvente solvatante.

Por consiguiente, es el objetivo de la presente invención proporcionar específicamente modificaciones del cristal de sales de N-[3-(2-trifluoroetoxi)-piridin-2-il-sulfonil]-N'-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-urea, cuyas propiedades mejoren sustancialmente la preparación técnica del ingrediente activo, su formulación, y su posibilidad de almacenamiento.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula I:



en donde:

M es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo;

n es 1 ó 2;

r y s, independientemente uno del otro, son 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2-1/2 ó 3; y

9/96

L es acetato de etilo, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, formamida dimetílica, acetamida dimetílica, N-metil-2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietiléter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metiléter de butilo terciario, clorobenceno, tolueno, o xileno, con la condición de r sea diferente de $1-1/2$ si L es dioxano y s es 0.

M como un metal alcalino y como un metal alcalinotérreo, en el contexto de la presente invención, es de preferencia sodio, potasio, magnesio, y calcio.

La presente invención incluye todas las modificaciones de cristal que se puedan formar mediante los compuestos de la fórmula I.

Los compuestos preferidos de la fórmula I se caracterizan porque L es dioxano, tetrahidrofurano, o agua.

Se da una preferencia adicional a los compuestos de la fórmula I en donde n es 1, y M es especialmente sodio.

También se prefieren los compuestos de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0.

También es notoria la forma sólida amorfa del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0. Por ejemplo, esta forma se puede utilizar para producir otras modificaciones de cristal, tal como la modificación C. Por

9597

consiguiente, la forma amorfa forma un objeto adicional de la presente invención.

Los compuestos individuales particularmente preferidos que caen dentro del alcance de la fórmula I son los compuestos seleccionados a partir de:

a) la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$:
10.0/promedio; 9.2/fuerte; 8.6/muy débil; 8.1/débil;
10 7.2/fuerte; 6.9/fuerte; 6.4/promedio; 5.82/fuerte; 5.75/fuerte;
5.64/muy fuerte; 5.53/muy débil; 5.13/promedio; 4.97/muy fuerte; 4.65/promedio; 4.30/muy fuerte; 4.22/débil; 4.15/muy débil; 4.02/débil; 3.94/promedio; 3.79/promedio; 3.73/débil; 3.68/promedio; 3.61/débil; 3.58/débil; 3.52/muy fuerte;
15 3.42/muy débil; 3.37/débil; 3.31/muy débil; 3.27/muy débil; 3.23/débil; 3.18/promedio; 3.08/muy débil; 3.03/muy débil; 2.95/muy débil; 2.87/fuerte; 2.82/muy débil; 2.79/muy débil; 2.73/muy débil; 2.68/muy débil; 2.65/muy débil; 2.63/muy débil; 2.60/débil; 2.57/débil;

20 b) la modificación J del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 15.7/débil; 10.2/muy fuerte; 8.2/débil;

96/98

7.8/débil; 7.3/débil; 6.7/débil; 6.5/muy débil; 6.2/promedio;
5.64/muy débil; 5.53/débil; 5.42/débil; 5.09/débil;
4.96/promedio; 4.86/muy débil; 4.60/promedio; 4.37/promedio;
4.24/débil; 4.11/muy fuerte; 3.95/muy débil; 3.90/débil;
5 3.81/muy débil; 3.71/promedio; 3.62/débil; 3.62/muy débil;
3.52/muy débil; 3.43/fuerte; 3.37/débil; 3.32/muy débil;
3.27/débil; 2.94/muy débil; 2.82/promedio;

c) la modificación K del compuesto de la fórmula I, en
donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, caracterizada por
10 el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 13.4/débil;
10.1/muy débil; 9.3/muy fuerte; 7.8/débil; 6.9/muy débil;
6.7/muy débil; 5.63/muy débil; 5.35/promedio; 4.66/débil;
4.44/muy débil; 4.35/débil; 4.12/fuerte; 3.94/fuerte; 3.87/muy
débil; 3.76/débil; 3.61/promedio; 3.49/muy débil; 3.40/muy
15 débil;

d) la modificación C del compuesto de la fórmula I, en
donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, caracterizada por
el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$:
13.1/promedio; 11.0/muy fuerte; 8.8/débil; 7.7/muy fuerte;
20 7.2/muy fuerte; 7.0/débil; 6.4/débil; 6.2/fuerte; 5.96/débil;
5.90/débil; 5.64/fuerte; 5.47/débil; 5.34/promedio; 5.19/débil;
4.79/débil; 4.74/promedio; 4.64/muy débil; 4.55/fuerte;
4.47/débil; 4.35/fuerte; 4.26/promedio; 4.13/débil; 4.06/muy

9799

débil; 3.92/muy fuerte; 3.87/débil; 3.79/muy fuerte;
3.67/débil; 3.61/promedio; 3.58/fuerte; 3.47/débil; 3.32/muy
débil; 3.24/promedio; 3.14/débil; 3.12/débil; 3.07/débil;
3.04/fuerte; 2.97/muy débil; 2.92/muy débil; 2.88/débil;
5 2.82/débil; 2.77/muy débil; 2.74/muy débil; 2.69/débil;
2.66/muy débil; y

e) la modificación I del compuesto de la fórmula I, en
donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1, y s es
1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con
10 d[Å]/intensidad: 1.6/débil; 9.8/muy débil; 8.0/muy fuerte;
7.6/promedio; 6.7/fuerte; 6.4/muy débil; 6.3/débil; 6.1/muy
débil; 5.80/promedio; 5.66/muy débil; 5.47/fuerte; 5.12/muy
débil; 5.08/muy débil; 4.84/débil; 4.76/débil; 4.47/fuerte;
4.40/débil; 4.21/promedio; 4.19/promedio; 4.15/muy débil;
15 4.00/muy débil; 3.93/muy débil; 3.84/promedio; 3.72/muy fuerte;
3.58/promedio; 3.52/promedio; 3.32/muy débil; 3.28/muy débil;
3.25/muy débil; 3.11/muy débil; 3.07/muy débil; 2.95/muy débil;
2.86/débil; 2.82/muy débil; 2.75/muy débil; 2.57/débil;
2.49/muy débil.

20 Se atribuye un significado especial a la modificación
B.

También se da preferencia a:

a) la modificación K del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, producida secando el compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0 (modificación J), a una temperatura de 35°C a 65°C al vacío.

b) la modificación C del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, producida ya sea mediante:

i) el contacto de la forma esencialmente amorfa (modificación A) con aire de una humedad relativa del 98 por ciento, o

ii) mezclando la modificación K del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, con agua, en una proporción del agua a la modificación K de 0.01:1 a 0.4:1, y separando y secando el producto obtenido a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar;

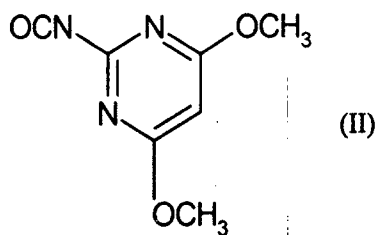
c) la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, producida mediante la adición de agua al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, y L, r, y s se definen como para la fórmula I, en una proporción del agua a este compuesto de 0.05:1 a 20:1, filtrando y secando el residuo de la filtración a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar,

99/101

o producida de preferencia mediante la adición de agua al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0 (modificación K), o al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0 (modificación J), o al 5 compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1, y s es 1 (modificación I), o al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1 (modificación C), en una proporción del agua a la 10 modificación K, J, I, ó C de 0.5:1 a 20:1, filtrando y secando el residuo de la filtración a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar.

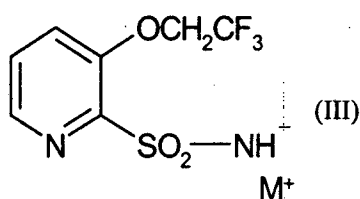
En la modificación K, la estabilidad termodinámica sorprendentemente alta y las propiedades no higroscópicas, son 15 especialmente notorias. La modificación B tiene similarmente una alta estabilidad en la presencia de agua. Esta propiedad es conveniente especialmente en la preparación de formulaciones del ingrediente activo.

El compuesto de la fórmula I se puede producir mediante 20 un proceso generalmente conocido, mediante el cual, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II:



en acetato de etilo, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, formamida dimetílica, acetamida dimetílica, N-metil-2-
 5 pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietiléter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metiléter de butilo terciario, clorobenceno, tolueno, o xileno, con un compuesto de la fórmula III:

10

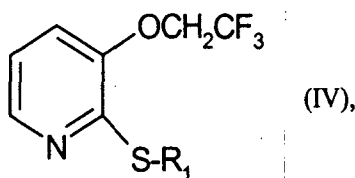


en donde M es como se define en la fórmula I.

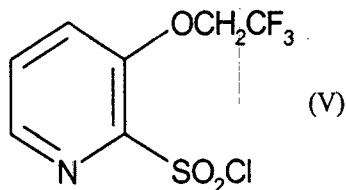
15

El compuesto de la fórmula II se hace reaccionar con el
 compuesto de la fórmula III a temperaturas de -20°C a 180°C, prefiriéndose una escala de temperatura de 30°C a 80°C. Los
 compuestos de las fórmulas II y III se pueden utilizar en cantidades estequiométricas equivalentes, aunque puede ser
 20 conveniente un ligero exceso de isocianato.

La preparación del compuesto de partida de la fórmula II se describe, por ejemplo, en la Patente Europea Número EP-A-0,232,067, página 29. Los compuestos de la fórmula III se pueden preparar, por ejemplo, convirtiendo el compuesto de la fórmula IV:



en donde R_1 es $-\text{CH}_2$ -fenilo o isopropilo, por medio de cloración acuosa, en el compuesto de la fórmula V:



Este compuesto se trata con amoníaco acuoso, y luego la sulfonamida resultante se hace reaccionar con metilato de sodio al 30 por ciento. Estas reacciones son conocidas, y son familiares para el especialista.

Las modificaciones del cristal preferidas de los compuestos de la fórmula I se producen mediante procesos que se

102
104

han desarrollado especialmente para la presente invención. Por consiguiente, estos procesos forman un objeto adicional de la presente invención.

El proceso para la preparación de la modificación J del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0, por consiguiente, se caracteriza porque se agrega una solución del 5 al 25 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahydrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahydrofurano exento de agua.

Después de agregar el 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato, la mezcla de reacción se agita hasta que se termina la conversión. Este proceso de preferencia se realiza a una temperatura de 40°C a 50°C. La modificación J obtenida se puede separar de la mezcla de reacción mediante filtración.

El proceso para la preparación de la modificación K del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, se caracteriza porque se agrega una solución del 5 al 25 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahydrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal

103/105

sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano exento de agua, luego se filtra, y el residuo de la filtración (modificación J) subsecuentemente se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar.

Después de agregar el 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato, la mezcla de reacción se agita hasta que se termina la conversión. Para el secado en esta variante del proceso, se prefieren una temperatura de 40°C a 60°C, y una presión de 0.02 a 0.06 bar.

El proceso para la producción de la modificación C del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, se caracteriza porque se expone ya sea la forma esencialmente amorfa (modificación A) a una atmósfera de humedad relativa del 98 por ciento, o bien la modificación K se mezcla con agua en una proporción del agua a la modificación K de 0.1:1 a 0.4:1, luego se filtra, y el residuo de la filtración subsecuentemente se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar.

Cuando se produce la modificación C, la proporción del agua a la modificación K puede variar de 0.1:1 a 0.4:1, prefiriéndose en articular una proporción de 0.1:1 a 0.3:1. La adición de agua puede tener lugar a una temperatura de 0°C a

104/106

60°C, más preferiblemente a una temperatura de 5°C a 40°C. El secado de la modificación C de preferencia se efectúa a una temperatura de 40°C a 60°C, y a una presión de 0.02 a 0.06 bar.

La modificación C convenientemente se puede producir mediante la adición de N-[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)carbamoyl]-3-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-piridin-2-sulfonamida a una solución de hidróxido de sodio acuoso, después se concentra por evaporación al vacío a una temperatura de 50°C, el residuo así obtenido se agita con dietiléter, se filtra, se seca a temperaturas de $\geq 120^\circ\text{C}$, y la sal esencialmente amorfa así obtenida (modificación A) se expone entonces a una atmósfera de humedad relativa del 98 por ciento.

El proceso para la preparación de la modificación I del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es 1, y s es 1, se caracteriza porque se agrega una solución del 5 al 25 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahydrofurano exento de agua, a una temperatura de 0°C a 30°C, a una suspensión del 10 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahydrofurano exento de agua, y subsecuentemente se agregan de 1 a 20 equivalentes molares de agua, basándose en la sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida.

En esta variante, se prefiere en particular la adición de 2 a 5 equivalentes molares de agua.

El proceso para la producción de la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 1, y s es 1, se caracteriza porque se agrega agua al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, y L, r, y s son como se definen en la fórmula I, en una proporción del agua a este compuesto de 0.5:1 a 20:1, luego tiene lugar la filtración, y el residuo de la filtración se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar.

Una variante preferida del proceso de acuerdo con la invención para la producción de la modificación B, se caracteriza porque se agrega agua al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0 (modificación K), o al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0 (modificación J), o al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es 1, y s es 1 (modificación I), o al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1 (modificación C), en una proporción del agua a la modificación K, J, I, ó C de 0.5:1 a 20:1, luego tiene lugar la filtración, y el residuo de la filtración subsecuentemente se

seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar.

La temperatura durante la adición de agua puede variar de 0°C a 80°C. Se prefiere en particular una temperatura de 5°C a 40°C. El residuo de la filtración se puede secar a temperaturas de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar, de preferencia a una temperatura de 40°C a 60°C, y a una presión de 0.02 a 0.06 bar. Es más conveniente mezclar la suspensión con cristales de siembra de la modificación B con el objeto de acelerar el crecimiento del cristal.

Los compuestos de la fórmula I se pueden utilizar como herbicidas en una forma no modificada, es decir, como se obtengan en la síntesis. Sin embargo, de preferencia se procesan de una manera convencional con los excipientes que se acostumbra en la tecnología de la formulación, por ejemplo en soluciones directamente rociables o diluibles, polvos humectables, polvos solubles o dispersables, granulados solubles o dispersables, polvos secos, y también los denominados fluibles no acuosos. Una composición que se prefiere especialmente de acuerdo con la invención, está presente en la forma de granulados solubles o dispersables, y contiene la modificación del cristal B como el compuesto de la fórmula I.

107/09

Las formulaciones adecuadas para los compuestos de la fórmula I se describen, por ejemplo, en la Publicación Internacional Número WO 97/34485, en las páginas 9 a 13. Como con el tipo de agentes, los métodos de aplicación, tales como rociado, atomización, espolvoreo, humectación, dispersión, o riego, se seleccionan de acuerdo con los objetivos pretendidos y las circunstancias prevalecientes.

Las formulaciones, es decir, los agentes, las preparaciones, o las composiciones que contienen al ingrediente activo de la fórmula I, o cuando menos un ingrediente activo de la fórmula I, y usualmente uno o más auxiliares de formulación sólidos o líquidos, se preparan de una manera conocida, por ejemplo mediante mezcla homogénea y/o molienda de los ingredientes activos con los auxiliares de formulación, normalmente solventes o vehículos sólidos. Adicionalmente se pueden utilizar compuestos de actividad superficial (tensoactivos) para la preparación de las formulaciones. Los ejemplos de los solventes y vehículos sólidos se describen en la Publicación Internacional Número WO 97/34485, en la página 6.

Dependiendo del tipo de ingrediente activo de la fórmula I que se vaya a formular, los compuestos de actividad superficial adecuados son tensoactivos y mezclas de

tensoactivos no iónicos, catiónicos, y/o aniónicos que tengan buenas propiedades dispersantes y humectantes.

Los ejemplos de los tensoactivos aniónicos, no iónicos, y catiónicos adecuados se enlistan, por ejemplo, en la 5 Publicación Internacional Número WO 97/34485, en las páginas 7 y 8.

También los tensoactivos acostumbrados para la técnica de la formulación, y descritos, entre otras cosas, en "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing 10 Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch" (Manual de Tensoactivos), Carl Hanser Verlag, Munich/Viena, 1981, y M. Y H. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Volúmenes I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81, son adecuados para la fabricación de los 15 herbicidas de acuerdo con la invención.

Las formulaciones herbicidas, como regla, contendrán del 0.1 al 99 por ciento en peso, de preferencia del 0.1 al 95 por ciento en peso de herbicida, del 1 al 99.9 por ciento en peso, de preferencia del 5 al 99.8 por ciento en peso de un 20 auxiliar sólido o líquido, y del 0 al 25 por ciento en peso, de preferencia del 0.1 al 25 por ciento en peso de un tensoactivo. Aunque se prefiere formular los productos comerciales como concentrados, el usuario final normalmente utilizará

formulaciones diluidas. Las composiciones también pueden contener ingredientes adicionales, tales como estabilizantes, por ejemplo cuando sea apropiado, aceites vegetales epoxidados (aceite de coco epoxidado, aceite de semilla de colza, o aceite de frijol de soya), antiespumantes, normalmente aceite de silicona, conservadores, reguladores de viscosidad, aglutinantes, y viscosantes, así como fertilizantes u otros agentes químicos.

Los compuestos de la fórmula I normalmente se aplican con éxito a las plantas o al lugar de las mismas en concentraciones de 0.01 a 0.5 kilogramos/hectárea, de preferencia de 0.005 a 0.25 kilogramos/hectárea. La concentración requerida para lograr la acción deseada se puede determinar mediante experimentación. Dependerá del tipo de acción, de la etapa de desarrollo de la planta cultivada, y la hierba, así como de la aplicación (lugar, tiempo, método), y como un resultado de estas variables, puede variar sobre un amplio rango.

Los compuestos de la fórmula I tienen excelentes propiedades herbicidas e inhibidoras del crecimiento, que los hacen adecuados para aplicarse en cultivos de plantas cultivadas, especialmente en cereales, algodón, frijoles de soya, remolacha azucarera, caña de azúcar, plantaciones, colza,

110 #2

maíz, y arroz, y para el control no selectivo de hierbas. También se entenderá que los cultivos significan aquellos cultivos que se han hecho tolerantes a los herbicidas o a clases de herbicidas mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Las hierbas que se van a controlar pueden ser monocotiledóneas, así como hierbas dicotiledóneas, normalmente *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapsis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum halepense*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola*, y *Veronica*.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos de Formulación

<u>F1. Granulados Recubiertos</u>	a)	b)	c)
Ingrediente activo de la Fórmula I.	0.1%	5%	15%
Polietilenglicol, peso molecular:200.	1.0%	2%	3%
Acido silícico altamente dispersado.	0.9%	1%	2%

111/13

Vehículo inorgánico 98.0% 92% 80%
(Ø 0.1-1 mm), tal como CaCO_3 ó SiO_2 .

La sustancia activa finamente molida se aplica
5 uniformemente en una mezcladora al vehículo humedecido con
polietilenglicol. De esta manera se obtienen granulados
recubiertos no polvosos.

10	<u>F2. Granulados para Extrusora</u>	a)	b)	c)	d)
	Ingrediente activo de la	0.1%	3%	5%	15%
	Fórmula I.				
	Ligninsulfonato de sodio	1.5%	2%	3%	4%
	Carboximetilcelulosa	1.4%	2%	2%	2%
15	Caolín	97.0%	93%	90%	79%

El compuesto se mezcla y se muele con los auxiliares, y
la mezcla se humedece con agua. Esta mezcla se extruye y luego
se seca en una corriente de aire.

20

	<u>F3. Polvos Secos</u>	a)	b)	c)
	Ingrediente activo de la	0.1%	1%	5%
	Fórmula I.			

Talco	39.9%	49%	35%
Caolín	60.0%	50%	60%

Se obtienen polvos listos para usarse mezclando el
5 ingrediente activo con los vehículos, y moliendo en un molino
adecuado.

Ejemplo F4: Preparación de un granulado humectable del
compuesto de la fórmula I:

10 Las siguientes sustancias se mezclan y subsecuentemente
se muelen utilizando un molino convencional.

75 por ciento de la modificación del cristal A del
compuesto de la fórmula I.

4 por ciento de sal sódica de ácido
15 dibutilnaftalensulfónico.

8 por ciento de ligninsulfonato de sodio.

0.5 por ciento de desespumante de silicona.

hasta el 100 por ciento de dióxido de silicio.

20 La mezcla subsecuentemente se mezcla con del 22 al 26
por ciento en peso de agua, y se granula. Después de secarse en
una secadora continua comercial hasta una humedad residual de
<4.5 por ciento, el granulado obtenido se tamiza (tamiz de

113
H5

vibración/volteador) hasta un tamaño de grano de 0.4 a 1.6 milímetros. Se obtienen granulados, los cuales contienen al compuesto de la fórmula I como la modificación del cristal C.

5 Ejemplo F5: Preparación de un granulado humectable del compuesto de la fórmula I:

Las siguientes sustancias se mezclan y subsecuentemente se muelen utilizando un molino convencional.

75 por ciento de la modificación del cristal B del
10 compuesto de la fórmula I.

4 por ciento de sal sódica de ácido
dibutilnaftalensulfónico.

8 por ciento de ligninsulfonato de sodio.

0.5 por ciento de desespumante de silicona.

15 hasta el 100 por ciento de dióxido de silicio.

La mezcla subsecuentemente se mezcla con del 18 al 20 por ciento en peso de agua, y se granula. Después de secarse en una secadora continua comercial hasta una humedad residual de
20 <4.5 por ciento, el granulado obtenido se tamiza (tamiz de vibración/volteador) hasta un tamaño de grano de 0.4 a 1.6 milímetros. Se obtienen granulados, los cuales contienen al compuesto de la fórmula I como la modificación del cristal B.

114/H6

Ejemplo F6: Preparación de un granulado humectable del compuesto de la fórmula I:

Las siguientes sustancias se mezclan y subsecuentemente se muelen utilizando un molino convencional.

5 75 por ciento de la modificación del cristal K del compuesto de la fórmula I.

4 por ciento de sal sódica de ácido dibutilnaftalensulfónico.

8 por ciento de ligninsulfonato de sodio.

10 0.5 por ciento de desespumante de silicona.

hasta el 100 por ciento de dióxido de silicio.

La mezcla subsecuentemente se mezcla con del 43 al 48 por ciento en peso de agua, y se granula. Después de secarse en
15 una secadora continua comercial hasta una humedad residual de <4.5 por ciento, el granulado obtenido se tamiza (tamiz de vibración/volteador) hasta un tamaño de grano de 0.4 a 1.6 milímetros. Se obtienen granulados, los cuales contienen al compuesto de la fórmula I como una mezcla de la modificación
20 del cristal B y la modificación del cristal C.

El patrón de polvo de rayos X indica los valores d (intervalos del plano inter-celosía), las intensidades asociadas de las reflexiones de rayos X, y el ángulo de

2 θ [grados]

d [Å]

Intensidad

116/118

	5.6	15.7	débil
	8.6	10.2	muy débil
	10.7	8.2	débil
	11.3	7.8	débil
5	12.1	7.3	débil
	13.1	6.7	débil
	13.6	6.5	muy débil
	14.4	6.2	promedio
	15.7	5.64	muy débil
10	16.0	5.53	débil
	16.3	5.42	débil
	17.4	5.09	débil
	17.9	4.96	promedio
	18.2	4.86	muy débil
15	19.3	4.60	promedio
	20.3	4.37	promedio
	21.0	4.24	débil
	21.6	4.11	muy débil
	22.5	3.95	muy débil
20	22.8	3.90	débil
	23.3	3.81	muy débil
	24.0	3.71	promedio
	24.5	3.62	débil

117/Hg

	25.3	3.52	muy débil
	26.0	3.43	débil
	26.4	3.37	débil
	26.8	3.32	muy débil
5	27.3	3.27	débil
	30.4	2.94	muy débil
	31.7	2.82	promedio

Ejemplo P2: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde
 10 M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0 (modificación K):

La modificación K se obtiene secando la modificación J
 del ejemplo P1 a una temperatura de 60°C, y a una presión de
 0.04 bar. Esta forma de cristal está exenta de agua y exenta de
 solvente: la medición termogravimétrica a 175°C muestra una
 15 pérdida de peso menor del 0.1 por ciento en peso.

Tabla X2: Patrón de polvo de rayos X de la modificación K:

	<u>2θ[grados]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensidad</u>
	6.6	13.4	débil
20	8.8	10.1	muy débil
	9.5	9.3	muy fuerte
	11.4	7.8	débil
	12.9	6.9	muy débil

118
120

	13.3	6.7	muy débil
	15.7	5.63	muy débil
	16.6	5.35	promedio
	19.0	4.66	débil
5	20.0	4.44	muy débil
	20.4	4.35	débil
	21.5	4.12	fuerte
	22.6	3.94	fuerte
	22.9	3.87	muy débil
10	23.7	3.76	débil
	24.6	3.61	promedio
	25.5	3.49	muy débil
	26.2	3.40	muy débil

15 Ejemplo P3: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde
M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1, y s es 1
(modificación I):

20 Una solución de 19.9 gramos de 4,6-dimetoxi-pirimidin-
2-isocianato en 350 gramos de tetrahidrofurano (exento de
agua), se agrega a una temperatura de 25°C a una suspensión de
34.2 gramos de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridin-
ilsulfonamida en 200 mililitros de tetrahidrofurano exento de
agua.

119/121

La mezcla de reacción se agita a una temperatura de 25°C hasta que se termina la conversión. Luego, se agregan 10 gramos de agua, y la mezcla se agita durante 18 horas. Finalmente se obtiene la modificación I filtrando y lavando con tetrahidrofurano exento de agua.

Tabla X3: Patrón de polvo de rayos X de la modificación I:

<u>2θ[grados]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensidad</u>
7.6	11.6	débil
9.0	9.8	muy débil
10 11.0	8.0	muy fuerte
11.6	7.6	promedio
13.3	6.7	fuerte
13.7	6.4	muy débil
14.0	6.3	débil
15 14.4	6.1	muy débil
15.3	5.80	promedio
15.6	5.66	muy débil
16.2	5.47	fuerte
17.3	5.12	muy débil
20 17.4	5.08	muy débil
18.3	4.84	débil
18.6	4.76	débil
19.8	4.47	fuerte

120/22

	20.1	4.40	débil
	21.1	4.21	promedio
	21.2	4.19	promedio
	21.4	4.15	muy débil
5	22.2	4.00	muy débil
	22.6	3.93	muy débil
	23.2	3.84	promedio
	23.9	3.72	muy fuerte
	24.8	3.58	promedio
10	25.3	3.52	promedio
	26.9	3.32	muy débil
	27.2	3.28	muy débil
	27.5	3.25	muy débil
	28.7	3.11	muy débil
15	29.0	3.07	muy débil
	30.2	2.95	muy débil
	31.2	2.86	débil
	31.7	2.82	muy débil
	32.6	2.75	muy débil
20	34.9	2.57	débil
	36.0	2.49	muy débil

121/23

Ejemplo P4: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde**M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1 (modificación B):**

La modificación B se obtiene selectivamente suspendiendo 100 gramos de la modificación K preparada en el
5 Ejemplo P2, en 230 gramos de agua durante 15 minutos, luego sembrando de preferencia con 1 a 3 gramos de cristales de siembra de la modificación B, y agitando la suspensión a una temperatura de 20°C a 25°C hasta que se termina la transformación. La suspensión subsecuentemente se filtra, y el
10 residuo de la filtración se seca a una temperatura de 60°C, y a una presión de 0.04 bar, hasta que se obtenga un peso constante.

Tabla X4: Patrón de polvo de rayos X de la modificación B:

15	<u>2θ[grados]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensidad</u>
	8.9	10.0	promedio
	9.6	9.2	fuerte
	10.3	8.6	muy débil
	11.0	8.1	débil
20	12.2	7.2	fuerte
	12.9	6.9	fuerte
	13.8	6.4	promedio
	15.2	5.82	fuerte

122724

	15.4	5.75	fuerte
	15.7	5.64	muy fuerte
	16.0	5.53	muy débil
	17.3	5.13	promedio
5	17.8	4.97	muy fuerte
	19.1	4.65	promedio
	20.6	4.30	muy fuerte
	21.0	4.22	débil
	21.4	4.15	muy débil
10	22.1	4.02	débil
	22.5	3.94	débil
	23.4	3.79	promedio
	23.8	3.73	débil
	24.2	3.68	promedio
15	24.6	3.61	débil
	24.8	3.58	débil
	25.3	3.52	muy fuerte
	26.0	3.42	muy débil
	26.4	3.37	débil
20	26.9	3.31	muy débil
	27.3	3.27	muy débil
	27.6	3.23	débil
	28.0	3.18	promedio

123
125

	28.9	3.08	muy débil
	29.4	3.03	muy débil
	30.3	2.95	muy débil
	31.2	2.87	fuerte
5	31.7	2.82	muy débil
	32.1	2.79	muy débil
	32.7	2.73	muy débil
	33.4	2.68	muy débil
	33.8	2.65	muy débil
10	34.0	2.63	muy débil
	34.5	2.60	débil
	34.9	2.57	débil

Las formas de los cristales A, C, F, I, y J también se
15 pueden transformar en la forma B de una manera análoga. Al
hacerlo así, estas formas de cristal también pueden estar
todavía húmedas con solvente. En este caso, se puede
incrementar ligeramente la cantidad de agua.

20 Ejemplo P5: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde
M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0 (modificación C):

100 gramos de la modificación K producida en el Ejemplo
P2, se mezclan con 20 gramos de agua por la duración de 3

124/26

horas, y subsecuentemente se secan a una temperatura de 60°C, y a una presión de 0.04 bar.

Tabla X5: Patrón de polvo de rayos X de la modificación C:

	<u>2θ[grados]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensidad</u>
5	6.7	13.1	promedio
	8.1	11.0	muy fuerte
	10.1	8.8	débil
	11.4	7.7	muy débil
10	12.2	7.2	muy fuerte
	12.7	7.0	débil
	13.9	6.4	débil
	14.3	6.2	fuerte
	14.9	5.96	débil
15	15.0	5.90	débil
	15.7	5.64	fuerte
	16.2	5.47	débil
	16.6	5.34	promedio
	17.1	5.19	débil
20	18.5	4.79	débil
	18.7	4.74	promedio
	19.1	4.64	muy débil
	19.5	4.55	fuerte

15/2/27

	19.9	4.47	débil
	20.4	4.35	fuerte
	20.8	4.26	promedio
	21.5	4.13	débil
5	21.9	4.06	muy débil
	22.7	3.92	muy fuerte
	23.0	3.87	débil
	23.5	3.79	muy fuerte
	24.2	3.67	débil
10	24.6	3.61	promedio
	24.9	3.58	fuerte
	25.7	3.47	débil
	26.9	3.32	muy débil
	27.5	3.24	promedio
15	28.4	3.14	débil
	28.6	3.12	débil
	29.1	3.07	débil
	29.3	3.04	fuerte
	30.1	2.97	muy débil
20	30.6	2.92	muy débil
	31.0	2.88	débil
	31.7	2.82	débil
	32.3	2.77	muy débil

126/28

32.7	2.74	muy débil
33.3	2.69	débil
33.7	2.66	muy débil

5 Ejemplo P6: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde
M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, en una forma
esencialmente amorfa (modificación A):

Se agregan 1.56 gramos de N-[(4,6-dimetoxi-2-
pirimidin)carbamoil]-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)-piridin-2-
10 sulfonamida a una temperatura de 20°C, a una solución de 40
mililitros de hidróxido de sodio 0.1N acuoso. La mezcla de
reacción se agita durante 18 horas a una temperatura de 20°C.
El residuo obtenido después de la concentración por evaporación
al vacío a una temperatura de 50°C, subsecuentemente se agita
15 con éter, y se filtra. Se obtiene la modificación A secando el
filtrado a temperaturas elevadas (>120°C).

Ejemplo P7: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde
M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0 (modificación C), a partir
20 de la modificación A:

Se exponen los cristales de la modificación A a una
atmósfera de humedad relativa del 98 por ciento durante 4 horas

127/29

a una temperatura de 20°C. Se obtiene la modificación C con los datos cristalográficos dados en el Ejemplo P5.

Ejemplo P8: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde

M es sodio, n es 1, r es 2, L es dioxano, y s es 0

(modificación G):

15 gramos de la modificación A producida, por ejemplo, como en el Ejemplo P6, se agitan en 85 gramos de dioxano durante 2-1/2 días a una temperatura de 20°C, y la mezcla subsecuentemente se filtra. Después de la filtración, se obtiene la modificación G como el residuo de la filtración, con los datos cristalográficos de rayos X dados en la Tabla X8.

Tabla X8: Patrón de polvo de rayos X de la modificación G:

<u>2θ[grados]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensidad</u>
5.8	15.3	fuerte
7.0	12.7	muy débil
8.4	10.5	débil
11.1	7.9	promedio
12.8	6.9	promedio
13.4	6.6	muy débil
14.3	6.2	muy fuerte
14.9	5.96	promedio

120-
130

	17.4	5.08	promedio
	17.8	4.98	débil
	18.3	4.84	promedio
	19.3	4.60	promedio
5	19.7	4.51	promedio
	19.8	4.47	muy débil
	20.8	4.27	débil
	21.0	4.23	promedio
	22.3	3.98	promedio
10	22.7	3.91	promedio
	23.3	3.81	débil
	23.9	3.71	fuerte
	24.4	3.65	promedio
	24.9	3.57	débil
15	25.4	3.50	promedio
	26.2	3.39	muy débil
	26.7	3.33	débil
	28.9	3.08	muy débil
	29.5	3.02	muy débil
20	30.5	2.93	débil

129
BT

Ejemplo P9: Preparación del compuesto de la fórmula I, en donde
M es sodio, n es 1, r es 1, L es dioxano, y s es 0
(modificación F):

La modificación F se obtiene exponiendo a la
 5 modificación G producida en el Ejemplo P8 a una atmósfera de
 humedad relativa del 50 por ciento durante un período de 8 días
 a una temperatura de 20°C a 25°C.

Tabla X9: Patrón de polvo de rayos X de la modificación G:

10	<u>2θ[grados]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensidad</u>
	6.0	14.7	muy débil
	7.0	12.6	muy débil
	8.1	10.9	promedio
	11.4	7.8	promedio
15	12.0	7.4	muy débil
	12.7	7.0	débil
	13.4	6.6	débil
	14.3	6.2	débil
	16.2	5.45	fuerte
20	18.0	4.91	promedio
	18.4	4.83	débil
	18.6	4.76	muy débil
	20.8	4.28	muy débil

130
132

21.7	4.10	débil
22.2	4.00	muy débil
23.7	3.75	muy fuerte
24.7	3.60	muy débil

Ejemplos Biológicos

Ejemplo B1: Acción herbicida antes del surgimiento de las plantas (acción pre-emergente)

Las plantas de prueba monocotiledonas y dicotiledonas se siembran en tierra estándar en macetas de plástico. Inmediatamente después de la siembra se rocían las sustancias de ensayo (500 l de agua/ha) como suspensión acuosa (preparada a partir de un polvo para aspersión al 25% (ejemplo F3, b) conforme a la Publicación Internacional Número WO 97/34485), según la dosificación de 1-250 g AS/ha. A continuación, las plantas de prueba se cultivan en un invernadero bajo condiciones óptimas. Después de una duración de la prueba de 3 semanas, se evalúa la misma con una escala de calificaciones de 9 grados (1 = daño total, 9 = ningún daño). En este ensayo, los compuestos de la fórmula I presentan un buen efecto herbicida.

Se obtienen los mismo resultados si los compuestos de la fórmula I conforme a los ejemplos F2 y F4 hasta F8 se formulan según la Publicación Internacional Número WO 97/34485.

131
133Ejemplo B2: Acción herbicida post-emergente

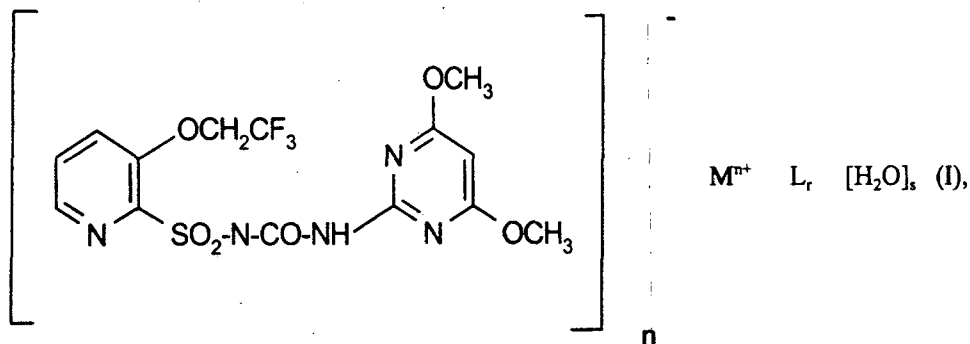
Las plantas de prueba monocotiledonas y dicotiledonas se siembran en tierra estándar en macetas de plástico en un invernadero y en la etapa de 4 a 6 hojas se rocían con una suspensión acuosa de las sustancias de ensayo de la fórmula I, preparada a partir de un polvo para aspersión al 25% (ejemplo F3, b) conforme a la Publicación Internacional Número WO 97/34485, según la dosificación de 1-250 g AS/ha. A continuación, las plantas de prueba se cultivan en el invernadero bajo condiciones óptimas. Después de una duración de la prueba de aproximadamente 18 días, se evalúa la misma. En este ensayo, los compuestos de la fórmula I presentan un buen efecto herbicida.

Se obtienen los mismo resultados si los compuestos de la fórmula I conforme a los ejemplos F2 y F4 hasta F8 se formulan según la Publicación Internacional Número WO 97/34485.

132
134

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I:



en donde:

M es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo;

n es 1 ó 2;

r y s, independientemente uno del otro, son 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2-1/2 ó 3; y

L es acetato de etilo, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, formamida dimetílica, acetamida dimetílica, N-metil-2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietiléter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metiléter de butilo terciario, clorobenceno, tolueno, o xileno, con la condición de r sea diferente de 1-1/2 si L es dioxano y s es 0.

133
B5

2. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde M es sodio, potasio, magnesio, o calcio.

3. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde L es dioxano, tetrahidrofurano, o agua.

4. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 en donde n es 1, y M es sodio.

5. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0.

6. Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionados a partir de:

a) la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$:
10.0/promedio; 9.2/fuerte; 8.6/muy débil; 8.1/débil; 7.2/fuerte; 6.9/fuerte; 6.4/promedio; 5.82/fuerte; 5.75/fuerte; 5.64/muy fuerte; 5.53/muy débil; 5.13/promedio; 4.97/muy fuerte; 4.65/promedio; 4.30/muy fuerte; 4.22/débil; 4.15/muy débil; 4.02/débil; 3.94/promedio; 3.79/promedio; 3.73/débil; 3.68/promedio; 3.61/débil; 3.58/débil; 3.52/muy fuerte; 3.42/muy débil; 3.37/débil; 3.31/muy débil; 3.27/muy débil;

134
136

3.23/débil; 3.18/promedio; 3.08/muy débil; 3.03/muy débil;
2.95/muy débil; 2.87/fuerte; 2.82/muy débil; 2.79/muy débil;
2.73/muy débil; 2.68/muy débil; 2.65/muy débil; 2.63/muy débil;
2.60/débil; 2.57/débil;

5 b) la modificación J del compuesto de la fórmula I, en
donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es
0, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con
d[Å]/intensidad: 15.7/débil; 10.2/muy fuerte; 8.2/débil;
7.8/débil; 7.3/débil; 6.7/débil; 6.5/muy débil; 6.2/promedio;
10 5.64/muy débil; 5.53/débil; 5.42/débil; 5.09/débil;
4.96/promedio; 4.86/muy débil; 4.60/promedio; 4.37/promedio;
4.24/débil; 4.11/muy fuerte; 3.95/muy débil; 3.90/débil;
3.81/muy débil; 3.71/promedio; 3.62/débil; 3.62/muy débil;
3.52/muy débil; 3.43/fuerte; 3.37/débil; 3.32/muy débil;
15 3.27/débil; 2.94/muy débil; 2.82/promedio;

c) la modificación K del compuesto de la fórmula I, en
donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, caracterizada por
el patrón de polvo de rayos X con d[Å]/intensidad: 13.4/débil;
10.1/muy débil; 9.3/muy fuerte; 7.8/débil; 6.9/muy débil;
20 6.7/muy débil; 5.63/muy débil; 5.35/promedio; 4.66/débil;
4.44/muy débil; 4.35/débil; 4.12/fuerte; 3.94/fuerte; 3.87/muy
débil; 3.76/débil; 3.61/promedio; 3.49/muy débil; 3.40/muy
débil;

135/37

d) la modificación C del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, **r** es 0, y **s** es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$:
13.1/promedio; 11.0/muy fuerte; 8.8/débil; 7.7/muy fuerte;
5 7.2/muy fuerte; 7.0/débil; 6.4/débil; 6.2/fuerte; 5.96/débil;
5.90/débil; 5.64/fuerte; 5.47/débil; 5.34/promedio; 5.19/débil;
4.79/débil; 4.74/promedio; 4.64/muy débil; 4.55/fuerte;
4.47/débil; 4.35/fuerte; 4.26/promedio; 4.13/débil; 4.06/muy
débil; 3.92/muy fuerte; 3.87/débil; 3.79/muy fuerte;
10 3.67/débil; 3.61/promedio; 3.58/fuerte; 3.47/débil; 3.32/muy
débil; 3.24/promedio; 3.14/débil; 3.12/débil; 3.07/débil;
3.04/fuerte; 2.97/muy débil; 2.92/muy débil; 2.88/débil;
2.82/débil; 2.77/muy débil; 2.74/muy débil; 2.69/débil;
2.66/muy débil; y

15 e) la modificación I del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, **n** es 1, L es tetrahidrofurano, **r** es 1, y **s** es 1, caracterizada por el patrón de polvo de rayos X con $d[\text{\AA}]/\text{intensidad}$: 1.6/débil; 9.8/muy débil; 8.0/muy fuerte;
7.6/promedio; 6.7/fuerte; 6.4/muy débil; 6.3/débil; 6.1/muy
20 débil; 5.80/promedio; 5.66/muy débil; 5.47/fuerte; 5.12/muy
débil; 5.08/muy débil; 4.84/débil; 4.76/débil; 4.47/fuerte;
4.40/débil; 4.21/promedio; 4.19/promedio; 4.15/muy débil;
4.00/muy débil; 3.93/muy débil; 3.84/promedio; 3.72/muy fuerte;

3.58/promedio; 3.52/promedio; 3.32/muy débil; 3.28/muy débil;
3.25/muy débil; 3.11/muy débil; 3.07/muy débil; 2.95/muy débil;
2.86/débil; 2.82/muy débil; 2.75/muy débil; 2.57/débil;
2.49/muy débil.

5 7. Un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la
reivindicación 1, en donde:

a) M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0 (modificación
K), producido secando el compuesto de la fórmula I, en donde M
es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0
10 (modificación J), a una temperatura de 35°C a 65°C al vacío,

o en donde:

b) M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1 (modificación
C), producido mediante cualquiera de:

i) el contacto de la forma esencialmente amorfa
15 (modificación A) con aire de una humedad relativa del 98 por
ciento, o

ii) mezclando la modificación K del compuesto de la
fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, con
agua, en una proporción del agua a la modificación K de 0.01:1
20 a 0.4:1, y separando y secando el producto obtenido a una
temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar;

o en donde:

c) M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1 (modificación B), producido mediante la adición de agua al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, y L, r, y s se definen como para la fórmula I, en una proporción del agua a este compuesto de 0.05:1 a 20:1, luego filtrando y secando el residuo de la filtración a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar.

8. Un método para la preparación de compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

a) con el objeto de producir la modificación J del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$, y s es 0, se agrega una solución del 5 al 35 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahidrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano exento de agua;

b) con el objeto de producir la modificación K del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 0, se agrega una solución del 5 al 35 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahidrofurano exento de agua, a una temperatura de 35°C a 65°C, a una suspensión del 15 al 35 por ciento en peso de sal sódica de 3-

(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano exento de agua, luego se filtra, y el residuo de la filtración (modificación J) subsecuentemente se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar;

5 c) con el objeto de producir la modificación C del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 0, y s es 1, se expone ya sea la forma esencialmente amorfa (modificación A) a una atmósfera de humedad relativa del 98 por ciento, o bien la modificación K se mezcla con agua en una
10 proporción del agua a la modificación K de 0.1:1 a 0.4:1, luego se filtra, y el residuo de la filtración subsecuentemente se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una presión de 0.01 a 0.1 bar;

d) con el objeto de producir de la modificación I del
15 compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1, y s es 1, se agrega una solución del 5 al 35 por ciento en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidin-2-isocianato en tetrahidrofurano exento de agua, a una temperatura de 0°C a 30°C, a una suspensión del 10 al 35 por
20 ciento en peso de sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano exento de agua, y subsecuentemente se agregan de 1 a 20 equivalentes molares de

139-141

agua, basándose en la sal sódica de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida; y

5 e) con el objeto de producir la modificación B del compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, r es 1, y s es 1, se agrega agua al compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, n es 1, y L, r, y s son como se definen en la fórmula I, en una proporción del agua a este compuesto de 0.5:1 a 20:1, luego tiene lugar la filtración, y el residuo de la filtración se seca a una temperatura de 30°C a 90°C, y a una
10 presión de 0.01 a 0.1 bar.

9. Una composición herbicida e inhibidora del crecimiento de las plantas, la cual comprende una cantidad herbicidamente efectiva del compuesto de la fórmula I en un vehículo inerte.

15 10. Un método para controlar el crecimiento indeseable de plantas, el cual comprende tratar las plantas o el lugar de las mismas con una cantidad herbicidamente efectiva de un ingrediente activo de la fórmula I, o de una composición que contenga este ingrediente activo.

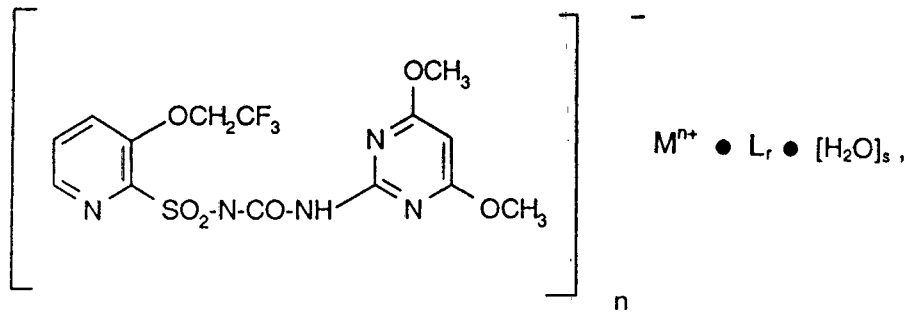
20 11. Un método para inhibir el crecimiento de las plantas, el cual comprende tratar las plantas o el lugar de las mismas con una cantidad herbicidamente efectiva de un

ingrediente activo de la fórmula I, o de una composición que contenga este ingrediente activo.

12. El uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 9 para controlar el crecimiento indeseable de plantas.

142

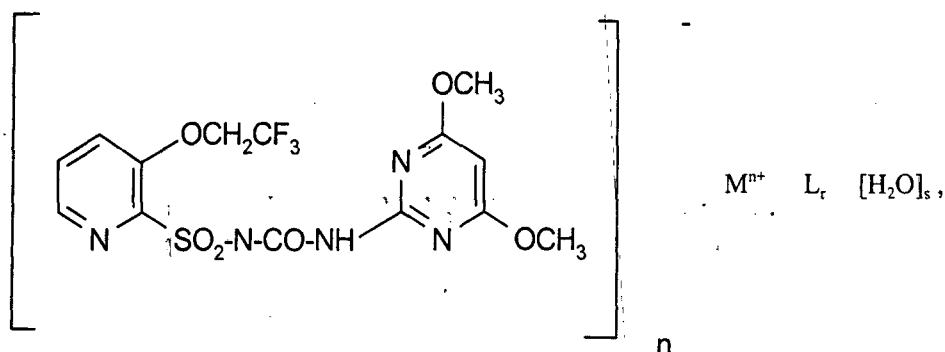
~~88~~
~~145~~



141-43

RESUMEN DE LA INVENCION

Los compuestos de la fórmula I:



en donde:

M es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo;

10 n es 1 ó 2;

r y s , independientemente uno del otro, son 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2-1/2 ó 3; y

L es acetato de etilo, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, formamida dimetílica, acetamida dimetílica, N-metil-
 15 2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietiléter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metiléter de butilo terciario, clorobenceno, tolueno, o xileno, con la condición de r sea diferente de 1-1/2 si L es dioxano y s es 0, son adecuados para
 20 utilizarse como herbicidas.

* * * * *

Retirados folios 144, 146-149: artes finales,
tarjetas y extractos. 2002-07-10
202043

El suscrito, WILLY I. DE WINTER
GALLEGOS, Av. Horacio 528-404, 11570
México, D. F., perito traductor
autorizado para los idiomas Alemán-
Español, certifica que la anterior
es una traducción fiel y correcta
del documento adjunto.



México, D. F.

10 FEB. 2000

WILLY I. DE WINTER GALLEGOS

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 150

Radicación no 00-9716

Concepto Técnico no 1376 Clasificación Internacional de Patentes: A 01 N 47/36, 43/40

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|--|--|
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] | NO ☒] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☒] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] | NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se acepta título nuevo en folio 60. Se aceptan modificaciones a los capítulos descriptivo y reivindicatorio (folios 62-72) según las observaciones hechas en el primer examen de forma. Se acepta extracto para publicación junto con tarjetas de archivos temático y de propietarios y el arte final Se acepta la prioridad.

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-07-12

2020
Bogotá D.C.

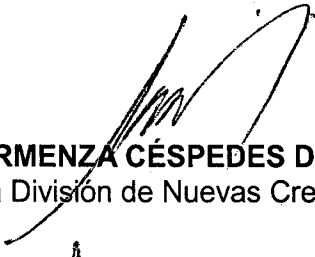
Doctora
JIMENA ESCOBAR URIBE
Apoderada

REFERENCIA:	Radicación No.	00-9716
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1376
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase

Dado en Bogotá D.C., a los **31 JUL. 2002**


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, **4ayo/2003** El extracto de esta solicitud fue publicado en el número **521** de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha **30-oct-2002**. El término hábil señalado por la ley expiró el **29-01-2003** y SI NOX se presentaron oposiciones por parte de terceros.

145

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RADICACIÓN: 0-9716

EDICTO No. 9367

LA SECRETARÍA GENERAL AD-HOC HACE SABER:

Que esta Superintendencia profirió **Resolución No. 14635 de 29-MAY-2003**. Que el contenido de la parte resolutive es como sigue: El Superintendente de Industria y Comercio.

RESUELVE

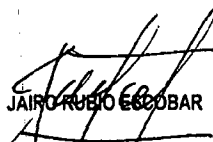
ARTICULO PRIMERO: Declarar abandonada la solicitud de privilegio de patente de invención contenida en el expediente de la referencia.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución a la doctora Jimena Escobar Uribe, o a quien haga sus veces, quien actúa como apoderada de Novartis AG., entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición interpuesto ante el Superintendente de Industria y Comercio, al momento de la notificación o dentro de los 5 días hábiles siguientes a ella.

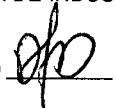
NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los **29 MAYO 2003**

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,


JAIR RUBIO ESCOBAR

Para notificar a los interesados, se fija el presente EDICTO en lugar visible al público en la SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, por el término de (10) diez días hábiles contados a partir de las 8:30 a.m. de hoy.

Secretaría General Ad-Hoc **19-JUN-2003** 037 Este edicto se desfija hoy **04-JUL-2003** a las cinco (5:00 p.m.) 
Secretaría General Ad-Hoc
EDICTO No. 9367