

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390478** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.04.04

(22) Дата подачи заявки
2021.07.30

(51) Int. Cl. *A01N 25/12* (2006.01)
A01N 57/20 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)
C07F 9/30 (2006.01)

(54) **КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМА АММОНИЕВОЙ СОЛИ L-ГЛЮФОСИНАТА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **202021033002**

(32) **2020.07.31**

(33) **IN**

(86) **PCT/IB2021/056951**

(87) **WO 2022/024052 2022.02.03**

(71) Заявитель:
ЮПЛ ЛИМИТЕД (IN)

(72) Изобретатель:

Кини Прашант Васант, Мудалиар

Чандрасекар Дайал, Мишра

Ашишкумар Равиндра, Шелке

Сантош Ганпат (IN)

(74) Представитель:

Кузнецова С.А. (RU)

(57) Изобретение относится к новой кристаллической форме аммониевой соли L-глюфосината и способу ее получения. В настоящем изобретении также предложены композиции, содержащие указанную форму, и способ управления ростом нежелательных растений с использованием указанных композиций.

A1

202390478

202390478

A1

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМА АММОНИЕВОЙ СОЛИ L-ГЛЮФОСИНАТА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к новой твердой форме аммониевой соли L-глюфосината и способу ее получения. В настоящем изобретении также предложены композиции, содержащие указанную форму, и способ управления ростом нежелательных растений с использованием указанных композиций.

Предпосылки создания изобретения

DL-гомоаланин-4-ил(метил)фосфиновая кислота (глюфосинат) и ее соли представляют собой производные аминокислот с гербицидной активностью. Производные аминокислот являются активными в L-форме. Для получения чистого активного ингредиента было разработано несколько способов получения L-гомоаланин-4-ил(метил)фосфиновой кислоты (L-глюфосинат) и, в частности, ее аммониевой соли.

Многие процессы синтеза заканчиваются солью присоединения кислоты L-глюфосината, из которой необходимо получать соответствующую свободную кислоту (L-глюфосинат) или ее аммониевую соль. Соли предпочтительны для продажи из-за высокой растворимости в воде.

В US4226941 описано получение L-глюфосината или его соли путем ферментации.

В US5869668 и CN111072718A описано получение L-глюфосината или его соли разделением посредством осаждения одной из диастереомерных солей с использованием хирального основания с последующим процессом выделения.

В US7795464 раскрыто получение L-глюфосината с помощью асимметричной реакции синтеза.

В CN105541906A раскрыт двухстадийный способ получения аммониевой соли L-глюфосината, начиная с гидрохлоридной соли L-глюфосината, с использованием водно-спиртовой системы растворителей и аммиака.

В большинстве случаев в конце реакции получают соль присоединения L-глюфосината, которую требуется преобразовать в соль аммония или соль щелочного металла L-глюфосината. Это можно осуществлять двумя способами, либо путем превращения соли присоединения кислоты в свободную кислоту с последующим превращением в желаемую соль, либо путем превращения соли присоединения кислоты в желаемую соль.

При использовании любого из описанных способов процесс выделения требует последующего процесса обработки, включающего сложные процедуры с использованием ионообменной колонки или обработки соли присоединения кислоты L-глюфосината

опасными химическими веществами, такими как этиленоксид и пропиленоксид. Приготовление и очистка аммониевой соли L-глюфосината часто требует многостадийного процесса, который включает процедуры гидролиза и кристаллизации, влияющие на выход и чистоту продукта.

Таким образом, существует потребность в новой твердой форме аммониевой соли L-глюфосината и в разработке способа производства для получения аммониевой соли L-глюфосината высокой чистоты, которая не содержит соли присоединения кислоты L-глюфосината и/или L-глюфосината, начиная с соли присоединения кислоты L-глюфосината.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что аммониевая соль L-глюфосината, имеющая высокую чистоту и высокий выход, может быть приготовлена из соли присоединения кислоты L-глюфосината за одну стадию. В настоящем изобретении также предложена кристаллическая форма аммониевой соли L-глюфосината, полезная для получения и применения в составляемых продуктах.

Цель изобретения

Целью изобретения является создание новой твердой формы аммониевой соли L-глюфосината.

Другой целью является разработка простого и удобного способа производства аммониевой соли L-глюфосината.

Еще одной целью является создание одностадийного способа получения аммониевой соли L-глюфосината.

Еще одной целью является разработка способа получения аммониевой соли L-глюфосината, которая по существу не содержит соли присоединения кислоты L-глюфосината и/или L-глюфосината и любых других побочных продуктов реакции.

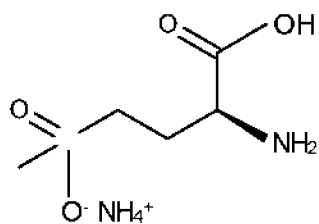
Другой целью является получение аммониевой соли L-глюфосината высокой чистоты и при высоком выходе.

Изложение сущности изобретения

В одном аспекте в настоящем изобретении предложена новая твердая форма аммониевой соли L-глюфосината.

В другом аспекте в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма аммониевой соли L-глюфосината, по существу не содержащая соли присоединения кислоты L-глюфосината и/или L-глюфосината и любых других побочных продуктов реакции.

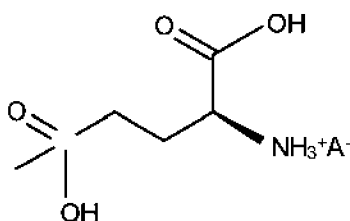
В другом аспекте в настоящем изобретении предложен способ получения соединения, выраженного следующей формулой (I)



Формула (I),

причем указанный способ включает:

- a) суспендирование соединения соли присоединения кислоты, выраженного следующей формулой (II), где A^- представляет собой анион, в растворителе для образования суспензии,



Формула (II)

- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком до полного растворения соединения, выраженного формулой (II), для образования раствора; и
- c) осаждение соединения, выраженного формулой (I)

В другом аспекте в настоящем изобретении предложен способ получения соединения, выраженного формулой (I), включающий:

- a) суспендирование соединения соли присоединения кислоты, выраженного формулой (II), в спиртовом растворителе в массовом соотношении соединения, выраженного формулой (II), и спирта от около 1:5 до около 1:15 для образованием суспензии
- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях до полного растворения соединения, выраженного формулой (II), для образованием раствора; и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения соединения, выраженного формулой (I).

В другом аспекте настоящего изобретения предложена аммониевая соль L-глюкофосината, имеющая среднее по объему распределение частиц по размерам со значением D50, которое меньше или равно около 250 мкм, конкретнее, от около 1 мкм до около 200 мкм и наиболее конкретно от около 10 мкм до около 175 мкм.

В настоящем изобретении также предложено применение кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината для получения других форм L-глюфосината или других его солей.

Настоящее изобретение также охватывает применение кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината по настоящему изобретению для получения агрохимических композиций и/или составов.

В другом аспекте настоящего изобретения предложены агрохимические композиции, содержащие кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината по настоящему изобретению.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложены агрохимические составы, содержащие кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината и по меньшей мере одну агрохимически приемлемую добавку/эксципиент.

Настоящее изобретение включает способы получения вышеупомянутых агрохимических составов аммониевой соли L-глюфосината, содержащих кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината и по меньшей мере одну агрохимически приемлемую добавку/эксципиент.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ управления ростом нежелательных растений, включающий воздействие на растения или их локус кристаллической формой I аммониевой соли L-глюфосината.

Краткое описание графических материалов:

Фигура 1: рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината, записанная с использованием Cu-K α -излучения.

Фигура 2: термограмма кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината, записанная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Фигура 3: хроматограмма ВЭЖХ аммониевой соли L-глюфосината, полученной в соответствии с настоящим изобретением.

Фигура 4: хиральная хроматограмма ВЭЖХ аммониевой соли L-глюфосината, полученной в соответствии с настоящим изобретением.

Фигура 5: распределение частиц аммониевой соли L-глюфосината по размерам.

Подробное описание изобретения

В любом аспекте или варианте осуществления, описанном ниже в настоящем документе, выражение «включающий» может быть заменено выражениями «состоящий из» или «состоящий фактически из» или «состоящий по существу из». Кроме того, термины «включающий», «имеющий», «охватывающий», «содержащий», «характеризующийся»,

их варианты (например, «включает», «имеет» и «охватывает», «содержит» и т. д.) и аналогичные термины, используемые в настоящем документе, включая формулу изобретения, являются инклюзивными и/или неограничивающими, имеют то же значение, что и слово «содержащий» и его варианты (например, «содержать» и «содержит») и не исключают дополнительных, неперечисленных элементов или этапов способа, иллюстративно. Используемое в данном контексте выражение «по существу не содержит» следует понимать как означающее, что кристаллическая форма содержит 20% или менее, 10% или менее, 5% или менее, 2% или менее, или 1% или менее любой другой формы или соли указанного соединения, как измерено, например, с помощью PXRD. Используемый в настоящем документе термин «около» относится к измеряемому значению, такому как параметр, количество, продолжительность временного периода и т. п., и означает, что они включают отклонения +/-15% или менее, конкретнее, отклонения +/-10% или менее, более конкретно, отклонения +/-5% или менее, еще более конкретно, отклонения +/-1% или менее, а еще более конкретно, отклонения +/-0,1% или менее от конкретно описанных значений, до тех пор, пока такие отклонения являются подходящими для выполнения функций в изобретении, описанном в настоящем документе. Кроме того, следует понимать, что значение, к которому относится модифицирующий термин «около», само по себе описано в настоящем документе.

В одном аспекте в настоящем изобретении предложена новая твердая форма аммониевой соли L-глюфосината.

В контексте настоящего изобретения аммониевая соль L-глюфосината представляет собой кристаллическую форму аммониевой соли L-глюфосината, упоминаемую в настоящем документе как форма I. В настоящем описании термины «аммониевая соль L-глюфосината», «L-глюфосинат аммония» и «кристаллическая форма аммониевой соли L-глюфосината» используются взаимозаменяемо и относятся к кристаллической форме I.

Соответственно, в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината.

В настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая по меньшей мере на 80 масс.%, в частности, по меньшей мере на 90 масс.% состоит из формы I аммониевой соли L-глюфосината.

Кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината может быть идентифицирована с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии на основе ее дифрактограммы.

Обычно кристаллическая форма аммониевой соли L-глюфосината характеризуется по существу таким профилем рентгеновской порошковой дифрактограммы, который показан на фигуре 1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере три из следующих пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$), около 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере пик, указанный как значение 2θ ($\pm 0,2^\circ$), около 9,0, 13,1, 14,1 и 18,9.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере один пик, выбранный из группы 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ .

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ , имеющее относительную интенсивность по меньшей мере 30% по сравнению с наибольшим пиком интенсивности при 18,9.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеющих относительную интенсивность по меньшей мере 30% по сравнению с наибольшим пиком интенсивности при 18,9.

В другом варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеющих относительную интенсивность по меньшей мере 50% по сравнению с наибольшим пиком интенсивности при 18,9.

В одном варианте осуществления кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Си-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеет следующую интенсивность пика в %:

Значение пика (2θ ($\pm 0,2^\circ$))	Интенсивность (%)
17,6	88,3
18,2	80,6
18,9	100,0
23,5	54,3

В другом варианте осуществления кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Си-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеет следующую интенсивность пика в %:

Значение пика (2θ ($\pm 0,2^\circ$))	Интенсивность (%)
17,5	79,8
18,1	49,3
18,9	100,0
23,4	53,2

В другом варианте осуществления кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Си-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеет следующую интенсивность пика в %:

Значение пика (2θ ($\pm 0,2^\circ$))	Интенсивность (%)
17,6	79,1
18,2	53,0
19,0	100,0
23,5	54,6

В другом варианте осуществления кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Си-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеет следующую интенсивность пика в %:

Значение пика (2θ ($\pm 0,2^\circ$))	Интенсивность (%)
17,6	82,3
18,2	55,6
19,0	100,0
23,5	59,3

В другом варианте осуществления кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Си-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере одно из значений, указанных как 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеет следующую интенсивность пика в %:

Значение пика (2θ ($\pm 0,2^\circ$))	Интенсивность (%)
17,6	88,5
18,2	61,6
18,9	100,0
23,5	61,8

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Си-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере шесть из следующих пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$): около 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма аммониевой соли L-глюфосината, характеризующаяся одним или более результатами анализа, выбранными из рентгеновской порошковой дифрактограммы, имеющей пики при 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ ;

рентгеновской порошковой дифрактограммы, имеющей по меньшей мере три пика, выбранных из группы 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ ;

рентгеновской порошковой дифрактограммы, по существу представленной на фигуре 1;

термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии, имеющей по меньшей мере два характерных термических эффекта в диапазоне 65–115 °С, 185–210 °С и 210–235 °С;

термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии, по существу представленной на фигуре 2;

и их комбинаций.

В одном аспекте в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая дополнительно характеризуется массовым соотношением L-глюфосината и аммония.

В соответствии с одним вариантом осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма аммониевой соли L-глюфосината, в которой соотношение L-глюфосината и аммония находится в диапазоне 9,5–11: 1.

Кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината дополнительно характеризуется соотношением L-глюфосината и аммония, которое эквивалентно теоретическому соотношению 10,06:1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,5–11: 1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,9–10,5; 1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере три из следующих пиков, указанных как значения $2\theta (\pm 0,2^\circ)$, около 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3, и содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,5–11: 1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере один из пиков, указанных как значения $2\theta (\pm 0,2^\circ)$, выбранных из 17,6, 18,2,

18,9 и 23,4, имеющих относительную интенсивность по меньшей мере 50% по сравнению с наибольшим пиком интенсивности, и содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,5–11: 1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере один из пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$), около 11,6, 17,6, 18,2, 23,4, 26,0 и 33,3, и содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,5–11: 1.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на термограмме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) демонстрирует по меньшей мере два характерных термических эффекта в диапазонах 65–115 °C, 185–210 °C и 210–235 °C.

В одном варианте осуществления характерные термические эффекты регистрировали как эндотермические.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на термограмме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) демонстрирует по меньшей мере два характерных эндотермических эффекта в диапазонах 65–115 °C, 185–210 °C и 210–235 °C.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая демонстрирует термограмму ДСК, показанную на фигуре 2.

Применительно к настоящему изобретению, соединение, выраженное формулой (I), относится к L-глюфосинату аммония, аммониевой соли L-глюфосината или к кристаллической форме I аммониевой соли L-глюфосината.

Применительно к настоящему изобретению, соединение, выраженное формулой (II), относится к соли присоединения кислоты L-глюфосината, которая образована кислотой, выбранной из неорганической кислоты или органической кислоты, например хлористоводородной кислоты, серной кислоты, фосфорной кислоты, уксусной кислоты и т. п.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, характеризующаяся одним или более результатами анализа, выбранными из по меньшей мере одного из следующих:

рентгеновской порошковой дифрактограммы, полученной с использованием Cu-K α -излучения, которая демонстрирует по меньшей мере три из следующих пиков, указанных

как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$) около 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3, и

термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), имеющей по меньшей мере два характерных термических эффекта в диапазонах 65–115 °С, 185–210 °С и 210–235 °С.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, характеризующаяся по меньшей мере одним свойством, выбранным из

рентгеновской порошковой дифрактограммы, полученной с использованием Cu-K α -излучения, которая демонстрирует по меньшей мере три из следующих пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$) около 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3, и содержит L-глюфосинат и аммоний в соотношении в диапазоне 9,5–11: 1

или

термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), имеющей по меньшей мере два характерных термических эффекта в диапазонах 65–115 °С, 185–210 °С и 210–235 °С.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере один из пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$), выбранных из 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4, имеет % интенсивности пика по меньшей мере 50 и содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,5–11: 1, и имеет термограмму дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по меньшей мере с двумя характерными термическими эффектами в диапазонах 65–115 °С, 185–210 °С и 210–235 °С.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена кристаллическая форма I аммониевой соли L-глюфосината, которая на рентгеновской порошковой дифрактограмме, полученной с использованием Cu-K α -излучения, демонстрирует по меньшей мере один из пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$), около 11,6, 17,6, 18,2, 23,4, 26,0 и 33,3, и содержит L-глюфосинат и аммоний в массовом соотношении в диапазоне 9,5–11: 1, и имеет термограмму дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по меньшей мере с двумя характерными термическими эффектами в диапазонах 65–115 °С, 185–210 °С и 210–235 °С.

В другом аспекте в настоящем изобретении предложено одностадийное превращение соли присоединения кислоты L-глюкофосината в аммониевую соль L-глюкофосината с высоким выходом и чистотой.

В одном аспекте в настоящем изобретении предложен способ получения твердой формы аммониевой соли L-глюкофосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложен способ получения кристаллической формы аммониевой соли L-глюкофосината.

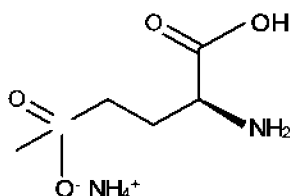
Способ по настоящему изобретению дает возможность получать твердое вещество из аммониевой соли L-глюкофосината в по существу чистой форме.

Термин «по существу чистая твердая форма аммониевой соли L-глюкофосината» относится к твердой форме, имеющей чистоту более чем около 95 масс.%, в частности, более чем около 98 масс.%. По существу чистая форма аммониевой соли L-глюкофосината по существу не содержит соли присоединения кислоты L-глюкофосината и/или L-глюкофосината и любых других побочных продуктов реакции.

Как правило, чистота может быть измерена с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

В другом аспекте в настоящем изобретении предложена по существу чистая кристаллическая форма аммониевой соли L-глюкофосината.

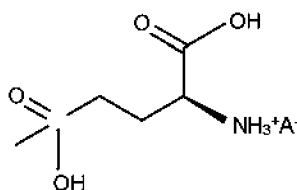
В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложен способ получения соединения, выраженного следующей формулой (I),



Формула (I),

причем указанный способ включает:

а) суспендирование соединения соли присоединения кислоты, выраженного следующей формулой (II), где A^- представляет собой анион, в спиртовом растворителе, для образования суспензии,



Формула (II)

- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком до полного растворения соединения, выраженного формулой (II), для образования раствора; и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения соединения, выраженного формулой (I).

Способ по настоящему изобретению схематически представлен следующим образом:



где A⁻ представляет собой анион.

В одном варианте осуществления анион A⁻ выбран из галогенидов, фосфатов, сульфатов или ацетатов.

В одном варианте осуществления соединение соли присоединения кислоты, выраженное следующей формулой (II), образовано L-глюфосинатом и кислотой, выбранной из хлористоводородной кислоты, серной кислоты, фосфорной кислоты и уксусной кислоты.

В одном варианте осуществления соль присоединения кислоты L-глюфосината представляет собой гидрохлоридную соль L-глюфосината.

Гидрохлоридная соль L-глюфосината может быть получена способами, известными в данной области техники.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложен способ получения аммониевой соли L-глюфосината, включающий:

- а) суспендирование гидрохлоридной соли L-глюфосината в спиртовом растворителе для образования суспензии
- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях до полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината для образования раствора; и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения аммониевой соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления способ получения аммониевой соли L-глюфосината включает:

- а) приведение суспензии, содержащей гидрохлоридную соль L-глюфосината в спиртовом растворителе, в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях для образованием раствора и
- b) воздействие на раствор условий, подходящих для получения аммониевой соли L-глюфосината.

В настоящем изобретении дополнительно предложен способ получения соединения, выраженного формулой (I), включающий:

- a) суспендирование соединения соли присоединения кислоты, выраженного формулой (II), в спиртовом растворителе в массовом соотношении соединения, выраженного формулой (II), и спирта от около 1:5 до около 1:15 для образования суспензии;
- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях до полного растворения соединения, выраженного формулой (II), для образованием раствора;
- и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения соединения, выраженного формулой (I).

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложен способ получения аммониевой соли L-глюфосината, включающий:

- a) суспендирование гидрохлоридной соли L-глюфосината в спиртовом растворителе в массовом соотношении гидрохлоридной соли L-глюфосината и спирта от около 1:5 до около 1:10 для образования суспензии;
- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях до полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината для образования раствора; и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения аммониевой соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления способ используют в неводных условиях.

В одном варианте осуществления спиртовой растворитель выбран из, без ограничений, метанола, этанола, пропилового спирта, изопропилового спирта, гликоля, глицерина или их смесей.

В одном варианте осуществления спиртовой растворитель представляет собой метанол.

В одном варианте осуществления массовое соотношение соединения соли присоединения кислоты, выраженного формулой (II), и спирта составляет от около 1:5 до около 1:10.

В одном варианте осуществления массовое соотношение соединения соли присоединения кислоты, выраженного формулой (II), и спирта составляет от около 1:5 до около 1:8.

В одном варианте осуществления массовое соотношение гидрохлоридной соли L-глюфосината и спирта составляет от около 1:5 до около 1:8.

В одном варианте осуществления спиртовой растворитель выбран из смеси спиртового растворителя с кетоновым растворителем, таким как ацетон.

В одном варианте осуществления стадию b) выполняют приведением в контакт суспензии, полученной на стадии a), с газообразным аммиаком до полного растворения гидрохлорида L-глюфосината.

В одном варианте осуществления стадию b) выполняют путем продувки газообразным аммиаком.

В одном варианте осуществления массовое соотношение соединения соли присоединения кислоты, выраженного формулой (II), и газообразного аммиака составляет от около 1:1 до около 1: 5.

В одном варианте осуществления массовое соотношение соединения соли присоединения кислоты, выраженного формулой (II), и газообразного аммиака составляет от около 1:2 до около 1: 5.

В одном варианте осуществления молярное соотношение гидрохлоридной соли L-глюфосината и газообразного аммиака составляет от около 1:2 до около 1: 5.

В одном варианте осуществления на стадии b) получают раствор, который имеет pH от 7 до 12.

В одном варианте осуществления на стадии b) получают раствор, который имеет pH от 7,5 до 10.

В одном варианте осуществления стадию c) выполняют при температуре от 30 °C до 90 °C, чтобы создать возможность осаждения аммониевой соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления стадию c) выполняют при температуре от 40 °C до 80 °C, чтобы создать возможность осаждения аммониевой соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления аммониевую соль L-глюфосината отфильтровывают.

В одном варианте осуществления примеси и побочные продукты из предыдущих стадий, а также хлорид аммония, образовавшийся в реакции, оставались в фильтрате.

В одном варианте осуществления химическая чистота аммониевой соли L-глюфосината составляет по меньшей мере 95 масс.%.

В одном варианте осуществления химическая чистота аммониевой соли L-глюфосината составляет более чем 96 масс.%.

В одном варианте осуществления хиральная чистота аммониевой соли L-глюфосината является абсолютной.

В одном варианте осуществления соотношение L: D аммониевой соли L-глюфосината составляет от около 95:5 до около 99,9:0,1.

В одном варианте осуществления соотношение L: D аммониевой соли L-глюфосината составляет от около 96:4 до около 99:1.

В настоящем изобретении дополнительно предложена аммониевая соль L-глюфосината, которая по существу не содержит соли присоединения кислоты L-глюфосината и/или L-глюфосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена аммониевая соль L-глюфосината, которая по существу не содержит соли присоединения кислоты L-глюфосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена аммониевая соль L-глюфосината, которая по существу не содержит гидрохлоридной соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена аммониевая соль L-глюфосината, содержащая менее 0,5 масс.% гидрохлоридной соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена аммониевая соль L-глюфосината, которая по существу не содержит L-глюфосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложена аммониевая соль L-глюфосината, содержащая менее 0,5 масс.% L-глюфосината.

Аммониевая соль L-глюфосината, приготовленная в соответствии с настоящим изобретением, имеет среднее по объему распределение частиц по размерам со значением D50, которое меньше или равно около 250 мкм, в частности, составляет от около 1 мкм до около 200 мкм и, наиболее конкретно, от около 10 мкм до около 175 мкм.

В одном варианте осуществления частицы соли L-глюфосината аммония, приготовленной в соответствии с настоящим описанием, имеют D50 (медиана распределения по объему была определена как диаметр, при котором половина частиц находится ниже этого значения) менее чем или равное около 250 мкм.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложен способ получения кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината, характеризующейся результатами анализа, выбранными из одного или более из следующих:

рентгеновской порошковой дифрактограммы, полученной с использованием Cu-K α -излучения, которая демонстрирует по меньшей мере три из следующих пиков, указанных как значения 2θ ($\pm 0,2^\circ$) около 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3;

аммониевой соли L-глюфосината, содержащей L-глюфосинат и аммоний в соотношении в диапазоне 9,5–11: 1;

термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), имеющей по меньшей мере два характерных термических эффекта в диапазонах 65–115 °С, 185–210 °С и 210–235 °С;

причем указанный способ включает:

а) суспендирование гидрохлоридной соли L-глюфосината в спиртовом растворителе для образования суспензии

b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях до полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината для образования раствора; и
с) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината.

В настоящем изобретении также предложено применение кристаллической формы аммониевой соли L-глюфосината для получения других форм L-глюфосината или его соли.

Настоящее описание также охватывает применение описанной выше кристаллической формы аммониевой соли L-глюфосината по настоящему изобретению для получения агрохимических композиций и/или составов.

Настоящее изобретение включает способы получения вышеупомянутых агрохимических составов аммониевой соли L-глюфосината, содержащих описанную выше кристаллическую форму аммониевой соли L-глюфосината и одну или более агрохимически приемлемых добавок/эксципиентов.

В одном аспекте в настоящем изобретении предложена агрохимическая композиция, содержащая кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината.

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена гербицидная композиция, содержащая:

- i) кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината; и
- (ii) по меньшей мере одну из агрохимически приемлемых добавок/эксципиентов.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению содержат кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината в количестве от около 1 масс.% до около 99 масс.% композиции.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению содержат кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината, имеющую среднее по объему распределение частиц по размерам D50, которое меньше чем или равно около 250 мкм, конкретнее, от около 1 мкм до около 200 мкм и наиболее конкретно от около 10 мкм до около 175 мкм.

В одном варианте осуществления агрохимически приемлемый эксципиент/добавки можно выбирать из адъювантов или поверхностно-активных веществ, включая, без ограничений, смачивающие агенты, эмульгаторы, диспергаторы, модификаторы вязкости, противовспенивающие агенты, агенты, предотвращающие замерзание, регуляторы pH, стабилизаторы, разрыхлители, биоциды и т. п.

Композиции с L-глюфосинатом аммония по настоящему изобретению может содержать добавки, такие как поверхностно-активные вещества, растворитель, удобрение,

регуляторы рН, ингибиторы кристаллизации, модификаторы вязкости, суспендирующие агенты, модификаторы распыленных капель, пигменты, антиоксиданты, пенообразователи, светоизолирующие агенты, агенты, улучшающие совместимость, противовспенивающие агенты, связывающие агенты, нейтрализующие агенты, ингибиторы коррозии, красители, ароматизаторы, лиофилизирующие агенты, средства, способствующих проникновению, микроэлементы, умягчители, смазывающие вещества, прилипатели, диспергаторы, загустители, средства, понижающие температуру замерзания, противомикробные агенты и т. п.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению могут быть в форме растворимых жидких концентратов, эмульсионных концентратов, микроэмульсий, концентратов суспензии, диспергируемых в воде порошков или гранул.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению могут быть в форме диспергируемых в воде порошков или гранул.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению дополнительно содержат один или более других активных ингредиентов.

В одном варианте осуществления активные ингредиенты, которые могут присутствовать в композициях по настоящему изобретению, выбраны из, без ограничений, гербицидов, фунгицидов, инсектицидов, дефолиантов, осушителей и регуляторов роста растений.

В одном варианте осуществления активный ингредиент, который может присутствовать в композициях по настоящему изобретению, представляет собой гербицид.

Активные вещества могут представлять собой водорастворимый или нерастворимый в воде гербицид, выбранный из: гербицидов на основе дифенилового эфира, таких как оксифлуорфен, ацифлуорфен и их соли, лактофен и его соли, фомесафен и его соли; гербицидов-аналогов пиримидинилоксибензойной кислоты, таких как пиритиобак натрия, биспирибак натрия, гербицидов на основе фосфорорганических соединений, таких как глифосат и его соли, биалафос и его соли, бипиридиновых гербицидов, таких как паракват и дикват, и их соли; гербицидов на основе арилоксиалкановой кислоты, таких как 2,4-D и ее соли и эфиры, МСРА, МСРВ и их соли; арилоксифеноксипропионовых гербицидов, таких как галоксифоп, его изомеры и эфиры, клодинафоп и его эфиры; пиридиновых гербицидов, таких как триклопир, пиклорам, аминокипиралид и его соли; ароматических гербицидов, таких как дикамба, 2,3,6-ТВА, трикамба и их соли; гербицидов на основе пиридинкарбоновых кислот, таких как клопиралид; имидазолинонов, выбранных из имазамета, имазаметабенза, имазамокса, имазапика, имазапира, имазахина и имазетапира; гербицидов, таких как гербициды на основе сульфонилмочевины, например, флазасульфурон, римсульфурон, бенсульфурон, этоксисульфурон, мезосульфурон, оксасульфурон, пирозосульфурон-этил и их

соли; гербицидов на основе циклогександионоксида, таких как клетодим и его соли, гербицидов на основе хлорацетамида, таких как метолахлор и его соли и изомеры, гербицидов на основе фенилфталимида, таких как флумиоксазин и его соли, мезотрион, гербицидов на основе динитроанилина, таких как оризалин, пендиметалин, профлуралин, трифлуралин и его соли, гербицидов на основе бициклической дикарбоновой кислоты, таких как эндотал и его соли или смесей таких гербицидов.

В одном варианте осуществления подходящие гербициды выбирают из ацетохлора, ацифлуорфена, аклонифена, алахлора, аметрина, амидосульфурона, аминопирида, амитрола, анилофоса, асулама, атразина, азафенидина, азимосульфурона, беназолина, беносульфурон-метила, бентазона, бифенокса, биналафоса, биспирибака натрия, бромацила, бромоксинила, бутаклора, бутроксида, кафенстрола, карбетамида, карфентразон-этила, хлоридазона, хлоримурон-этила, хлорбромурона, хлортолуруна, хлоросульфурона, цинидон-этила, цинососульфурона, клетодима, кломазона, клопиралида, клорансулам-метила, клоросульфурона, цианазина, циклоата, циклосульфамурона, циклоксида, далапона, десмедифама, дикамба, дихлобенила, дихлормида, диклосулама, дифлуфеникана, димефурона, димепипеата, диметахлора, диметенамида, дикуата, диурона, эспрокарба, эталфлура, этаметосульфурон-метила, этофумезата, этокисульфурона, фентразамида, флазасульфурона, флоросулама, флухлоралина, флуфенацета, флуметосулама, флумиоксазина, флуометурона, флупиросульфурон-метила, флуорохлорида, флуороксипира, флуртамона, фомесафена, форамосульфурона, гексазинона, имазаметабенца-т, имазомокса, мазапика, имазапира, имазахина, имазетапира, имазосульфурона, йодосульфурона, локсинила, изопротурона, изоксабена, изоксафлютола, лактофена, ленацила, линурона, мефенацета, мезосульфурон-метила, мезотриона, темботриона, топрамезона, метамитрона, метазахлора, метабензтиазурона, метабромурона, метолахлора, С-метолахлора метосулама, метоксурона, метрибузина, метосульфурон-метила, молината, MSMA, напропамида, никосульфурона, норфлуразона, оризалина, оксадиагрила, оксадиазона, оксасульфурона, оксифлуорфена, паракуата, пендиметалина, фенмедифама, пиклорама, претилахлора, профоксидима, прометрина, пропанила, пропизохлора, пропоксикарбазона, пропизамида, просульфокарба, просульфурона, пирафлуфен-этила, пиразосульфурона, пироксасульфона, пиридата, пиритиобака, квинклорака, квинмерака, квинтриона, римосульфурона, сетоксида, симазина, сулкотриона, сульфентразона, сульфосульфурона, тебутиурона, тепралоксидима, тербутилазина, тербутрина, тифеносульфурон-метила, тиобенкарба, тралкоксида, триаллата, триасульфурона, трибенурон-метила, триклопира,

трифлорисульфурона, трифлуралина, трифлусульфурон-метила, тритосульфурона и их смесей и комбинаций.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению можно использовать на устойчивых сельскохозяйственных культурах, которые являются устойчивыми к глюфосинату.

Кроме того, гербицидные композиции по настоящему изобретению могут использоваться в сочетании с глифосатом, дикамба или 2,4-D на сельскохозяйственных культурах, устойчивых к глифосату, дикамба или 2,4-D.

В одном варианте осуществления композиции по настоящему изобретению можно использовать в комбинации с гербицидами, которые являются селективными по отношению к обрабатываемой сельскохозяйственной культуре и которые дополняют спектр сорняков, управляемых этими композициями, при используемой норме расхода.

При использовании в сочетании с другими активными ингредиентами заявленную в настоящем документе аммониевую соль L-глюфосината можно приготавливать в смеси с другими активными ингредиентами в виде концентратов премикса, смешивая в баке с другими активными ингредиентами для нанесения распылением, или вносить последовательно с другими активными ингредиентами и наносить по отдельности распылением. Композиции можно разводить от 1- до 2000-кратного разведения в смеси для распыления пестицидов в месте применения, в зависимости от местной сельскохозяйственной практики, и использовать в применениях для распыления пестицидов для управления ростом сорняков в сельскохозяйственных и несельскохозяйственных средах.

В одном варианте осуществления изобретения предложен способ управления ростом нежелательных растений, включающий воздействие на растения или их локус композицией, содержащей:

- i) кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината; и
- ii) необязательно одну или более агрохимически приемлемых добавок.

В одном аспекте в настоящем изобретении предложен способ управления ростом нежелательных растений, включающий воздействие на растения или их локус кристаллической формой I аммониевой соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении предложен способ управления ростом нежелательных растений, включающий воздействие на растения или их локус агрономически эффективным количеством кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината.

В одном варианте осуществления агрономически эффективное количество находится в диапазоне от около 10 грамм кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината на гектар до около 1500 грамм кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината на гектар.

В одном варианте осуществления агрономически эффективное количество находится в диапазоне от около 100 грамм кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината на гектар до около 1000 грамм кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината на гектар.

В одном варианте осуществления диапазон температур в период внесения композиций в соответствии с настоящим изобретением может быть критичным и может изменяться в зависимости от сельскохозяйственных культур и географической зоны.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод порошковой рентгеновской дифракции (XRD):

Порошковую рентгеновскую дифрактограмму кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината

записывали с использованием Cu-K α -излучения. Ниже приведены подробные параметры

Прибор: дифрактометр D2 Phaser Powder X-Ray 2^{го} поколения компании Bruker;

Режим работы: 30,0 кВ, 10 мА;

Излучение: Cu-K α ;

Режим: отражение

Длина волны: 1,54060 Å,

Диапазон сканирования: 2–40 2 θ ,

Размер шага 0,02

Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК):

Термограмму дифференциальной сканирующей калориметрии для кристаллической формы I аммониевой соли L-глюфосината регистрировали следующим образом:

Прибор: дифференциальный сканирующий калориметр Mettler Toledo DSC-3

Скорость нагрева 10 °С/мин

Диапазон температур: от 30 °С до 350 °С, в токе N₂ со скоростью 20 мл/мин

Размер частиц

Распределение частиц по размерам аммониевой соли L-глюфосината регистрировали с использованием анализатора размера частиц Malvern Mastersizer 2000 с устройством Hydro 2000 SM (A) с использованием 1% суспензии аммониевой соли L-глюфосината в сухом изопропиловом спирте.

Настоящее изобретение более конкретно объясняется приведенными ниже примерами. Однако следует понимать, что объем настоящего изобретения никоим образом не ограничен примерами. В некоторых случаях некоторые элементы описанных вариантов осуществления могут использоваться без соответствующего использования других элементов. Соответственно, следует понимать, что формулу изобретения следует трактовать в широком смысле и в соответствии с объемом изобретения. Любой специалист в данной области поймет, что настоящее изобретение включает приведенные ниже примеры и дополнительно может быть модифицировано и изменено в пределах технического объема настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

Получение кристаллической формы аммониевой соли L-глюфосината

Пример 1. Получение аммониевой соли L-глюфосината

366 г (1,35 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 2820 г метанола (массовое соотношение 1:7,7) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (57,1 г, 3,36 моль) до достижения рН раствора в диапазоне 7,9–8,5 и полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Затем реакционную массу нагревали до 65–70 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 300 г метанола, с получением 225 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход 78,4%; чистота по ВЭЖХ, 96,63%; L-глюфосинат: 0,25%; гидрохлоридная соль L-глюфосината <0,05%, фигуры 1 и 2. массовое отношение L-глюфосината к аммонии - 9,88: 1.

Пример 2. Получение аммониевой соли L-глюфосината

530 г (1,95 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 3700 г метанола (массовое соотношение 1:7,0) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (83 г, 4,87 моль) до полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Затем реакционную массу нагревали до 65–70 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 400 г метанола, с получением 342 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход 85%; чистота по ВЭЖХ 96,47%, Фигура 3; L-глюфосинат: 0,19% ; гидрохлоридная соль L-глюфосината <0,05%. отношение L-глюфосината к аммонии - 9,79: 1.

Образец снова испытали через 360 дней и определили, что массовое отношение L-глюфосината к аммонии составляет 9,82: 1.

Пример 3. Получение аммониевой соли L-глюфосината

70 г (0,283 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 490 г метанола (массовое соотношение 1:7,0) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (12 г, 0,70 моль) до полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Реакционную массу нагревали до 70–75 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 50 г метанола, с получением 45 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход: 80%; чистота по ВЭЖХ: 98,13%; хиральная чистота: 97,05:2,95; Фигура 4.

Пример 4. Получение аммониевой соли L-глюфосината (отношение гидрохлоридной соли L-глюфосината к спирту составляет 1:6)

70 г (0,283 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 420 г метанола (массовое соотношение 1:6,0) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (12 г, 0,70 моль) до достижения рН раствора в диапазоне 7,9–8,5 и полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Затем реакционную массу нагревали до 65–70 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 42 г метанола, с получением 48 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход: 82,7%; чистота по ВЭЖХ: 96,5%.

Пример 5. Получение аммониевой соли L-глюфосината (отношение гидрохлоридной соли L-глюфосината к спирту составляет 1:10)

70 г (0,283 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 700 г метанола (массовое соотношение 1:10,0) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (12 г, 0,70 моль) до достижения рН раствора в диапазоне 7,9–8,5 и полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Затем реакционную массу нагревали до 65–70 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 70 г метанола, с получением 40 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход: 70,6%; чистота по ВЭЖХ: 98,9%.

Пример 6. Получение аммониевой соли L-глюфосината

350 г (1,29 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 2700 г метанола (массовое соотношение 1:7,7) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (54,6 г, 3,19 моль) до достижения рН раствора в диапазоне 7,9–8,5 и полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Затем реакционную массу нагревали до 65–70 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 290 г метанола, с получением 209 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход 80%; чистота по ВЭЖХ 97,4%; L-глюфосинат: 0,1%; гидрохлоридная соль L-глюфосината <0,05%, Фигура 2. Массовое отношение L-глюфосината к аммонии - 9,90: 1.

Пример 7. Получение аммониевой соли L-глюфосината

350 г (1,29 моль) гидрохлоридной соли L-глюфосината суспендировали в 2450 г метанола (массовое соотношение 1:7) при 30 °С. Суспензию продували сухим газообразным аммиаком (68 г, 2,5 экв.) до достижения рН раствора в диапазоне 7,9–8,5 и полного растворения гидрохлоридной соли L-глюфосината. Затем реакционную массу нагревали до 65–70 °С и выдерживали при этой температуре до осаждения аммониевой соли L-глюфосината (4–6 часов). Затем реакционную массу охладили до 30 °С и оставили на 1–2 часа для полного осаждения продукта. Осажденную аммониевую соль L-глюфосината отфильтровали и промыли с помощью 290 г метанола с получением 262 г аммониевой соли L-глюфосината. Выход 92,5%; хиральное соотношение 98,7: 1,3; массовое отношение L-глюфосината к аммонии - 9,60: 1.

Образец испытали через 50 дней и определили, что массовое отношение L-глюфосината к аммонии составляет 9,61: 1.

Составы:

Пример 8: Состав растворимого жидкого концентрата, содержащий кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината, приготовленной по настоящему изобретению, приведен ниже:

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Аммониевая соль L-глюфосината	13,5
Алкилглюкамид	5
Лауретсульфат натрия	20
Гликолевый эфир (растворитель)	3

Хлорид калия	5
Вода	дост. кол-во
В общей сумме	100

Пример 9. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюкофосината, представлен ниже:

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Аммониевая соль L-глюкофосината	50
Алкоголь-этоксилат	7
Метилпальмитат/олеат	7
Поливинилпирролидон	0,5
Хлорид калия	3
Лаурилсульфат натрия	6
Гексаметилентетрамин	5
Сульфат аммония	дост. кол-во
В общей сумме	100

Пример 10. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюкофосината, представлен ниже:

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Аммониевая соль L-глюкофосината	50
Алкоголь-этоксилат	6
Метилпальмитат/олеат	2,5
Хлорид калия	5
Лаурилсульфат натрия	8
Гексаметилентетрамин	1
Сульфат аммония	дост. кол-во
В общей сумме	100

Пример 11. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюкофосината, представлен ниже:

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Аммониевая соль L-глюкофосината	26
смесь эфиров метилпальмитат/метиолеат	2,5
Диоксид кремния	3

Гексаметиленetetрамин	1
Алкоголь-этоксилат	6
Лаурилсульфат натрия	8
Хлорид калия	5
Сульфат аммония	48
Полидиметилсилоксан	0,5

Пример 12. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюкофосината, представлен ниже:

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Аммониевая соль L-глюкофосината	26
смесь эфиров метилпальмитат/метилолеат	2,5
Хлорид магния	20
Диоксид кремния	3
Гексаметиленetetрамин	1
Алкоголь-этоксилат	6
Лаурилсульфат натрия	8
Хлорид калия	5
Полидиметилсилоксан	0,5
Сульфат аммония	28
В общей сумме	100

Пример 13. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюкофосината, представлен ниже:

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Аммониевая соль L-глюкофосината	26
Хлорид магния	20
Диоксид кремния	3
Гексаметиленetetрамин	1
Фосфатный эфир	8
Лаурилсульфат натрия	8
Хлорид калия	5
Полидиметилсилоксан	0,5
Сульфат аммония	28,5

Пример 14. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий рацемическую соль глюфосинат аммония, представлен ниже (сравнительный пример)

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Соль глюфосинат аммония	52,1
метилпальмитат/олеат	2,5
Диоксид кремния	3
Гексаметилентетрамин	1
Алкоголь-этоксилат	6
Лаурилсульфат натрия	8
Хлорид калия	5
Полидиметилсилоксан	0,5
Сульфат аммония	21,9

Пример 15. Диспергируемый в воде гранулированный состав, содержащий рацемическую соль глюфосинат аммония, представлен ниже (сравнительный пример)

Ингредиенты	Количество (% масс./масс.)
Соль глюфосинат аммония	52,1
Диоксид кремния	3
Хлорид магния	20
Гексаметилентетрамин	1
Фосфатный эфир	8
Лаурилсульфат натрия	8
Хлорид калия	5
Полидиметилсилоксан	0,5
Сульфат аммония	2,4

Данные полевых испытаний эффективности

Полевые испытания проводили с использованием диспергируемого в воде гранулированного состава, содержащего кристаллическую форму I аммониевой соли L-глюфосината, полученную в соответствии с настоящим изобретением, в качестве гербицида широкого спектра. Композиции диспергировали с водой и, необязательно, с другими добавками баковой смеси и применяли при норме расхода воды 300–600 л/га на сельскохозяйственной и несельскохозяйственной земле, содержащей много широколистных сорняков, травы и осоки.

Авторы настоящего изобретения провели полевые испытания с использованием образцов, полученных в соответствии с примером 11 (образец 1), примером 12 (образец 2) и примером 13 (образец 3) при дозе 250г активного ингредиента на гектар. После обработки с использованием указанных композиций наблюдался хлороз с последующим некрозом сорняков, что демонстрировало биоэффективность новых составов. Результаты наблюдений на 4 сутки и 14 сутки после применения указаны в приведенных ниже таблицах. Сравнительные образцы получали в соответствии с примером 14 (образец 4) и примером 15 (образец 5), а испытания проводили с дозой 500 г активного ингредиента / га. Подробная информация об этих испытаниях приведена ниже.

Таблица 1.

Культура:	Виноград
Целевые сорняки:	<i>Amaranthus Viridis</i> , <i>Parthenium hysterophorus</i> , <i>Euphorbia Hirta</i> , <i>Euphorbia Hyperceifolia</i> и <i>Echinocloa Cololum</i>
Объем воды	600 л/га
Насадка:	плоскоструйная форсунка

Таблица 2. % контроля сорняков через 4 дня после применения

Образец	<i>Amaranthus viridis</i>	<i>Parthenium hysterophorus</i>	<i>Euphorbia hirta</i>	<i>Euphorbia hyperceifolia</i>	<i>Echinocloa cololum</i>
Образец 1	42,5	42,5	32,5	30,0	25,0
Образец 2	40,0	42,5	27,5	27,5	-
Образец 3	40,0	42,5	27,5	27,5	30,0
Образец 4	40,0	35,0	30,0	25,0	25,0
Образец 5	40,0	40,0	30,0	30,0	25,0

Таблица 3. % контроля сорняков через 14 дней после применения

Обработка	Amaranthus viridis	Parthenium hysterophorus	Euphorbia hirta	Euphorbia hyperceifolia	Echinocloa
Образец 1	72,5	72,5	50,0	47,5	40,0
Образец 2	67,5	70,0	50,0	47,5	-
Образец 3	65,0	72,5	47,5	47,5	40,0
Образец 4	65,0	72,5	47,5	45,0	40,0
Образец 5	67,5	70,0	47,5	47,5	40,0

Из приведенной выше таблицы очевидно, что композиции, обладающие признаками изобретения, демонстрировали приемлемый уровень контроля сорняков при использовании против различных злостных сорняков. Кроме того, было дополнительно отмечено, что характеристики композиций по изобретению при полудозировке по меньшей мере равны и во многих случаях превышают показатели контроля сорняков по сравнению с композициями рацемического глюфосината аммония. Таким образом, было установлено, что композиции, обладающие признаками изобретения, являются высокоэффективными и исключают применение неактивного D-изомера глюфосината, что делает такие композиции экологически безвредными и легко биоразлагаемыми.

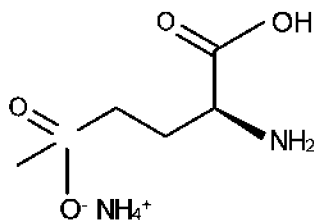
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кристаллическая форма аммониевой соли L-глюкофосината, характеризующаяся одним или более результатами анализа, выбранными из рентгеновской порошковой дифрактограммы, имеющей пики при 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ ; рентгеновской порошковой дифрактограммы, имеющей по меньшей мере три пика, выбранных из группы 9,0, 11,6, 13,1, 14,1, 17,6, 18,2, 18,9, 19,5, 22,4, 23,4, 26,0, 31,1, 33,3 и 36,3 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ ; рентгеновской порошковой дифрактограммы, по существу представленной на фигуре 1; термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии, имеющей по меньшей мере два характерных термических эффекта в диапазоне 65–115 °C, 185–210 °C и 210–235 °C; термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии, по существу представленной на фигуре 2; и их комбинаций.

2. Кристаллическая форма L-глюкофосината аммония по п. 1, дополнительно характеризующаяся рентгеновской порошковой дифрактограммой, имеющей по меньшей мере один пик, выбранный из группы 17,6, 18,2, 18,9 и 23,4 градуса $2\theta \pm 0,2$ градуса 2θ .

3. Кристаллическая форма L-глюкофосината аммония, в которой соотношение L-глюкофосината и аммония находится в диапазоне 9,5–11: 1.

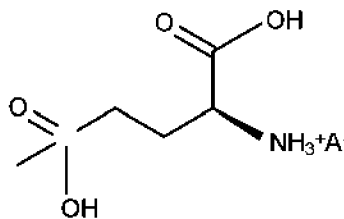
4. Способ получения соединения формулы (I)



Формула (I),

причем указанный способ включает:

а) суспендирование соединения соли присоединения кислоты, выраженного следующей формулой (II), где А- представляет собой анион, в спиртовом растворителе для образования суспензии,



Формула (II)

- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком до полного растворения соединения формулы (II) с образованием раствора; и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения соединения формулы (I).

5. Способ получения соединения формулы (I), включающий:

- a) приведение в контакт суспензии, содержащей соединение соли присоединения кислоты формулы (II) в спиртовом растворителе, с газообразным аммиаком в неводных условиях для образования раствора; и
- b) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения соединения формулы (I).

6. Способ получения соединения формулы (I) по п. 4, включающий:

- a) суспендирование соединения соли присоединения кислоты формулы (II), в спиртовом растворителе в массовом соотношении соединения формулы (II) и спирта от около 1:5 до около 1:15 для образования суспензии;
- b) приведение суспензии в контакт с газообразным аммиаком в неводных условиях до полного растворения соединения формулы (II) для образования раствора; и
- c) воздействие на раствор условий, подходящих для осаждения соединения формулы (I).

7. Способ получения соединения формулы (I) по п. 4, в котором указанный спиртовой растворитель представляет собой метанол, этанол, пропиловый спирт, изопропиловый спирт, гликоль, глицерин или их смеси.

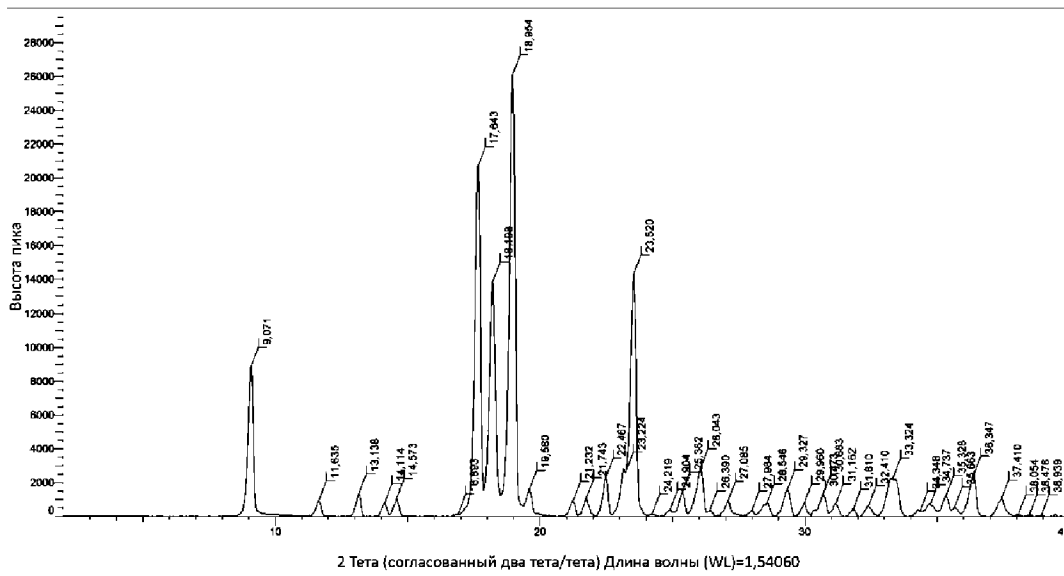
8. Способ получения соединения формулы (I) по п. 4, в котором массовое соотношение соединения соли присоединения кислоты формулы (II) и спирта составляет от около 1:5 до около 1:10.

9. Способ получения соединения формулы (I) по п. 4, в котором соотношение соединения соли присоединения кислоты формулы (II) и газообразного аммиака составляет от около 1:1 до около 1:5.

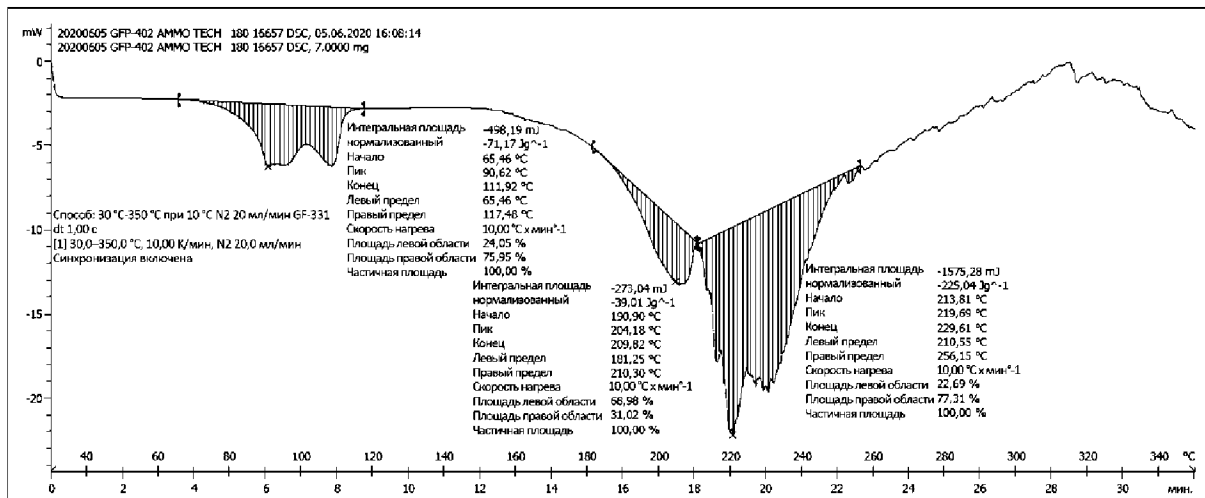
10. Способ получения соединения формулы (I) по п. 4, в котором указанное соединение представляет собой кристаллическую форму аммониевой соли L-глюфосината по п. 1.
11. Аммониевая соль L-глюфосината, по существу не содержащая соли присоединения кислоты L-глюфосината и/или L-глюфосината.
12. Аммониевая соль L-глюфосината, имеющая среднее по объему распределение частиц по размерам D50, которое меньше или равно около 250 мкм.
13. Аммониевая соль L-глюфосината по п. 12, имеющая среднее по объему распределение частиц по размерам D50 от около 10 мкм до около 175 мкм.
14. Применение кристаллической формы аммониевой соли L-глюфосината по п. 1 для получения других форм L-глюфосината или его солей.
15. Применение кристаллической формы аммониевой соли L-глюфосината по любому из пп. 1–3 для получения агрохимических композиций и/или составов.
16. Агрохимическая композиция, содержащая:
 - i) кристаллическую форму аммониевой соли L-глюфосината; и
 - ii) одну или более агрохимически приемлемых добавок.
17. Агрохимическая композиция по п. 16, которая содержит кристаллическую форму аммониевой соли L-глюфосината в количестве от около 1% до около 99% в расчете на массу композиции.
18. Агрохимическая композиция по п. 16, которая находится в форме твердого состава.
19. Агрохимическая композиция по п. 16, которая дополнительно содержит один или более активных ингредиентов.

20. Композиция по п. 16, в которой указанный активный ингредиент представляет собой гербицид.
21. Способ управления ростом нежелательных растений, включающий воздействие на растения или их локус кристаллической формой аммониевой соли L-глюфосината.
22. Способ управления ростом нежелательных растений по п. 21, включающий воздействие на растения или их локус агрохимической композицией, содержащей:
- i) кристаллическую форму аммониевой соли L-глюфосината; и
 - ii) одну или более агрохимически приемлемых добавок.

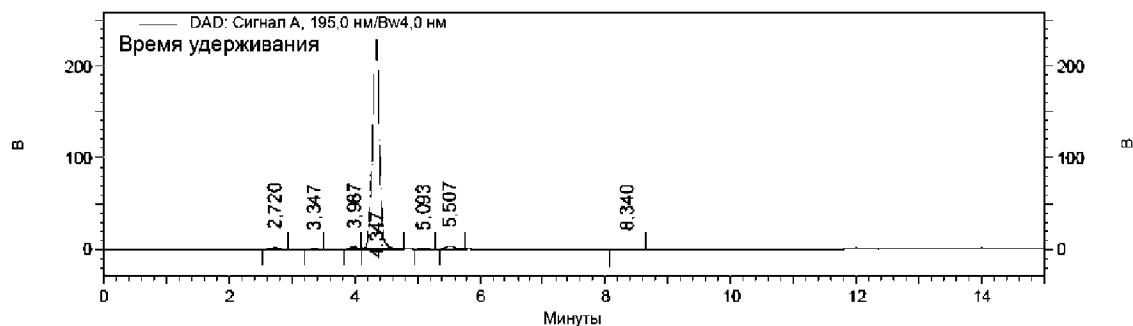
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

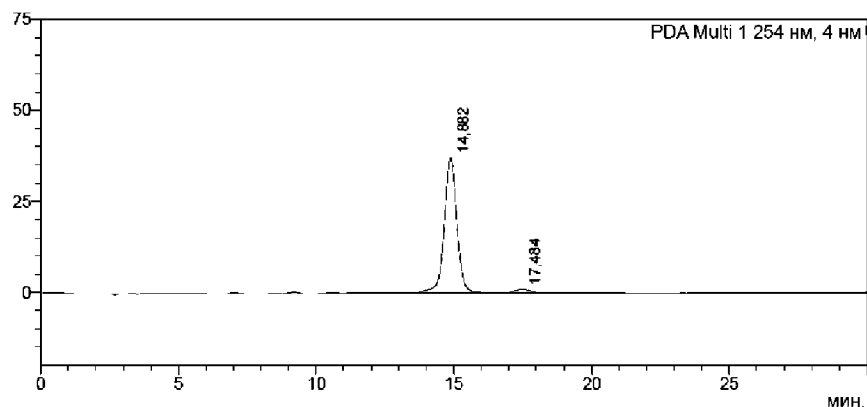


DAD: Сигнал А,
195,0 нм/Вw:4,0 нм
нм, результаты

время удерживания	Площадь	Площадь %	Высота	Высота %
2,720	1985494	0,80	246846	0,77
3,347	414332	0,17	64806	0,20
3,987	2506661	1,02	339085	1,06
4,347	236663285	95,92	30740312	96,40
5,093	488082	0,20	59645	0,19
5,507	4023777	1,63	400629	1,26
8,340	641912	0,26	36026	0,11
Всего	246723543	100,00	31887349	100,00

Фиг. 4: Хроматограмма по хиральной ВЭЖХ примера 3

миллиединицы оптической плотности (mAU)



<Таблица пиков>

PDA Ch 1 254 nm			
Пик №	Время уд.	Площадь	Площадь %
1	14,882	1186551	97,05
2	17,484	36118	2,95
В общей сумме		1222669	100,00

Фиг. 5

Название частиц: ОБРАЗЕЦ	Название вспомогательного устройства: Hydro 2000 SM (A)	Модель анализа: Общая цель	Чувствительность: Улучшенная
Частицы RI: 2,000	Поглощение: 1	Диапазон размеров: 0,020 to 2000,000 μm	Затухание: 11,73 %
Название диспергатора Пропан-2-ол	Диспергатор RI: 1,390	Взвешенный остаток: 0,745 %	Эмуляция результатов: Выкл
Концентрация: 0,0545 % об.	Интервал: 1,474	Однородность: 0,4	Результат в единицах: Объем
Удельная площадь поверхности: 0,175 m^2/g	Средневзвешенные по поверхности D[3,2] 34,292 μm	Средневзвешенные по объему D[4,3]: 134,742 μm	D(0,95) : 252,12 μm
d(0,1): 27,694 μm	d(0,5): 131,606 μm	d(0,9): 221,672 μm	

