

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 609**

51 Int. Cl.:

**C07D 239/52** (2006.01)

**A01N 47/36** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

**A01P 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2015 PCT/EP2015/079283**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2015 E 15817115 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3233810**

54 Título: **Nueva forma cristalina de la sal de monosodio del foramsulfurón**

30 Prioridad:

**15.12.2014 EP 14198010**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.05.2020**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 50  
40789 Monheim am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**ANTONS, STEFAN;  
OLENIK, BRITTA y  
KRÜGER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 759 609 T3

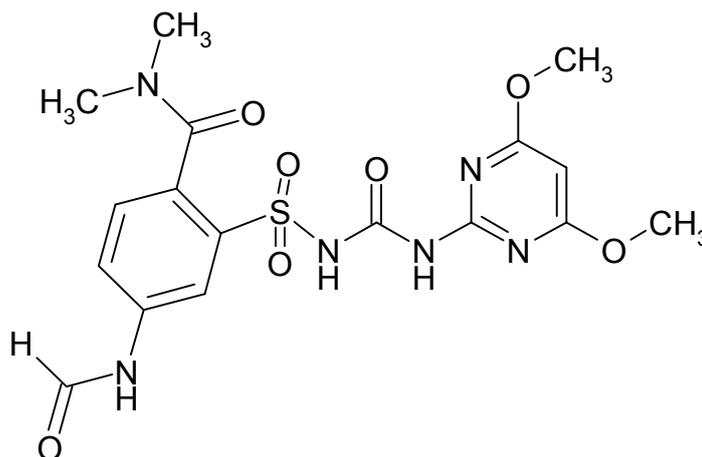
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Nueva forma cristalina de la sal de monosodio del foramsulfurón

La presente invención se refiere a una nueva forma cristalina de la sal de monosodio del foramsulfurón, a un procedimiento para preparar esta forma cristalina, a su uso en formulaciones agroquímicas así como a determinadas composiciones, mezclas o formulaciones agroquímicas que contienen esta forma cristalina, así como a un nuevo solvato de monometanol de la sal de monosodio del foramsulfurón.

El foramsulfurón de la fórmula (I) a continuación, y su sal de monosodio, son conocidos a partir del documento EP 0 757 679 A1.



(I)

El foramsulfurón de la fórmula (I), y determinadas sales de este compuesto, son sustancias activas herbicidas conocidas; véase "The Pesticide Manual", 16ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, 2012.

También se sabe que el foramsulfurón de la fórmula (I) y sus sales pueden usarse en combinación con otras sustancias activas herbicidas y/o con protectores, según se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 790 771 A1 o en el documento EP 1 104 239 A1.

El foramsulfurón tiene la fórmula molecular  $C_{17}H_{20}N_6O_7S$ , el número CAS 173159-57-4 y el nombre de la IUPAC 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-[2-(dimetilcarbamil)-5-formamidofenilsulfonyl]urea, y también será designado a continuación como N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)aminocarbonyl]-2-dimetilaminocarbonyl-5-formilaminobencenosulfonamida.

El compuesto de la fórmula (I) y sus sales de monosodio pueden prepararse mediante los procedimientos que se describen en los documentos EP 0 757 679 A1 y US 6500952 B1.

En el documento EP 1 902 618 A1 se describen procedimientos para preparar sales de sulfonamida.

Hasta la fecha, solamente se conocía una forma cristalina de la sal de monosodio del foramsulfurón, la cual será denominada de aquí en adelante como forma cristalina A. Esta forma cristalina A corresponde a un solvato de semimetanol.

La red cristalina de un sólido puede estar compuesta por diversos componentes químicos. Si uno de ellos es un líquido (por ejemplo, un solvente), se lo conoce como solvato.

La posibilidad de que las sustancias activas presenten diversas modificaciones cristalinas (polimorfismo) resulta fundamental tanto para la elaboración de procedimientos de producción como para el desarrollo de formulaciones (preparaciones agroquímicas). Así pues, las diversas modificaciones cristalinas de un compuesto químico no solamente se diferencian en la apariencia (hábito cristalino) y la dureza, sino también en una variedad de otras propiedades fisicoquímicas. A este respecto, diferencias en cuanto a la estabilidad, la idoneidad para la filtración, la solubilidad, la higroscopicidad, el punto de fusión, la densidad en forma sólida y la fluidez pueden tener una influencia importante sobre la calidad y la eficacia de los productos fitosanitarios. Hasta la fecha, no ha sido posible predecir la aparición ni la cantidad de modificaciones cristalinas, incluidas sus propiedades fisicoquímicas. En particular, no es posible predecir la estabilidad termodinámica ni los diversos comportamientos tras la administración en organismos vivos. Las explicaciones anteriores en cuanto al polimorfismo pueden aplicarse de manera análoga al pseudopolimorfismo.

La forma cristalina conocida A presenta algunas propiedades no ventajosas que serán descritas brevemente a continuación.

5 La forma cristalina A puede tener un efecto no ventajoso sobre la estabilidad o la idoneidad para el almacenamiento de las composiciones (por ejemplo, las formulaciones agroquímicas) que contienen la forma cristalina. Esto puede deberse, por ejemplo, a que la estabilidad química de la forma cristalina A en determinadas composiciones no es suficiente y/o al hecho de que la estabilidad química de los constituyentes adicionales (por ejemplo, las otras sustancias activas) en estas composiciones se ve influida de manera negativa por la forma cristalina A, por lo cual su contenido en la composición va disminuyendo con el tiempo. También puede ocurrir que una composición (por ejemplo, una formulación agroquímica) que contiene la forma cristalina A sea inestable durante un período (de almacenamiento) prolongado, y que las propiedades físicas de la composición varíen, por ejemplo, que la viscosidad o la fluidez de la composición cambien de una manera indeseable.

15 También se sabe que los herbicidas del tipo de las sulfonilureas son sometidos a reacciones de degradación química en presencia de sustancias auxiliares particulares, tales como, por ejemplo, los diluyentes alcohólicos, particularmente el metanol, lo que da como resultado una disminución en el contenido de las sustancias activas de los herbicidas del tipo de las sulfonilureas después de un almacenamiento durante un período prolongado, lo cual es indeseable. Esta degradación química también se produce en composiciones (tales como, por ejemplo, mezclas o formulaciones) que contienen foramsulfurón o sus sales en combinación con otros herbicidas del tipo de las sulfonilureas o sus sales, por ejemplo, en las composiciones que se describen en el documento EP 1 104 239 A1. En particular, esto se aplica a los herbicidas del tipo de las sulfonilureas que son susceptibles a las reacciones químicas de degradación/hidrólisis, tales como el iodosulfurón, el iodosulfurón-metilo o sus respectivas sales, tal como, por ejemplo, el iodosulfurón-sodio o el iodosulfurón-metil-sodio.

20 Por otra parte, en algunos casos resulta complicado lidiar con la forma cristalina A conocida desde el punto de vista técnico. Así pues, de acuerdo con el procedimiento de preparación que se describe en el documento EP 0 757 679 A1, esta forma cristalina A se produce en forma de agregados floculentos y poco susceptibles a la filtración.

25 Como consecuencia, el objetivo de la invención es remediar una, varias o la totalidad de las desventajas que se mencionaron con anterioridad en relación con la forma cristalina A o mejorar las propiedades no ventajosas que se mencionaron con anterioridad en relación con la forma cristalina conocida A.

30 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante una nueva forma cristalina de la sal de monosodio del compuesto de la fórmula (I) que responde a la fórmula molecular  $C_{17}H_{19}N_6O_7SNa$ , la cual será designada de aquí en adelante como forma cristalina B.

Por lo tanto, la invención se refiere, principalmente, a la sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina (la forma cristalina B), caracterizada porque el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación  $Cu K\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 3 de los valores  $2\theta$  (2 theta) siguientes:

Valores $2\theta$ (2 theta) en °
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

35 Esta forma cristalina B de acuerdo con la invención está caracterizada porque presenta un difractograma de rayos X en polvo con los planos de reflexión  $2\theta$  (2 theta) que se detallan en la tabla 1. El difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina B también se representa en la figura 2. Las señales  $2\theta$  (2 theta) más intensas y características del difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina B se sitúan en 6,2, 6,4, 14,4, 14,6, 14,7, 18,4, 19,2, 20,1, 23,2 y 24,7° (en cada caso,  $\pm 0,2^\circ$ ).

40 Preferentemente, la forma cristalina B de acuerdo con la invención está caracterizada porque el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación  $Cu K\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 4, preferentemente al menos 5, preferentemente al menos 6, más preferentemente al menos 7, de manera particularmente preferente al menos 8 y en particular preferentemente la totalidad de las señales  $2\theta$  (2 theta) más intensas que se detallaron con anterioridad.

45 Preferentemente, la forma cristalina B de acuerdo con la invención está caracterizada porque el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación  $Cu K\alpha$  a 25 °C, presenta adicionalmente al menos dos, cuatro, seis, ocho, diez, doce o más, preferentemente al menos 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 o

## ES 2 759 609 T3

más, preferentemente la totalidad de los valores  $2\Theta$  (2 theta) siguientes:

10,3
10,5
11,1
11,3
11,4
12,0
12,1
12,4
12,6
12,9
13,6
14,0
15,0
15,1
15,4
16,0
16,2
17,0
17,2
18,2
18,8
20,3
20,6
20,8
21,2
21,6
22,7
23,7
24,6
25,4
25,9
26,2
26,9
27,1
27,7
28,3
29,0
30,2
30,5
30,7
31,0
31,2
31,9
32,5
32,6
33,7
34,8
35,6
35,9
36,2
36,4
36,9
37,4

A diferencia de la forma cristalina C, que será descrita más adelante, la forma cristalina B de acuerdo con la invención no es higroscópica y presenta estabilidades mejoradas en las formulaciones (preparaciones agroquímicas).

- 5 La forma cristalina B de acuerdo con la invención resulta más apropiada para preparar formulaciones estables (durante el almacenamiento) y es más compatible con otros herbicidas del tipo de las sulfonilureas y sus sales,

particularmente con el iodosulfurón y sus sales, debido a que los herbicidas del tipo de las sulfonilureas (y en este caso particular el iodosulfurón) y sus sales presentan una estabilidad insatisfactoria, particularmente una estabilidad química insatisfactoria, cuando se los combina con la forma cristalina A.

5 Toda la información acerca de las difractometrías de rayos X en polvo que se detalla en el presente texto se basó en los parámetros de medición siguientes:

	Eje del barrido:	gonio
	Modalidad del barrido:	transmisión
	Posición inicial [ $^{\circ}2\theta$ ]:	2,0066
10	Posición final [ $^{\circ}2\theta$ ]:	37,9906
	Material del ánodo:	Cu
	Longitud de onda K-alfa 1 [Å]:	1,54060
	Longitud de onda K-alfa2 [Å]:	1,54443
	Longitud de onda K-beta [Å]:	1,39225
15	Proporción K-A2/K-A1:	0,50000
	Generador:	40 mA, 40 kV
	Monocromador de rayos incidentes:	espejo para enfocar rayos X
	Giro:	sí
	Valores $2\Theta$ (2 theta):	$\pm 0,2^{\circ}$

20 Por otra parte, en el contexto de la presente invención se descubrió la forma cristalina que será designada de aquí en adelante como la forma cristalina C. Se trata del solvato de monometanol de la sal de monosodio del compuesto de la fórmula (I). La forma cristalina C puede obtenerse, por ejemplo, cuando se almacena la forma cristalina A durante un período de tiempo prolongado con metanol, como consecuencia de lo cual la forma cristalina A se convierte en la forma cristalina C. La forma cristalina C será descrita con mayor detalle más adelante.

25 Las formas cristalinas A, B y C se caracterizan por difractogramas de rayos X en polvo diferentes. En la tabla 1 a continuación se detallan los planos de reflexión  $2\Theta$  (2 theta) más intensos característicos, mientras que en la tabla 3 más adelante se detallan todos los planos de reflexión  $2\Theta$  (2 theta).

Tabla 1. Planos de reflexión característicos - difractometría de rayos X de las formas cristalinas A, B y C (según se las definió con anterioridad)

Pico máximo (2 theta), expresado en $^{\circ}$		
Forma cristalina A	Forma cristalina B	Forma cristalina C
7,4	6,2	9,1
8,7	6,4	9,1
9,0	14,4	9,7
9,2	14,6	12,6
9,3	14,7	16,2
15,7	18,4	18,5
23,3	19,2	24,1
23,3	20,1	24,3
23,6	23,2	24,6
26,0	24,7	

30 Si los planos de reflexión  $2\Theta$  (2 theta) de un difractograma de rayos X en polvo como los que se detallan en el presente texto para una forma cristalina específica presentan dos veces el mismo valor (como podría ser el caso del pico máximo  $2\Theta$  a  $23,3^{\circ}$  en el caso de la forma cristalina A), puede decirse que se trata de dos picos separados por una distancia escasa. El origen de estas repeticiones se debe a que los valores correspondientes a los picos máximos han sido redondeados hasta obtener una sola cifra decimal, pero ha de comprenderse que se trata de picos separados en los difractogramas de rayos X en polvo.

35 El difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina A se representa en la figura 1.

El difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina B se representa en la figura 2.

El difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina C se representa en la figura 3.

40 De manera especialmente preferente, la sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con la invención en una forma cristalina está caracterizada porque el difractograma de rayos X en polvo, con el uso de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , corresponde esencialmente al espectro que se representa en la figura 2.

Las formas cristalinas A, B y C se caracterizan por espectros de Raman diferentes. En la tabla 2 más adelante se detallan en cada caso las bandas más intensas características.

Toda la información acerca de la espectroscopia de Raman que se detalla en el presente texto se basa en los

parámetros de medición siguientes, y las posiciones de las bandas máximas del número de onda se expresan en cada caso en  $\text{cm}^{-1}$ :

5	Instrumento:	Bruker Raman RFS 100/S
	Cantidad de barridos:	64
	Resolución:	2-4 $\text{cm}^{-1}$
	Potencia del láser:	50 mW
	Longitud de onda del láser:	1064 nm

Preferentemente, la forma cristalina B de acuerdo con la invención está caracterizada porque su espectro de Raman presenta al menos las bandas siguientes:

Banda máxima [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

10 El espectro de Raman de la forma cristalina B de acuerdo con la invención preferentemente presenta al menos diez de las bandas que se detallan en la tabla 4 más adelante, preferentemente 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 o más y preferentemente la totalidad de las bandas se detallan en la tabla 4 más adelante.

Tabla 2. Bandas de los espectros de Raman que caracterizan a las formas cristalinas A, B y C (según se las definió con anterioridad)

Banda máxima [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
Forma cristalina A	Forma cristalina B	Forma cristalina C
2941	2959	3090
1700	2915	2943
1320	1686	2919
1250	1587	1593
990	1526	1576
697	694	691
362	345	156
103	133	122

15 El espectro de Raman de la forma cristalina A se representa en la figura 4.

El espectro de Raman de la forma cristalina B se representa en la figura 5.

El espectro de Raman de la forma cristalina C se representa en la figura 6. Preferentemente, el espectro de Raman de la forma cristalina B de acuerdo con la invención preferentemente corresponde esencialmente al espectro que se representa en la figura 5.

20 Tabla 3. Difractometría de rayos X de las formas cristalinas A, B y C (según se las definió con anterioridad)

Pico máximo [2 theta]		
Forma cristalina A	Forma cristalina B	Forma cristalina C
5,6	6,2	9,1
5,9	6,4	9,1
7,4	10,3	9,7
7,6	10,5	12,0
7,9	11,1	12,6
8,4	11,3	14,8
8,7	11,4	15,7
9,0	12,0	16,2
9,2	12,1	16,3
9,3	12,4	17,8
11,1	12,6	18,0
11,6	12,9	18,2
11,8	13,6	18,5
13,2	14,0	19,0

(continuación)

Pico máximo [2 theta]		
Forma cristalina A	Forma cristalina B	Forma cristalina C
13,4	14,4	19,5
13,9	14,6	19,9
14,5	14,7	20,1
14,8	15,0	20,9
15,3	15,1	21,1
15,5	15,4	21,7
15,7	16,0	22,1
16,1	16,2	22,6
16,7	17,0	23,5
17,0	17,2	23,8
17,3	18,2	24,1
18,1	18,4	24,3
19,0	18,8	24,5
19,2	19,2	24,6
19,7	20,1	25,1
20,7	20,3	25,6
20,9	20,6	25,8
21,3	20,8	26,5
22,3	21,2	26,8
22,6	21,6	27,1
22,8	22,7	28,8
23,3	23,2	29,2
23,3	23,7	29,7
23,6	24,6	30,0
24,5	24,7	30,5
24,8	25,4	30,8
25,1	25,9	31,3
26,0	26,2	31,7
26,8	26,9	31,9
27,6	27,1	32,0
28,2	27,7	33,1
28,7	28,3	33,2
29,1	29,0	33,5
30,1	30,2	34,2
30,7	30,5	34,4
32,0	30,7	34,9
33,0	31,0	35,4
34,4	31,2	35,8
37,0	31,9	36,2
37,4	32,5	36,6
	32,6	37,2
	33,7	37,7
	34,8	
	35,6	
	35,9	
	36,2	
	36,4	
	36,9	
	37,4	

Tabla 4. Bandas de la espectroscopia de Raman de las formas cristalinas A, B y C (que son como se las definió con anterioridad)

Banda máxima [cm <sup>-1</sup> ]		
Forma cristalina A	Forma cristalina B	Forma cristalina C
3114	3338	3302
3,097	3,100	3,090
3,072	3,061	3,030
3,032	3,035	3,016
2,941	3,018	2,999

ES 2 759 609 T3

2,890	2,959	2,943
2,878	2,915	2,919
2,842	2,865	2,870
2,798	2,810	2,839
1,700	1,686	2,812
1,691	1,654	1,693
1,653	1,628	1,628
1,639	1,604	1,617
1,604	1,587	1,607
1,537	1,526	1,593
1,513	1,478	1,576
1,449	1,451	1,533
1,404	1,421	1,517
1,382	1,393	1,480
1,320	1,372	1,449
1,267	1,304	1,415
1,250	1,262	1,404
1,218	1,244	1,384
1,196	1,216	1,372
1,160	1,206	1,303
1,150	1,175	1,261
1,120	1,142	1,243
1,101	1,112	1,215
1,053	1,092	1,207
1,004	1,064	1,168
990	1,048	1,148
936	1,031	1,137
926	1,022	1,111
896	1,002	1,092
760	983	1,074
744	938	1,048
697	925	1,031
684	910	1,015
642	904	1,002
598	882	984
555	864	940
534	823	924
500	812	908
446	786	895
424	763	883
362	735	837
310	713	826
294	694	788
263	688	761
215	649	739
159	623	710
103	614	691
85	594	649
	580	620
	555	593
	512	581
	464	517
	445	469
	421	431
	394	394
	356	370
	345	347
	254	333
	218	283
	186	266
	147	242
	133	156
	98	122
	84	82

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición que incluye la forma cristalina B de acuerdo con

la invención en una cantidad total de al menos el 5 % en peso, siendo esta cantidad total preferentemente de al menos el 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición.

5 Tal composición de acuerdo con la invención preferentemente está caracterizada porque contiene la forma cristalina B de acuerdo con la invención en una cantidad total de al menos el 10 % en peso, preferentemente el 15 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición.

10 Una composición preferida de acuerdo con la invención está caracterizada porque adopta una forma sólida a 25 °C y a 1013 mbar,  
y/o  
el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 80 % en peso o más, preferentemente en el 85 % en peso o más, preferentemente en el 90 % en peso o más, de manera particularmente preferente en el 95 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

15 Una composición preferida de acuerdo con la invención está caracterizada porque la composición contiene la forma cristalina B de acuerdo con la invención en una cantidad total de al menos el 25 % en peso, preferentemente el 40 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición,  
y  
20 el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 80 % en peso o más, preferentemente en el 85 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

25 Una composición particularmente preferente de acuerdo con la invención está caracterizada porque la composición comprende la forma cristalina B de acuerdo con la invención en una cantidad total de al menos el 50 % en peso, preferentemente el 60 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición,  
y  
el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 85 % en peso o más, preferentemente en el 90 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

30 Una composición muy especialmente preferente de acuerdo con la invención está caracterizada porque la composición comprende la forma cristalina B de acuerdo con la invención en una cantidad total de al menos el 70 % en peso, preferentemente el 80 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición,  
y  
el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 85 % en peso o más, preferentemente en el 90 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

35 Una composición muy especialmente preferente de acuerdo con la invención está caracterizada porque la composición comprende la forma cristalina B de acuerdo con la invención en una cantidad total de al menos el 80 % en peso, preferentemente el 85 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición,  
y  
40 el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 90 % en peso o más, preferentemente en el 95 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

45 Una de las configuraciones más particularmente preferentes es una composición de acuerdo con la invención caracterizada porque la composición comprende la forma cristalina B de acuerdo con la invención en una cantidad total de al menos el 90 % en peso, preferentemente el 95 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición,  
y  
el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 90 % en peso o más, preferentemente en el 95 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

50 En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la forma cristalina B de acuerdo con la invención o de una composición de acuerdo con la invención, tal como se definieron con anterioridad, en la preparación de preparaciones agroquímicas, preferentemente en la preparación de preparaciones agroquímicas con actividad herbicida.

55 En otro aspecto, la presente invención se refiere al solvato de monometanol de la sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina (forma cristalina C) caracterizado porque el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación Cu K $\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 3 de los valores 2 $\Theta$  (2 theta) siguientes:

Valores 2 $\Theta$ (2 theta) en °
9,1

# ES 2 759 609 T3

(continuación)

Valores $2\Theta$ (2 theta) en °
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

Preferentemente, el difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina C de acuerdo con la invención, con el uso de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 4, preferentemente al menos 6, preferentemente al menos 8, más preferentemente la totalidad de los valores  $2\Theta$  (2 theta) que se detallaron con anterioridad.

- 5 Más preferentemente, el difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina C de acuerdo con la invención, con el uso de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a 25 °C, presenta adicionalmente al menos dos, cuatro, seis, ocho, diez, doce o más, preferentemente al menos 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 o más, preferentemente la totalidad de los valores  $2\Theta$  (2 theta) siguientes:

12,0
14,8
15,7
16,3
17,8
18,0
18,2
19,0
19,5
19,9
20,1
20,9
21,1
21,7
22,1
22,6
23,5
23,8
24,5
25,1
25,6
25,8
26,5
26,8
27,1
28,8
29,2
29,7
30,0
30,5
30,8
31,3
31,7
31,9
32,0
33,1
33,2
33,5
34,2
34,4
34,9
35,4
35,8
36,2

(continuación)

36,6
37,2
37,7

Preferentemente, la forma cristalina C de acuerdo con la invención está caracterizada porque su espectro de Raman presenta al menos las bandas siguientes:

Banda máxima [cm <sup>-1</sup> ]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

- 5 Preferentemente, el espectro de Raman de la forma cristalina C de acuerdo con la invención presenta al menos diez de las bandas que se detallan en la tabla 4, preferentemente 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 o más, preferentemente la totalidad de las bandas que se detallan en la tabla 4.

Preferentemente, el espectro de Raman de la forma cristalina C de acuerdo con la invención corresponde esencialmente al espectro que se representa en la figura 6.

- 10 La presente invención también se refiere a una composición que contiene la forma cristalina C en una cantidad total de al menos el 5 % en peso, siendo esta cantidad total preferentemente de al menos el 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 % en peso o más, en cada caso con respecto a la cantidad total de sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición.

- 15 Preferentemente, la presente invención se refiere a una composición que contiene la forma cristalina C (tal como se definió con anterioridad), en la que

La composición adopta una forma sólida a 25 °C y a 1013 mbar,

y/o

- 20 el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 80 % en peso o más, situándose preferentemente el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón en el 85 % en peso o más, preferentemente en el 90 % en peso o más, de manera especialmente preferente en el 95 % en peso o más, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

La forma cristalina B de acuerdo con la invención puede prepararse mediante el procedimiento que se describe a continuación.

- 25 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar la forma cristalina B, que comprende la etapa siguiente:

(a) suspender una sal de monosodio del foramsulfurón (preferentemente de la forma cristalina A), la forma cristalina C o una mezcla de estas sustancias, en un diluyente o en una mezcla de diluyentes, seleccionándose el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien estando constituidos por al menos el 20 % en peso de los mismos, preferentemente al menos el 30 % en peso, más preferentemente al menos el 40 % en peso, aún más preferentemente al menos el 50 % en peso de los mismos.

- 35 La forma cristalina B de acuerdo con la invención puede ser obtenida cuando el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en el procedimiento que se describió con anterioridad contienen un 20 % en peso o más de alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono y/o de cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono.

Se prefiere que el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en el procedimiento que se describió con anterioridad comprendan un 60 % en peso o más de alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono y/o de cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono, debido a que de esta manera pueden obtenerse cristales que pueden ser filtrados con facilidad, lo cual es una ventaja considerable para el procedimiento desde el punto de vista técnico.

- 40 Por lo tanto, la invención se refiere, en particular, a un procedimiento para preparar la forma cristalina B, que comprende la etapa siguiente:

(a) suspender una sal de monosodio del foramsulfurón (preferentemente de la forma cristalina A), la forma cristalina C o una mezcla de estas sustancias, en un diluyente o en una mezcla de diluyentes,

seleccionándose el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien estando constituidos por al menos el 60 % en peso de los mismos.

5 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar la forma cristalina B, que comprende la etapa siguiente:

- (a) suspender foramsulfurón en un diluyente o en una mezcla de diluyentes,
- (b) hace reaccionar el foramsulfurón con una base que contiene sodio, preferentemente con una base orgánica, a este respecto preferentemente metilato de sodio y/o etilato de sodio,

10 seleccionándose el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien estando constituidos por al menos el 20 % en peso de los mismos, preferentemente al menos el 30 % en peso, más preferentemente al menos el 40 % en peso, aún más preferentemente al menos el 50 % en peso de los mismos.

15 En particular, la invención se refiere a un procedimiento para preparar la forma cristalina B, que comprende las etapas siguientes:

- (a) suspender foramsulfurón en un diluyente o en una mezcla de diluyentes,
- (b) hace reaccionar el foramsulfurón con una base orgánica que contiene sodio, preferentemente metilato de sodio y/o etilato de sodio,

20 seleccionándose el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien estando constituidos por al menos el 60 % en peso de los mismos.

25 A este respecto, preferentemente se usa metilato de sodio en metanol y/o etilato de sodio en etanol como la base orgánica que contiene sodio en la etapa (b).

Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica de tal manera que el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) se seleccionan del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien están constituidos por al menos el 60 % en peso de los mismos, preferentemente el 70% en peso o más, preferentemente el 80 % en peso o más, más preferentemente el 90 % en peso o más, de manera especialmente preferente el 95 % en peso o más de los mismos.

35 Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica de tal manera que el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) se seleccionan del grupo que consiste en 1-butanol, acetona, metil isobutil cetona y sus mezclas, o bien están constituidos por el 60 % en peso o más de los mismos (preferentemente el 70 % en peso o más, preferentemente el 80 % en peso o más, más preferentemente el 90 % en peso o más, de manera especialmente preferente el 95 % en peso o más) de los mismos.

40 Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica a temperaturas de al menos 0 °C. Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica a temperaturas en el intervalo de 0 °C a 150 °C, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 25 °C a 130 °C.

45 Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica a temperaturas de al menos 25 °C, preferentemente de al menos 30 °C, preferentemente de al menos 40 °C. Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica a temperaturas en el intervalo de 40 °C a 150 °C, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 45 °C a 130 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 50 °C a 120 °C.

50 En los procedimientos particularmente preferidos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B, se usa acetona como diluyente o como mezcla de diluyentes en el paso (a). En este caso, los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica a temperaturas en el intervalo de entre 0 °C y 65 °C, preferentemente en el intervalo de entre 25 °C y 56 °C.

En otros procedimientos particularmente preferidos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B se usa acetona como un o como el diluyente en la etapa (a). En este caso, los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B se ponen en práctica preferentemente a temperaturas en el intervalo de

40 °C a 65 °C, preferentemente en el intervalo de 45 °C a 56 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 50 °C a 56 °C.

5 Los procedimientos de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B preferentemente se ponen en práctica de tal manera que la proporción en peso de la cantidad total de foramsulfurón, forma cristalina A, y de la forma cristalina C con respecto a la cantidad total del diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) es inferior a 2:1. La proporción en peso de la cantidad total de foramsulfurón, sales de monosodio del foramsulfurón (preferentemente de la forma cristalina A), y de la forma cristalina C con respecto a la cantidad total del diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) preferentemente se sitúa en el intervalo de 3:1 a 1:20, preferentemente en el intervalo de 2:1 a 1:15, más preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1:10. En numerosos casos, esta proporción en peso preferentemente se encuentra en el intervalo de 2:3 a 1:8, y particularmente en el intervalo de 1:2 a 1:5.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B de acuerdo con la invención preferentemente comprende otras etapas, a este respecto preferentemente enfriar la mezcla resultante que contiene la forma cristalina B. A este respecto, el enfriamiento preferentemente tiene lugar durante un período de al menos 15 minutos, preferentemente de al menos 30 minutos.

A este respecto, el enfriamiento tiene lugar más preferentemente durante un período de al menos 60 minutos, aún más preferentemente de al menos 120 minutos y de manera especialmente preferente de al menos 180 minutos.

El procedimiento de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B de acuerdo con la invención preferentemente comprende otras etapas, a este respecto preferentemente

20 filtrar la mezcla resultante que contiene la forma cristalina B, y/o  
aislar la forma cristalina B, y/o  
secar la forma cristalina B.

25 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención para preparar la forma cristalina B de acuerdo con la invención se prefiere que el material de partida que se use, que preferentemente será la forma cristalina A y/o la forma cristalina C, a lo sumo sea apenas disuelto en el diluyente, y que en particular –en contraste con los procedimientos de recristalización– no sea disuelto por completo, sino que en su lugar sea sometido a una conversión entre dos formas sólidas, de tal manera que se obtenga la forma cristalina B, es decir, que tenga lugar una conversión entre sustancias sólidas. Se describe además una mezcla que comprende

30 (i) sal de monosodio del foramsulfurón y/o un solvato de ésta, que preferentemente comprende la forma cristalina A, la forma cristalina B, la forma cristalina C o una mezcla que comprende dos de estas formas cristalinas o la totalidad de ellas, y

35 (ii) un diluyente o una mezcla de diluyentes que se seleccionan del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o que comprenden al menos el 20 % en peso de los mismos, preferentemente al menos el 30 % en peso, más preferentemente al menos el 40 % en peso, aún más preferentemente al menos el 50 % en peso de los mismos.

En particular se describe una mezcla que comprende

40 (i) sal de monosodio del foramsulfurón y/o un solvato de ésta, que preferentemente comprende la forma cristalina A, la forma cristalina B, la forma cristalina C o una mezcla que comprende dos de estas formas cristalinas o la totalidad de ellas, y

45 (ii) un diluyente o una mezcla de diluyentes que se seleccionan del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o que comprenden al menos el 60 % en peso de los mismos, preferentemente el 70 % en peso o más, preferentemente el 80 % en peso o más, más preferentemente el 90 % en peso o más, de manera especialmente preferente el 95 % en peso o más de los mismos.

50 El diluyente o la mezcla de diluyentes de una mezcla de este tipo de acuerdo con la invención se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en 1-butanol, acetona, metil isobutil cetona y sus mezclas, o bien comprenden el 60 % en peso o más (preferentemente el 70 % en peso o más, preferentemente el 80 % en peso o más, más preferentemente el 90 % en peso o más, de manera especialmente preferente el 95 % en peso o más) de los mismos.

55 La proporción en peso de la cantidad total del constituyente (a), la sal de monosodio del foramsulfurón, con respecto a la cantidad total del constituyente (b), el diluyente o la mezcla de diluyentes, en una mezcla de acuerdo con la invención preferentemente corresponde a las proporciones en peso que se indicaron con anterioridad (como preferentes), en cada caso con respecto al peso total de la mezcla, según se especifica en relación con el procedimiento para preparar la forma cristalina B de acuerdo con la invención.

La forma cristalina B de acuerdo con la invención puede ser usada como tal o en forma de preparaciones (formulaciones) agroquímicas, en combinación con otras sustancias con actividad plaguicida, tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, fungicidas, protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo como formulación terminada o como mezclas que ha de ser mezcladas en un tanque antes de usarlas. Las formulaciones combinadas pueden prepararse, a este respecto, sobre la base de las formulaciones que se especificarán más adelante, en función de las propiedades físicas y la estabilidad de las sustancias activas que se desee combinar. La forma cristalina B de acuerdo con la invención puede ser formulada de diversas maneras, y pudiendo utilizarse por regla general sustancias auxiliares habituales en el campo de los plaguicidas y/u otras sustancias activas (agroquímicas).

Por lo tanto, en otro aspecto, la invención se refiere a una preparación agroquímica que contiene

(a) una cantidad eficaz como herbicida de la forma cristalina B, y uno o más constituyentes adicionales que se seleccionan del grupo que consiste en los constituyentes (b-i), (b-ii) y (b-iii) siguientes:

(b-i) sustancias auxiliares de formulación habituales en el campo de los plaguicidas,

(b-ii) otras sustancias activas agroquímicas,  
y

(b-iii) la forma cristalina C.

Una formulación de acuerdo con la invención preferentemente contiene uno o más protectores (a este respecto se prefiere el isoxadifeno, el isoxadifeno-etilo y/o la cipsosulfamida) como el constituyente (b-ii) y/o una o más sustancias activas herbicidas adicionales.

Las sustancias activas herbicidas adicionales preferentemente se seleccionan de entre las sustancias activas herbicidas que se mencionan en "The Pesticide Manual", 16ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, 2012. A este respecto, las sustancias activas herbicidas adicionales preferidas son las sustancias activas herbicidas que se mencionan en los documentos EP 0 790 771 A1 o EP 1 104 239 A1, particularmente otros inhibidores de la ALS (inhibidores de la acetolactato sintetasa), a este respecto de nuevo preferentemente tiencarbazona-metilo y sus sales y/u otros herbicidas del tipo de las sulfonilureas, a este respecto de nuevo preferentemente amidosulfurón, mesosulfurón, mesosulfurón-metilo, iodosulfurón, iodosulfurón-metilo y sus sales, tales como el iodosulfurón-sodio o el iodosulfurón-metil-sodio (sus ventajas particulares en relación con la mejora (a nivel de la estabilidad) al combinarlos otros herbicidas del tipo de las sulfonilureas han sido descritas con anterioridad).

Además, las preparaciones (formulaciones) agroquímicas que se mencionaron con anterioridad contienen, dado el caso, las sustancias adhesivas, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, anticongelantes y solventes, rellenos, vehículos y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes para modificar el pH o la viscosidad de uso habitual en cada caso. Pueden hallarse ejemplos de los agentes auxiliares que pueden usarse en el contexto de la formulación en "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", editado por D. A. Knowles, Kluwer Academic Publishers (1998), entre otras publicaciones.

Para las preparaciones agroquímicas de acuerdo con la invención que contienen la forma cristalina B de acuerdo con la invención se consideran, por ejemplo, las siguientes posibilidades de formulación: polvos humectables (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o de agua, soluciones miscibles con aceites, suspensiones en cápsulas (CS), productos espolvoreables (DP), productos desinfectantes, granulados que pueden dispersarse y aplicarse sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgránulos, de gránulos atomizables, de gránulos recubiertos o de gránulos que pueden ser adsorbidos, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG), formulaciones ULV, microcápsulas o ceras.

En determinadas preparaciones agroquímicas de acuerdo con la invención, por ejemplo en algunas dispersiones oleosas (OD), se ha determinado que puede resultar ventajoso usar una mezcla compuesta por la forma cristalina B de acuerdo con la invención y la forma cristalina C de acuerdo con la invención. A este respecto, estas preparaciones agroquímicas de acuerdo con la invención preferentemente se basan en formulaciones tales como las que se describen en los documentos US 2002/0016263 A1 o US 2005/0032647 A1.

Tales preparaciones agroquímicas que contienen una mezcla de la forma cristalina B de acuerdo con la invención y la forma cristalina C de acuerdo con la invención mostraron, a este respecto, propiedades superiores a las que caracterizan a las formulaciones por lo demás idénticas que solamente contenían la forma cristalina B, por ejemplo, una estabilidad superior durante el almacenamiento, y a este respecto en particular por lo que respecta a la fluidez y a la viscosidad de la formulación.

En tales preparaciones agroquímicas de acuerdo con la invención, la proporción en peso de la cantidad total de

forma cristalina B con respecto a la cantidad total de forma cristalina C preferentemente se encuentra en el intervalo de 20:1 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 10:1 a 1:5, más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 1:3 y de manera especialmente preferente en el intervalo de 5:1 a 1:1, en cada caso con respecto al peso total de la preparación agroquímica de acuerdo con la invención .

- 5 En principio, estos tipos de formulaciones individuales son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag, Múnich, 4ª edición, 1986; Wade Van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, Nueva York, 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª edición, 1979, G. Goodwin, Ltd., Londres.

- 10 Los agentes auxiliares necesarios para preparar las formulaciones, tales como los materiales inertes, los agentes tensioactivos, los solventes y otros aditivos, también son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell, NJ; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª edición, J. Wiley & Sons, NY; C. Marsden, "Solvents Guide", 2ª edición, Interscience, NY, 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood NJ; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., NY, 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag, Múnich, 4ª edición, 1986.

- 15 Los polvos humectables son preparados que pueden dispersarse de manera uniforme en el agua, y además de la sustancia activa y una sustancia diluyente o inerte, también contienen agentes tensioactivos de los tipos iónico y/o no iónico (agentes humectantes, dispersantes), por ejemplo los alquilfenoles polioxietilados, los alcoholes grasos polioxietilados, las aminas grasas polioxietiladas, los sulfatos de éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, los alcanosulfonatos, los alquilbencenosulfonatos, el ácido ligninsulfónico sódico, el ácido 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico sódico, el ácido dibutilnaftalen-sulfónico sódico o también el ácido oleoilmetiltáurico sódico. Para preparar polvo humectable, se muelen finamente las sustancias activas herbicidas, por ejemplo, en dispositivos de uso habitual, tales como los molinos con martillos, los molinos con soplantes o los molinos accionados con chorros de aire, y simultánea o posteriormente se los mezcla con los agentes auxiliares que se emplean en la formulación.

- 20 Los concentrados emulsionables se preparan disolviendo la sustancia activa en un solvente orgánico apropiado, tal por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarbonados con un punto de ebullición alto o mezclas de los solventes orgánicos, con la adición de uno o más agentes tensioactivos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes pueden emplearse, por ejemplo: sales cálcicas del ácido alquilarilsulfónico como dodecilbencensulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos como poliglicoléster de ácidos grasos, alquilarilpoliglicoléster, poliglicoléster de alcoholes grasos, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, alquiliéteres, ésteres de sorbitano tales como, por ejemplo, éster de ácido graso de sorbitano o ésteres de polioxetilsorbitano como, por ejemplo, éster de ácido graso de polioxetilsorbitano.

- 30 Los polvos dispersables se obtienen moliendo la sustancia activa con sustancias sólidas finamente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales, tales como el caolín, la bentonita o la pirofilita, o tierras de diatomeas.

- 35 Los concentrados en suspensión pueden estar basados en agua o en aceites. Es posible prepararlos, por ejemplo, por medio de una molienda húmeda en un molino con esferas disponible en el ámbito comercial, con la adición opcional de agentes tensioactivos, los cuales, por ejemplo, pueden ser como los que se han enumerado con anterioridad en el contexto de los otros tipos de formulaciones.

40 Las emulsiones, tales como las emulsiones de aceite en agua (EW), pueden prepararse, por ejemplo, mediante el uso de agitadores, molinos para coloides y/o mezcladores estáticos, usando solventes orgánicos acuosos, y opcionalmente agentes tensioactivos como los que se mencionaron con anterioridad, por ejemplo, en el contexto de los otros tipos de formulaciones.

- 45 Los granulados pueden prepararse inyectando una sustancia activa sobre un material inerte adsorbente granulado o aplicando una sustancia activa concentrada en la superficie de un vehículo apropiado, tal como arena, caolinita o un material inerte granulado, mediante el uso de adhesivos, por ejemplo alcohol polivinílico, el ácido poliacrílico sódico o aceites minerales. Si se desea elaborar una mezcla con fertilizantes, también pueden granularse las sustancias activas apropiadas de la manera habitual para la preparación de granulados fertilizantes.

- 50 Los granulados dispersables en agua generalmente se producen de acuerdo con procedimientos usuales, tales como el secado por aspersion, la granulación en lechos fluidos, la granulación en cubetas, la mezcla en mezcladores con una velocidad alta o la extrusión sin materiales inertes sólidos.

- 55 Para la preparación de granulados basados en planchas, en lechos fluidos, en extrusores o en dispositivos de atomización véase, por ejemplo, "Spray-Drying Handbook", 3ª edición, 1979, G. Goodwin, Ltd., Londres; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering, 1967, páginas 147 en adelante; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York, 1973, págs. 8-57.

Las preparaciones agroquímicas preferidas de acuerdo con la invención son aquellas en las cuales la forma

5 cristalina B de acuerdo con la invención está presente en una forma sólida. Éstas abarcan, por ejemplo, los granulados, los granulados encapsulados, los comprimidos, los granulados dispersables en agua, los comprimidos dispersables en agua, los polvos dispersables en agua, las formulaciones en polvo, las formulaciones en las cuales la sustancia activa está presente en una forma dispersa, tales como los concentrados en suspensión (SC), las suspensiones concentradas basadas en aceites, las suspoemulsiones o los concentrados en suspensión.

10 Las preparaciones agroquímicas particularmente preferidas de acuerdo con la invención, que contienen la forma cristalina B de acuerdo con la invención, son aquellas en las que la preparación agroquímica adopta una forma que se selecciona del grupo que consiste en los polvos humectables (WP), los polvos solubles en agua (SP), los concentrados en suspensión (SC), las dispersiones en aceite (OD), las suspensiones en cápsulas (CS), los productos espolvoreables (DP), los granulados que pueden dispersarse y aplicarse sobre el suelo, los granulados (GR) en forma de microgránulos, de gránulos atomizables, de gránulos recubiertos o de gránulos que pueden ser adsorbidos, los granulados dispersables en agua (WG), los granulados solubles en agua (SG), las formulaciones ULV, las microcápsulas y las ceras.

15 Pueden hallarse más detalles acerca de la formulación de productos fitosanitarios, por ejemplo, en G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96; J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

20 Las preparaciones agroquímicas de acuerdo con la invención generalmente contienen del 0,1 al 99 % en peso, particularmente del 0,1 al 95 % en peso de la forma cristalina B de acuerdo con la invención, con respecto al peso total de la preparación agroquímica, pudiendo variar la cantidad total de la forma cristalina B de acuerdo con la invención en función de la naturaleza de las formulaciones.

En los polvos humectables, la cantidad total de forma cristalina B de acuerdo con la invención típicamente es del 10 al 90 % en peso, y la proporción restante hasta el 100 % en peso está compuesta por constituyentes de uso habitual en las formulaciones.

25 En los concentrados emulsionables, la cantidad total de forma cristalina B de acuerdo con la invención puede ser aproximadamente del 1 al 90, preferentemente del 5 al 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos generalmente comprenden una cantidad total de la forma cristalina B de acuerdo con la invención del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso. En los granulados dispersables en agua, la cantidad total de la forma cristalina B de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo, por ejemplo, del 1 al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la preparación agroquímica.

30 Por consiguiente, también es un objeto de la invención un procedimiento para controlar las plantas dañinas o para regular el crecimiento de las plantas, caracterizado porque se aplica una cantidad eficaz

- de la forma cristalina B,
- de una composición que contiene la forma cristalina B, según se la definió con anterioridad, o
- de una preparación agroquímica de acuerdo con la invención, según se la definió con anterioridad,

35 sobre las plantas, sobre las semillas de las plantas, sobre el suelo sobre el cual o en el cual crecen las plantas, o sobre el área de cultivo.

40 También se ha descubierto que la forma cristalina B de acuerdo con la invención, las mezclas de acuerdo con la invención, las composiciones de acuerdo con la invención y las formulaciones de acuerdo con la invención, cada una de las cuales según han sido definidas en el contexto de la presente invención, resultan apropiadas para controlar las plantas dañinas o para regular el crecimiento de las plantas. El control de las plantas dañinas o la regulación del crecimiento de las plantas pueden ser puestos en práctica de una manera particularmente ventajosa sobre las plantas de cultivo. En este caso, las plantas de cultivo preferidas son, en particular, la colza oleaginosa, la soja, el algodón, la remolacha y las gramíneas, más particularmente el maíz, la cebada, el trigo, el centeno, la avena, el triticale, el mijo y el arroz, de los cuales se prefiere en especial el maíz. En una configuración preferida, las plantas de cultivo, en particular las que se han enumerado como preferidas, son plantas transgénicas.

45 Por otra parte, es posible una aplicación sobre áreas de césped, tales como los campos de golf.

### **Ejemplos:**

La invención se ilustra con mayor detalle a través de los ejemplos siguientes. A menos que se indique lo contrario, todos los resultados han sido expresados con relación al peso.

50 El símbolo ">" significa "mayor que" y el símbolo "<" significa "menor que".

### **Ejemplo 1: Preparación de la forma cristalina A**

Inicialmente, se combinaron 1000 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilamino-bencenosulfonamida con 4750 g de MeOH enfriado a 5 °C (6000 ml).

Se le agregaron 32 g de cristales de siembra de la forma cristalina A (de acuerdo con EP 0 757 679 A1) a la mezcla resultante y se enfrió el producto a 0 °C durante 20 minutos. Una vez que se alcanzó una temperatura de 0 °C, se colocaron 418 g (440 ml) de una solución de metilato de sodio al 30 % durante 2 horas, de manera tal que la temperatura interna no alcanzara un valor superior a 5 °C.

- 5 La mezcla muy pastosa resultante se colocó en dos envases de 4 l a una temperatura baja y se filtró con la aplicación de succión. Una vez transcurrido un período de aproximadamente 2 horas, se determinó que se había completado la filtración y se lavó cada envase con un volumen de líquido de 500 ml.

En total, se obtuvieron 2220 g de un producto húmedo, el cual posteriormente fue secado a una temperatura de 65 °C y a una presión < 100 mbar. En total, el secado se prolongó durante un período de 44 horas. El secado fue finalizado cuando se observó un contenido de metanol residual del 1,5 % en peso. De esta manera, se obtuvieron 1012 g de un producto que presentó una pureza del 97 %.

### **Ejemplo 2: Variación de la temperatura durante la preparación de la forma cristalina A en metanol**

En recipientes separados, inicialmente se combinaron 20 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobencenosulfonamida con 100 g de MeOH.

- 15 En cada uno de los casos, se agregó 1 g de cristales de siembra de la forma cristalina A y un equivalente de NaOMe, en forma de una solución al 30 % en metanol, a la temperatura que se indicará en cada caso, durante un período de 2 horas. En cada uno de los casos, la reacción posterior se prolongó durante un período de 3 horas.

Con el fin de aislar cada uno de los productos, se calentaron o se enfriaron las mezclas respectivas hasta alcanzar una temperatura de 20 °C, y luego se llevó a cabo una filtración. Después de efectuar un secado a una temperatura de 65 °C y a una presión < 100 mbar, se determinó el contenido residual de metanol en cada uno de los productos.

Experimento N.º	Temperatura en °C	Duración de la filtración en segundos	% en peso de MeOH
1	0	150	0,53
2	15	50	1,49
3	35	4	2,83
4	50	5	5,19

### **Ejemplo 3: Almacenamiento de la forma cristalina A húmeda en metanol y conversión de ésta en la forma cristalina C**

En recipientes separados, se combinaron 5 g de la forma cristalina A con 20 g de MeOH, se agitó la mezcla resultante y luego se la separó por medio de una filtración.

- 25 A una temperatura de 20 °C, de 30 °C y de 35 °C, se almacenaron los productos húmedos durante un período de una semana y se tomaron muestras diariamente. Las muestras se secaron a una temperatura de 65 °C y a una presión de 100 mbar para posteriormente determinar el contenido de metanol en cada una de ellas.

Una vez transcurridos 2 días (a 35 °C), 3 días (a 30 °C) y 7 días (a 20 °C), fue posible observar la conversión prácticamente completa de la forma cristalina A en la forma cristalina C (con un contenido de MeOH de aproximadamente un 6,4 % en peso).

### **Ejemplo 4: Preparación de la forma cristalina B a partir de la forma cristalina A**

Se suspendieron 1000 g de la sal de sodio de la N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilamino-bencenosulfonamida (en la forma cristalina A) en 3000 g de acetona y se llevó a cabo un calentamiento a reflujo durante 2 horas. Después de efectuar un enfriamiento hasta 20 °C, se filtró la suspensión. La duración de la filtración fue de 60 minutos.

Posteriormente, el producto húmedo que se obtuvo fue secado durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una presión < 100 mbar. De esta manera, fue posible obtener 9230 g de un producto que presentó una pureza del 98,6 %. El contenido de MeOH de este producto fue < 0,1 % en peso, mientras que su contenido de acetona fue < 0,05 % en peso.

### **Ejemplo 5: Preparación de la forma cristalina B a partir de la forma cristalina C**

Se suspendieron 1000 g de la sal de sodio de la N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilamino-bencenosulfonamida (en la forma cristalina C, con un contenido de MeOH de aproximadamente el 6,4 %) en 300 g de acetona y se llevó a cabo un calentamiento a reflujo durante 2 horas. Después de efectuar un enfriamiento hasta 20 °C, se filtró la suspensión. La duración de la filtración fue de unos pocos segundos.

- 45 Posteriormente, el producto húmedo que se obtuvo fue secado durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una

presión < 100 mbar.

De esta manera, fue posible obtener 92 g de un producto que presentó una pureza del 99,2 %. El contenido de MeOH de este producto fue inferior al límite de detección, mientras que su contenido de acetona fue del 0,026 % en peso.

5 **Ejemplo 6: Preparación de la forma cristalina B a partir de foramsulfurón y metilato de sodio**

10 Se suspendieron 100 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobencenosulfonamida en 300 g de acetona y se trató el producto resultante con un equivalente de NaOMe, en forma de una solución al 30 % en metanol (40,21 g), a una temperatura de 40 °C durante 1 hora. Posteriormente, la mezcla resultante fue sometida a un calentamiento a reflujo durante 2 horas. Después de efectuar un enfriamiento hasta 20 °C, se filtró la suspensión. La duración de la filtración fue de aproximadamente 30 segundos.

El producto húmedo que se obtuvo fue secado durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una presión < 100 mbar.

De esta manera, fue posible obtener 104 g de un producto que presentó una pureza del 98,4 %. El contenido de MeOH de este producto fue del 0,006 % en peso, mientras que su contenido de acetona fue del 0,048 % en peso.

15 **Ejemplo 7: Preparación de la forma cristalina B a partir de foramsulfurón y etilato de sodio**

20 Se suspendieron 100 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilaminobencenosulfonamida en 400 g de acetona y se trató el producto resultante con un equivalente de NaOEt, en forma de una solución al 21 % en metanol (73,1 g), durante 1 hora bajo reflujo. Posteriormente, la mezcla resultante fue sometida a un calentamiento adicional a reflujo durante 2 horas. Después de efectuar un enfriamiento hasta 20 °C, se filtró la suspensión. La duración de la filtración fue de aproximadamente 60 segundos.

El producto húmedo que se obtuvo fue secado durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una presión < 100 mbar.

De esta manera, fue posible obtener 102 g de un producto que presentó una pureza del 98,6 %. El contenido de MeOH de este producto fue del 0,0105 % en peso, mientras que su contenido de acetona fue del 0,024 % en peso.

25 **Ejemplo 8: Análisis de la estabilidad de la forma cristalina B en metanol**

Se suspendieron 10 g de la forma cristalina B (con un contenido de MeOH inferior al 0,01 %) en 100 g de metanol y se agitó el producto resultante a 30 °C durante 7 días. Se filtró el producto y se lo secó durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una presión < 100 mbar.

30 De esta manera, fue posible obtener 9,1 g de un producto que presentó una pureza del 99,4 %. El contenido de metanol de este producto fue del 0,004 % en peso, mientras que su contenido de acetona fue del 0,0003 % en peso.

**Ejemplo 9: Investigación de la estabilidad química durante el almacenamiento de las formas cristalinas A y B**

Las formas cristalinas A y B fueron incorporadas en sendas formulaciones que por lo demás fueron idénticas y que adoptaron la forma de dispersiones en aceite (OD), las cuales fueron almacenadas bajo las mismas condiciones.

35 Las dispersiones en aceite fueron almacenadas bajo las condiciones de almacenamiento que se detallan a continuación, después de lo cual se analizó la degradación química de la forma cristalina A o B.

Almacenamiento a 40 °C durante dos semanas (en adelante designado como 2W 40 °C)

Almacenamiento a 40 °C durante cuatro semanas (en adelante designado como 4W 40 °C)

Almacenamiento a 54 °C durante dos semanas (en adelante designado como 2W 54 °C)

40 De esta manera, fue posible simular un almacenamiento durante un período de tiempo prolongado a una temperatura correspondientemente baja.

Las formas cristalinas se incorporaron en tres formulaciones diferentes que adoptaron la forma de dispersiones en aceite (OD), las cuales, además de las sustancias activas agroquímicas que se especificarán más adelante, comprendieron constituyentes de formulación habituales, por ejemplo, emulsionantes, espesantes y diluyentes, y en algunos casos también comprendieron reguladores del pH y/o antiespumantes.

45 Además del 3,05 % en peso de la forma cristalina A o B, la formulación OD1 comprendió como sustancias activas adicionales un 0,1 % en peso de iodosulfurón-metil-sodio (un herbicida del tipo de las sulfonilureas) y un 2,91 % en peso de isoxadifeno-etilo (un protector).

Además del 3,21 % en peso de la forma cristalina A o B, la formulación OD2 comprendió como sustancias activas

adicionales un 1,02 % en peso de tiencarbazona-metilo y un 1,53 % en peso de ciprosulfamida (un protector).

Además del 3,21 % en peso de la forma cristalina A o B, la formulación OD3 comprendió como sustancias activas adicionales un 0,11 % en peso de iodosulfurón-metil-sodio (un herbicida del tipo de las sulfonilureas), un 1,02 % en peso de tiencarbazona-metilo y un 1,53 % en peso de ciprosulfamida (un protector).

5 Tabla 9-1. Estabilidad química de las formas cristalinas A y B en la formulación OD1

Forma cristalina	Degradación, %	
	4W 40 °C	2W 54 °C
Forma cristalina A	3,4	7,7
Forma cristalina B	1,5	3,4

Tabla 9-2. Estabilidad química de las formas cristalinas A y B en la formulación OD2

Forma cristalina	Degradación, %	
	4W 40 °C	2W 54 °C
Forma cristalina A	1,8	8,6
Forma cristalina B	0,6	1,8

Tabla 9-3. Estabilidad química de las formas cristalinas A y B en la formulación OD3

Forma cristalina	Degradación, %	
	Dureza (40 °C)	2W 54 °C
Forma cristalina A	2,1	4,8
Forma cristalina B	0,3	1,4

**Ejemplo 10: Preparación de la forma cristalina B a partir de foramsulfurón y metilato de sodio**

10 Se suspendieron 100 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilamino-bencenosulfonamida en 300 g de una mezcla de acetona y metanol (80:20 partes en peso) y se trató el producto resultante con un equivalente de NaOEt, en forma de una solución al 30 % en metanol, a 30 °C durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla fue agitada a 30 °C durante otras 2 horas. Después de efectuar un enfriamiento hasta 20 °C, se filtró la suspensión. La duración de la filtración fue de aproximadamente 50 segundos.

15 El producto húmedo que se obtuvo fue secado durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una presión < 100 mbar.

De esta manera, fue posible obtener 102 g de un producto que presentó una pureza del 98,6 %. El contenido de MeOH de este producto fue del 0,03 % en peso, mientras que su contenido de acetona fue del 0,014 % en peso.

**Ejemplo 11: Preparación de la forma cristalina B a partir de foramsulfurón y metilato de sodio**

20 Se suspendieron 100 g de N-[(4,6-dimetoxipiridin-2-il)aminocarbonil]-2-dimetilaminocarbonil-5-formilamino-bencenosulfonamida en una mezcla de 150 g de acetona y 100 g de metanol y se calentó el producto hasta 30 °C. Al mismo tiempo, se le agregaron 38,6 g de NaOMe, en forma de una solución al 30 % en metanol, durante dos horas. Se continuó agitando a 30 °C durante una hora. Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 40 °C, y después de 1 hora a esta temperatura, se mantuvo el producto a 45 °C durante una hora más.

25 Después de efectuar un enfriamiento hasta 20 °C, se filtró la suspensión y se lavó la torta del filtrado con 100 g de acetona.

El producto húmedo que se obtuvo fue secado durante la noche a una temperatura de 70 °C y a una presión < 100 mbar.

El contenido de metanol en el producto obtenido fue del 0,10 % en peso, mientras que su contenido de acetona fue del 0,13 % en peso.

30 **Ejemplo 12: Curva de absorción/desorción de la forma cristalina B**

Se obtuvieron curvas de absorción y desorción de la forma cristalina B por medio de una determinación isotérmica a 25 °C.

35 La curva de absorción es una representación del incremento en la cantidad de agua que es absorbida a medida que se incrementa la humedad relativa, mientras que la curva de desorción es una representación del comportamiento de secado que se observa al disminuirse la humedad.

Humedad relativa	Absorción (% en peso)	Desorción (% en peso)
10,0 %	0,100	0,846
20,0 %	0,201	1,227
30,0 %	0,313	1,495
40,0 %	0,444	1,760
50,0 %	0,566	2,086
60,0 %	0,684	2,269
70,0 %	0,864	2,485
80,0 %	1,085	3,016
90,0 %	2,335	5,151

Sobre la base del resultado que se obtuvo, se concluyó que la forma cristalina B no es higroscópica.

**Ejemplo 13: Investigación de la higroscopicidad de las formas cristalinas A, B y C**

5 Se colocaron 100 mg de cada una de las formas cristalinas A, B y C en sendos viales de vidrio pequeños con tapas a presión. Sin sellarlos, estos tres viales de vidrio con tapas a presión fueron colocados en un vaso de precipitados de vidrio cuya parte inferior fue llenada con una cantidad pequeña de agua. Luego se selló el vaso de precipitados de vidrio con una película de sellado expandible y se almacenó a 25 °C durante una semana. Después de este período de almacenamiento, se determinó el contenido de agua en cada una de las muestras de acuerdo con el procedimiento de Karl Fischer. El contenido de agua en la muestra de la forma cristalina B fue del 0,4 % en peso, mientras que el contenido de agua en las muestras de las formas cristalinas A y C fue del 15,7 % y el 21,3 % en peso, respectivamente.

10 Las muestras de las formas cristalinas A y C eran higroscópicas y, después del almacenamiento, resultaron muy dúctiles y pegajosas, mientras que la muestra de la forma cristalina B todavía era cristalina y tenía la apariencia de un polvo.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina, **caracterizada porque** el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación Cu K $\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 3 de los valores 2 $\Theta$  (2 theta) siguientes:

Valores 2 $\Theta$ (2 theta) en °
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

5 2. Sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación Cu K $\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 4, preferentemente al menos 6, preferentemente al menos 8, más preferentemente la totalidad de los valores 2 $\Theta$  (2 theta) que se especifican en la reivindicación 1.

10 3. Sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación Cu K $\alpha$  a 25 °C, presenta adicionalmente al menos dos, cuatro, seis, ocho, diez, doce o más de los valores 2 $\Theta$  (2 theta) siguientes:

10,3
10,5
11,1
11,3
11,4
12,0
12,1
12,4
12,6
12,9
13,6
14,0
15,0
15,1
15,4
16,0
16,2
17,0
17,2
18,2
18,8
20,3
20,6
20,8
21,2
21,6
22,7
23,7
24,6
25,4
25,9
26,2
26,9
27,1
27,7
28,3
29,0

(continuación)

30,2
30,5
30,7
31,0
31,2
31,9
32,5
32,6
33,7
34,8
35,6
35,9
36,2
36,4
36,9
37,4

4. Sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** su espectro de Raman presenta al menos las bandas siguientes:

Banda máxima [cm <sup>-1</sup> ]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

5. Composición que contiene la sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en una cantidad total de al menos el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de la sal de monosodio del foramsulfurón contenida en la composición.

6. Composición según la reivindicación 5, en la que la composición adopta una forma sólida a 25 °C y a 1013 mbar, y/o

10 el contenido de sal de monosodio del foramsulfurón se sitúa en el 80 % en peso o más, con respecto al peso total de la composición.

7. Uso de la sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o de una composición según la reivindicación 5 o 6 para la preparación de preparaciones agroquímicas.

15 8. Solvato de monometanol de la sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina, **caracterizado porque** el difractograma de rayos X en polvo de esta sal, con el uso de radiación Cu K $\alpha$  a 25 °C, presenta al menos 3 de los valores 2 $\Theta$  (2 theta) siguientes:

Valores 2 $\Theta$ (2 theta) en °
9,1
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

9. Procedimiento para preparar la sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas siguientes:

20 (a) suspender una sal de monosodio del foramsulfurón, el solvato de monometanol de la sal de monosodio del foramsulfurón según la reivindicación 8, o una mezcla de estas dos formas cristalinas, en un diluyente o en una mezcla de diluyentes,

seleccionándose el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien estando constituidos por al menos un 20 % en peso de los mismos.

5 10. Procedimiento para preparar la sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas siguientes:

- (a) suspender foramsulfurón en un diluyente o en una mezcla de diluyentes,
- (b) hace reaccionar el foramsulfurón con una base que contiene sodio, preferentemente con una base orgánica, a este respecto preferentemente metilato de sodio y/o etilato de sodio,

10 seleccionándose el diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o bien estando constituidos por al menos un 20 % en peso de los mismos.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, **caracterizado porque** el procedimiento es puesto en práctica a temperaturas de al menos 0 °C.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** la proporción en peso de la cantidad total de foramsulfurón, la sal de monosodio del foramsulfurón o el solvato de monometanol de la sal de monosodio del foramsulfurón según la reivindicación 8, con respecto a la cantidad total del diluyente o la mezcla de diluyentes que se usan en la etapa (a) es inferior a 2:1.

20 13. Mezcla que comprende

(i) sal de monosodio del foramsulfurón según una de las reivindicaciones 1 a 4 y/o un solvato de ésta según la reivindicación 8, y

25 (ii) un diluyente o una mezcla de diluyentes que se seleccionan del grupo que consiste en los alcoholes con de 3 a 6 átomos de carbono, a este respecto preferentemente los alcoholes primarios con de 3 a 6 átomos de carbono, y las cetonas con de 3 a 6 átomos de carbono y sus mezclas, o que comprenden al menos un 20 % en peso de los mismos.

14. Preparación agroquímica que comprende

(a) una cantidad eficaz como herbicida de la sal de monosodio del foramsulfurón en una forma cristalina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

30 y uno o más constituyentes adicionales que se seleccionan del grupo que consiste en los constituyentes (b-i), (b-ii) y (b-iii) siguientes:

(b-i) sustancias auxiliares de formulación de uso habitual en el campo de los plaguicidas,

(b-ii) otras sustancias activas agroquímicas,

y

35 (b-iii) el solvato de monometanol de la sal de monosodio del foramsulfurón según la reivindicación 8.

15. Procedimiento para controlar las plantas dañinas o para regular el crecimiento de las plantas, **caracterizado porque** se aplica una cantidad eficaz

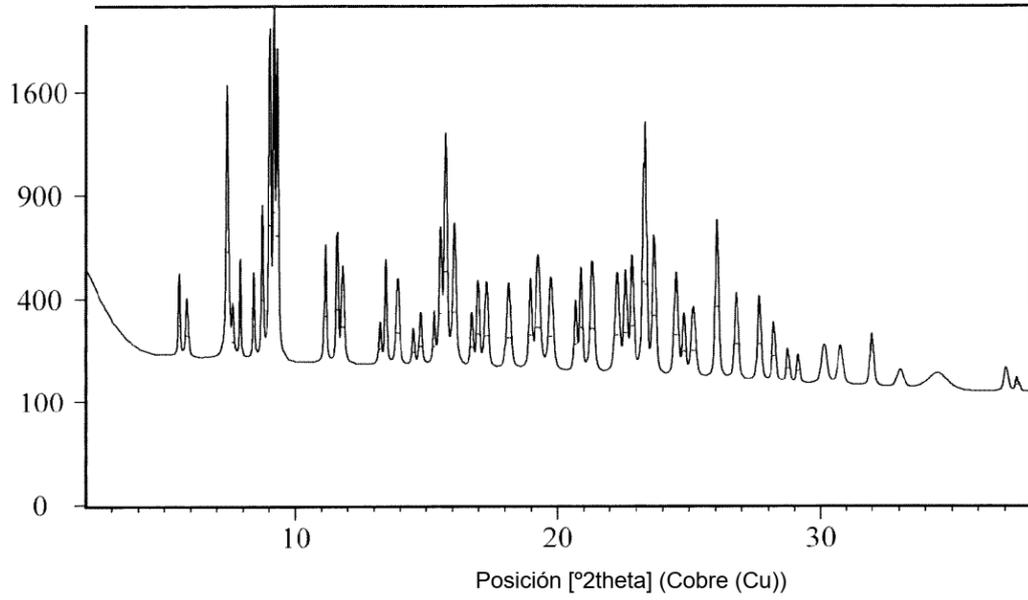
- de la sal de monosodio del foramsulfurón de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

- de la composición según la reivindicación 5 o 6, o

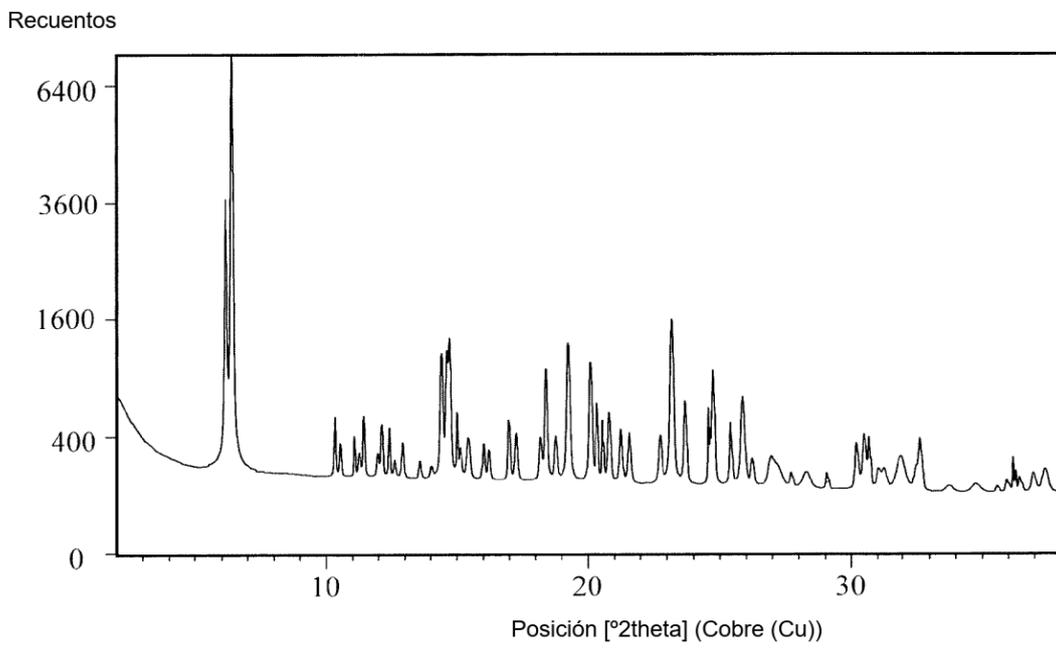
40 - de la preparación agroquímica según la reivindicación 14

sobre las plantas, sobre las semillas de las plantas, sobre el suelo sobre el cual o en el cual crecen las plantas, o sobre el área de cultivo.

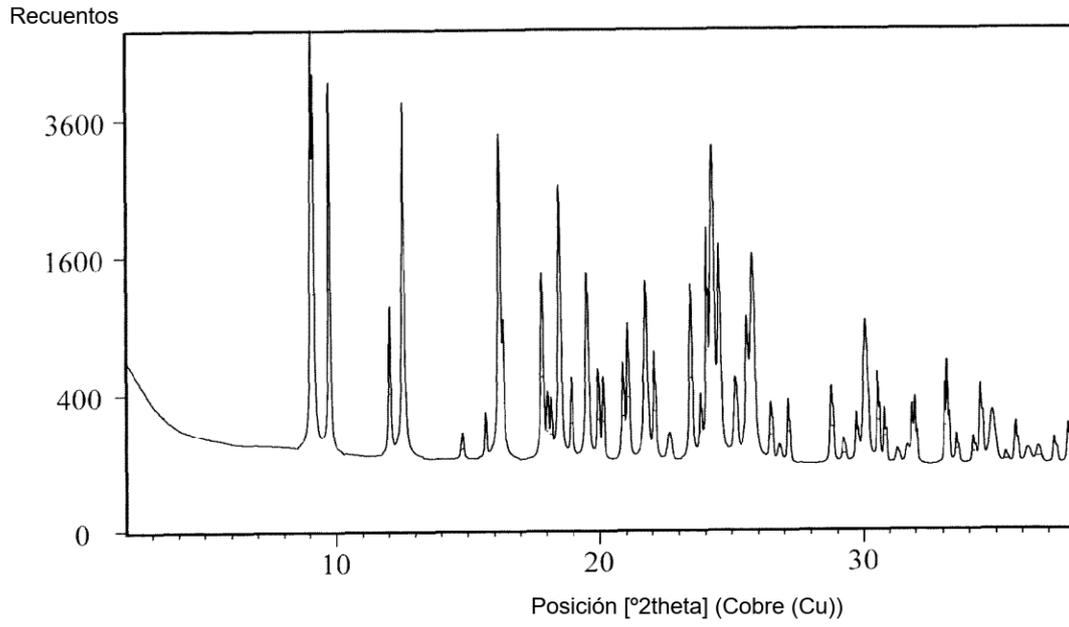
**Figura 1**



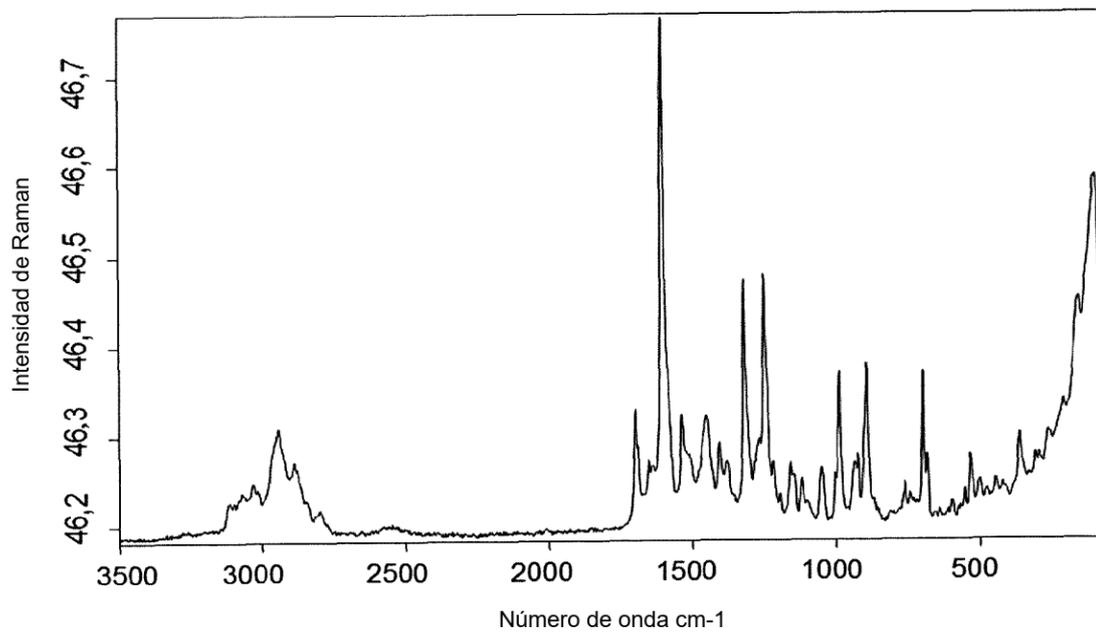
**Figura 2**



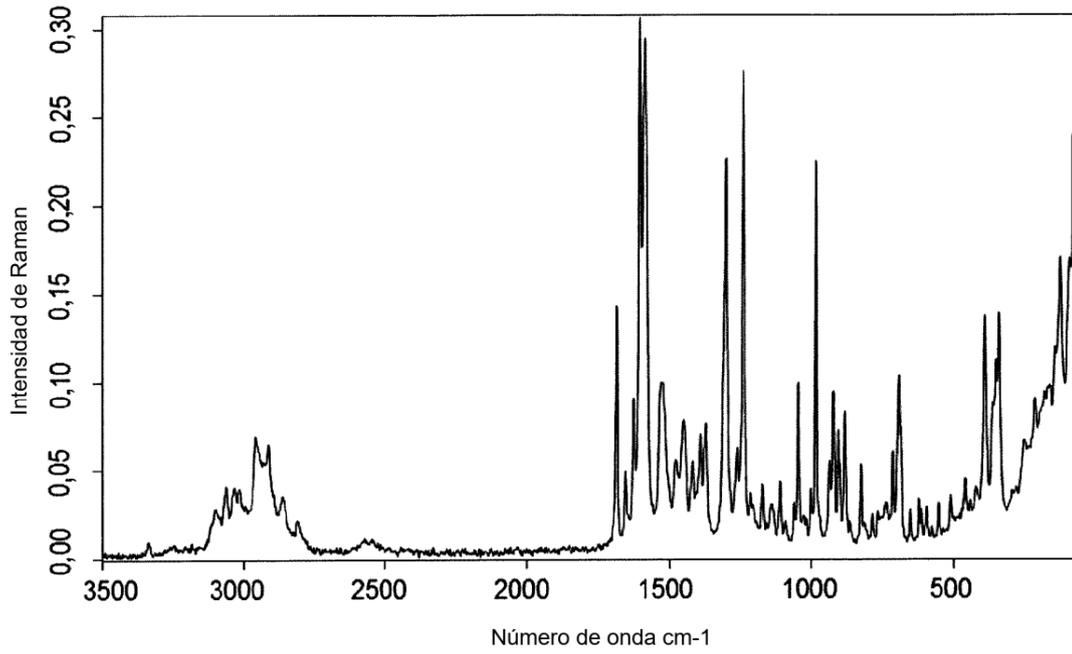
**Figura 3**



**Figura 4**



**Figura 5**



**Figura 6**

