



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

① CH 654 173 A5

⑤ Int. Cl.4: A 01 N 25/22
A 01 N 25/30
A 01 N 57/14

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

⑲ Numero della domanda: 3818/83

⑳ Data di deposito: 12.07.1983

㉑ Priorità: 16.07.1982 IT 22428/82

㉒ Brevetto rilasciato il: 14.02.1986

㉓ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 14.02.1986

㉔ Titolare/Titolari:
Montedison S.p.A., Milano (IT)

㉕ Inventore/Inventori:
Dal Moro, Anacleto, Semonzo di Borso/Treviso
(IT)
Maccone, Sergio, Milano (IT)

㉖ Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano

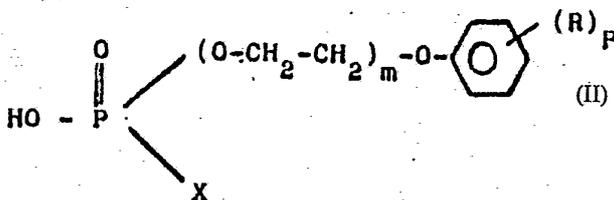
㉗ Composizioni liquide stabili di meta-bis-carbammati erbicidi.

㉘ Viene descritto il ruolo di una particolare classe di tensioattivi, gli acidi alchilfenolfosforici poliossietilati, nello stabilizzare il principio attivo in composizioni erbicide contenenti m.bis-carbammati.

Vengono anche descritte composizioni stabilizzate contenenti i suddetti erbicidi.

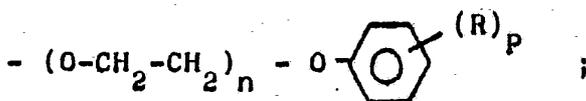
RIVENDICAZIONI

1. Composizioni erbicide di m.bis-carbammati stabili chimicamente contenenti, in rapporto in peso compreso tra 90 : 1 e 1 : 40 un tensioattivo o una miscela di tensioattivi appartenenti alla classe degli acidi fosforici mono o di-esterificati con alchilfenolo e polioossietilati aventi formula generale



in cui:

X rappresenta un ossidrilico od un gruppo



m ed n rappresentano indipendentemente un numero intero compreso tra 1 e 80 inclusi in modo che la somma m + n sia uguale a o inferiore ad 80;

P rappresenta un numero intero compreso tra 1 e 4;

R rappresenta un alchile C₄ - C₁₂ lineare o ramificato, un gruppo bis-α-fenil-etile o un benzile.

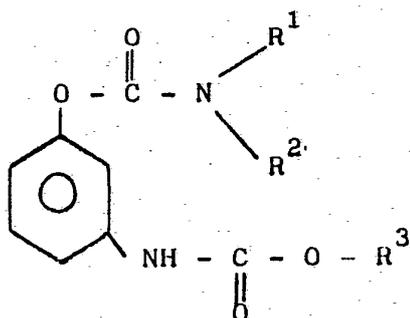
2. Composizioni erbicide secondo la rivendicazione 1 in cui l'erbicida m.bis-carbammato è il composto Phenmedipham o Desmedipham.

3. Composizioni erbicide stabili chimicamente secondo la rivendicazione 1, costituite da

- | | |
|---|----------------------|
| A - Erbicida m.bis-carbammato | 0,5-45% in peso |
| B - Tensioattivo di formula II | 0,5-20% in peso |
| C - Un solvente organico scelto tra idrocarburi aromatici o alchil-aromatici, chetoni aliciclici, esteri di acidi carbossilici, dimetilsolfossido, dimetilformammide, glicoli-mono-eteri o loro miscele | quanto basta al 100% |

La presente invenzione riguarda composizioni erbicide stabili e più precisamente riguarda composizioni erbicide contenenti m.bis-carbammati che risultano stabili nel tempo grazie alla presenza di tensioattivi appartenenti alla classe degli acidi alchilfenolfosforici polioossietilati.

Gli erbicidi denominati m.bis-carbammati sono dei composti dotati di buona attività erbicida che vengono impiegati da diversi anni nel diserbo di importanti colture agrarie. I m.bis-carbammati si possono considerare compresi nella seguente formula generale.



Esempi rappresentativi di erbicidi di questa classe sono il Phenmedipham (nome comune del composto di formula I in cui R¹ = H, R² = 3-tolile, R³ = CH₃) ed il Desmedipham (nome comune del composto di formula I in cui R¹ = H, R² = fenile, R³ = etile).

Questi erbicidi vengono in genere impiegati sotto forma di composizioni liquide, da diluire prima dell'uso, costituite dal principio attivo, un solvente organico ed un tensioattivo.

Esempi di solventi organici impiegabili nelle suddette composizioni sono idrocarburi aromatici, chetoni aliciclici (cicloesano, isoforone), esteri, dimetilsolfossido, dimetilformammide eccetera; analogamente esempi di tensioattivi impiegabili sono alchilfenoli, alcoli, acidi carbossilici ed ammine polioossietilate e sali alchilbenzensolfonici o naftalensolfonici.

Uno svantaggio di queste composizioni di tipo tradizionale in campo formulativo, consiste nel fatto che il principio attivo tende a decomporsi, anche in maniera molto rilevante, durante lo stoccaggio e di conseguenza la concentrazione dell'erbicida diminuisce e l'efficacia erbicida della composizione viene ridotta.

Spesso tali composizioni risultano anche fisicamente instabili in quanto, soprattutto ad alte e basse temperature, il principio attivo tende a cristallizzare dando origine a depositi e separazioni solide.

Per ovviare a questi inconvenienti sono state studiate diverse soluzioni che però introducono nelle composizioni miscele complesse (non meno di quattro componenti) di solventi, stabilizzanti e tensioattivi.

Nel brevetto USA n° 3 898 075 viene descritto un metodo per stabilizzare l'erbicida in composizioni liquide, consistente nell'aggiungere alle composizioni un quantitativo compreso tra 0,05 e 5% in peso di un acido organico scelto tra le seguenti classi: acidi bicarbossilici alifatici, acidi alifatici idrossicarbossilici, acidi nitroaromatici monocarbossilici, acidi aromatici bicarbossilici, acidi solfonici alifatici o aromatici.

Nel suddetto brevetto viene anche mostrato come altri acidi tra i quali l'acido fosforico non siano adatti a stabilizzare gli erbicidi di formula I.

Nel brevetto belga n° 884 482 a nome Montedison S.p.A., vengono descritte tra l'altro, composizioni erbicide aventi il Phenmedipham come principio attivo. Dette composizioni risultano fisicamente stabili nel tempo sia ad alte che a basse temperature.

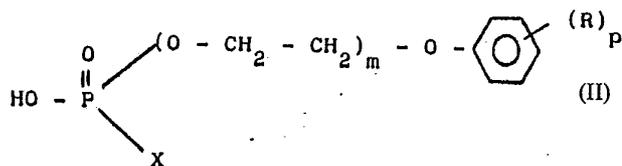
Approfondendo gli studi sulle composizioni descritte nel suddetto brevetto belga abbiamo trovato che una particolare composizione la esemplificata consistente di Phenmedipham (40% in peso), dimetilformammide (30%, xilene (20%) e contenente il 10% in peso di «Rolfen 10 D» (marchio registrato della Società ROL per una miscela di acido fosforico mono e diesterificato con nonilfenolo e polioossietilato con 10 moli di ossido di etilene per mole di substrato) impartisce al principio attivo una notevole stabilità chimica in quanto il Phenmedipham si degrada in maniera trascurabile nel tempo.

Abbiamo inoltre trovato che una serie di noti tensioattivi derivati dall'acido fosforico mono o di-esterificato con alchilfenolo e polioossietilato ma avente almeno una funzione acida libera, come di seguito identificati, impartiscono agli erbicidi m.bis-carbammati una notevole stabilità chimica in composizioni per uso agrario.

Il fatto che detti tensioattivi derivati dall'acido fosforico ed aventi almeno una funzione acida libera siano in grado di stabilizzare gli erbicidi m.bis-carbammati risulta particolarmente sorprendente in considerazione del fatto che nel brevetto USA n° 3 898 075 viene riportato che l'acido fosforico non è adeguato a questo scopo.

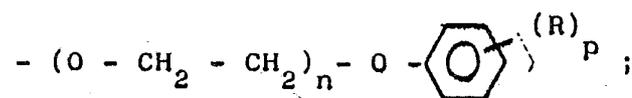
Formano pertanto oggetto della presente invenzione composizioni erbicide di m.bis-carbammati stabili chimicamente contenenti, in rapporto in peso compreso tra 90 : 1 e 1 : 40 un ten-

soiattivo o una miscela di tensioattivi appartenenti alla classe degli acidi fosforici mono o di-esterificati con alchilfenolo e poliossietilati, aventi formula generale:



in cui:

X rappresenta un ossidrilico od un gruppo



m ed n indipendentemente rappresentano un numero intero compreso tra 1 e 80 inclusi in modo che la somma $m + n$ sia inferiore o uguale ad 80;

p rappresenta un numero intero compreso tra 1 e 4, preferibilmente 1;

R rappresenta un alchile C_4 - C_{12} lineare o ramificato, un gruppo bis- α -fenil-etile o un benzile.

L'impiego dei tensioattivi di formula II come stabilizzante di composizioni erbicide contenenti m .bis-carbammati permette di evitare l'impiego di altri additivi ed offre il notevole vantaggio di disporre di composizioni stabili di m .bis-carbammati costituite semplicemente dal principio attivo, un solvente organico ed un tensioattivo della particolare classe considerata.

Formano pertanto un secondo oggetto dell'invenzione composizioni erbicide stabili di m .bis-carbammati costituite da

- | | |
|---|----------------------|
| A - m -bis-carbammato erbicida di formula I | 0,5-45% in peso |
| B - tensioattivo di formula II | 0,5-20% in peso |
| C - un solvente organico scelto tra idrocarburi aromatici o alchil-aromatici, chetoni aliciclici, esteri di acidi carbossilici, dimetilsolfossido, dimetilformammide, glicoli-mono-eteri o loro miscele | quanto basta al 100% |

Ferma restando la condizione che, quando contemporaneamente l'erbicida di formula I sia il Phenmedipham, il tensioattivo sia il «Rolfen 10 D» ed il solvente sia una miscela di dimetilformammide e xilolo, questi siano in rapporto in peso diverso da 40 : 10 : 30 : 20 in quanto detta composizione è stata descritta nel brevetto belga n° 884 482.

Le composizioni oggetto dell'invenzione risultano stabili nel tempo in quanto, come apparirà dagli esempi, l'erbicida si degrada in maniera trascurabile mentre in composizioni tradizionali si ha una notevole degradazione.

Le composizioni secondo l'invenzione sono in generale autoemulsionanti in acqua grazie alla presenza del composto II nella duplice funzione di stabilizzante e di tensioattivo.

Tuttavia nel caso in cui il solvente scelto sia poco solubile in acqua e nel caso in cui il composto di formula II sia impiegato in quantitativi vicini al limite inferiore (ad esempio meno del 40% in peso), può essere utile aggiungere un tensioattivo convenzionale di classe chimica diversa con l'esclusivo scopo di facilitare l'emulsionabilità in acqua della composizione oggetto dell'invenzione.

Esempi di solventi organici impiegabili nelle composizioni oggetto dell'invenzione sono: toluene, xilene anche in miscele isomeriche commerciali, alchilbenzeni aventi da 9 a 12 atomi di

carbonio anche in miscele isomeriche commerciali, alchilbenzeni aventi da 9 a 12 atomi di carbonio anche in miscele commerciali, cicloesanone, isoforone, acetato d'etile, butil o ottil-falato, metilcellosolve, acetato di cellosolve, eccetera.

Il quantitativo di erbicida di formula I nella composizione dipende essenzialmente dalla sua solubilità nel solvente organico prescelto.

I composti di formula II sono noti come tensioattivi anche per l'impiego in campo agrario tuttavia, per quanto di nostra conoscenza, il loro impiego nella stabilizzazione di erbicidi appartenenti alla classe dei m .bis-carbammati non era stato precedentemente descritto.

I tensioattivi di formula II sono facilmente reperibili sul mercato come singoli composti o come miscele sia per quanto concerne il numero di moli di ossido di etilene per mole di derivato fosforico, sia per ciò che concerne i sostituenti sul fenolo. Sono inoltre reperibili commercialmente miscele di mono e di-esteri dell'acido fosforico secondo la formula II aventi diversi gradi di etossilazione.

Qualora si desideri disporre di un particolare composto di formula II non immediatamente disponibile commercialmente, lo si può preparare per sintesi secondo tecniche note.

Si può ad esempio far reagire un mono o dialogenuro dell'acido fosforico con rispettivamente una o due moli di un sale alcalino (fenato) dell'alchilfenolo corrispondente. Il prodotto ottenuto viene poi poliossietilato secondo tecniche convenzionali.

Come è noto, l'etossilazione è ben controllabile entro ampi margini tuttavia per sua natura la reazione fornisce miscele di prodotti aventi un numero di moli di ossido di etilene per mole di substrato compresi in un intervallo abbastanza ristretto e quindi con il termine «grado di etossilazione» si intende la media statistica del numero di moli di ossido di etilene per mole di substrato.

La preparazione delle composizioni secondo l'invenzione viene effettuata per miscelazione dei componenti nelle quantità prestabilite.

Gli impieghi pratici ed i risultati ottenuti sono del tutto analoghi a quelli delle composizioni note contenenti gli stessi erbicidi.

Con lo scopo di meglio illustrare l'invenzione vengono ora forniti i seguenti esempi in cui sono state impiegate le abbreviazioni sotto riportate:

Tensioattivi di formula II

Tens II-A = acido fosforico monoesterificato con nonilfenolo e poliossietilato 10 ETO (10 moli di ossido di etilene per mole di substrato); è stato usato il prodotto commercializzato dalla Società ROL con il marchio «Rolfen 10».

Tens II-B = miscela dell'acido fosforico diesterificato con monilfenolo e poliossietilato 10 ETO con il Tens II-A; è stato usato il prodotto commercializzato dalla Società ROL con il marchio «Rolfen 10 D».

Tens II-C = acido fosforico monoesterificato con bis- α -fenil-etilfenolo e poliossietilato 10 ETO; è stato usato il composto commercializzato dalla Società ROL con il marchio «Rolfen 40».

Tens II-D = acido fosforico monoesterificato con nonilfenolo e poliossietilato 80 ETO; è stato usato il composto commercializzato dalla Società ROL con il marchio «Rolfen 80».

Tensioattivi per composizioni di confronto

OR - 25 ETO = Olio di ricino poliossietilato 25 ETO
DBS-Ca = dodecilbenzensolfonato di calcio

Solventi

DMF = dimetilformammide
DMSO = dimetilsolfossido
Xilolo = miscela commerciale di isomeri dello xilene.

Esempio 1

Una composizione secondo l'invenzione (composizione 1.1) viene preparata sciogliendo 5 g di Phenmedipham in 90 g di cicloesanone ed aggiungendo alla soluzione 5 g di Tens II-A. La miscela viene agitata a temperatura ambiente per assicurare la omogeneizzazione.

La composizione n. 1 viene posta in un termostato a 54°C per 14 giorni. Alla fine del periodo di riscaldamento si determina quantitativamente il Phenedipham direttamente nel campione per cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).

Viene osservata una degradazione inferiore allo 0,5%.

Esempio 2

Nella seguente tabella 1 sono riportate composizioni secondo l'invenzione preparate secondo quanto descritto nell'esempio 1 ed in tabella 2 sono riportate composizioni di confronto non contenenti tensioattivi o contenenti tensioattivi di classi chimiche diverse.

TABELLA 1 - Composizioni secondo l'invenzione

Componenti ^(a)		Composizioni n°													
		1.1 ^(b)	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14
Erbicida di Formula I	Phenmedipham	5	15	30	30	30	45		15	15	15	30	30		30
	Desmedipham							15						30	
Solvente	Cicloesanone	90													
	Isoforone		80						65						
	DMF			60	60	60	45		5	20	20	30	30	30	30
	DMSO							80							
	Xilolo								5	55	55	15	15	15	15
	Diottilftalato Metilcellosolve											15	15	15	
Tensioattivo di formula II	Tens. II-A	5	5	10				5			10				
	Tens. II-B				10		10		10	10				10	10
	Tens. II-C					10						10			
	Tens. II-D												10		

Nota alla tabella 1

^(a) Il quantitativo di ciascun componente è espresso come percentuale in peso

^(b) La composizione n° 1.1 è descritta nell'esempio 1.

TABELLA 2 - Composizioni di confronto

Componenti ^(a)		Composizioni n°										
		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	
Erbicida di formula I	Phenmedipham	5	15	30		15	15	30	30	15	15	
	Desmedipham					15						
Solventi	Cicloesanone	95										
	Isoforone		85				77			65	65	
	DMF			70				20	30	45	5	
	DMSO					85						
Tensioattivo	Xilolo						5	65	40	15	5	5
	OR- 25 ETO DBS-Ca									10	10	
							3					10

Nota, alla tabella 2

^(a) Il quantitativo di ciascun componente è espresso come percentuale in peso.

Esempio 3

Determinazione della stabilità chimica dell'erbicida nelle composizioni.

Una aliquota di 100 g di ciascuna delle composizioni di tabella 1 (vedi esempio 2) secondo l'invenzione e delle composizioni di confronto di tabella 2 (vedi esempio 2) è stata posta in un contenitore in vetro in un termostato a 54°C.

Dopo 14 giorni è stata determinata la quantità di principio attivo (erbicida) direttamente nel campione mediante cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).

Nella seguente tabella 3 sono riportati i risultati ottenuti espressi come degradazione percentuale dell'erbicida.

Dai dati riportati in tabella 3 appare evidente che nelle composizioni secondo l'invenzione il composto erbicida risulta chimicamente stabile anche a temperature elevate per un lungo periodo di tempo.

TABELLA 3

Stabilità chimica di erbicidi m.bis-carbammati in diverse composizioni dopo 14 giorni a 54°C.

	Composizione n° (v. tabelle 1 e 2)	Degradazione dell'erbicida ^(a) (%)
5	1.1	< 0,5
	1.2	< 0,5
10	1.3	< 0,5
	1.4	< 0,5
	1.5	< 0,5
	1.6	< 0,5
	1.7	< 0,5
15	1.8	< 0,5
	1.9	< 0,5
	1.10	< 0,5
	1.11	< 0,5
	1.12	< 0,5
20	1.13	< 0,5
	1.14	< 0,5
	2.1	8,3
	2.2	7,8
	2.3	69,0
25	2.4	38,0
	2.5	12,3
	2.6	49,0
	2.7	53,1
	2.8	27,2
30	2.9	9,5
	2.10	7,8

Nota alla tabella 3

^(a) Il simbolo «<» significa «inferiore a» ed il valore «< 0,5» indica che non è stata osservata alcuna degradazione entro il limite di sensibilità del metodo d'analisi.