



BREVET D'INVENTION

N° 898.714

Classif. Internat.:

A01N/C07F

Mis en lecture le:

19-07-1984

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle**Vu le procès-verbal dressé le 19 janvier 1984 à 15 h 35*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : MONSANTO COMPANY
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63167
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles

un brevet d'invention pour Dérivés de l'urée tétra-N substitués et utilisation comme herbicide
(Inv. : Rajendra Kumar Singh)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 janvier 1983, n° 459 447 au nom de Rajendra Kumar Singh dont elle est l'ayant cause

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

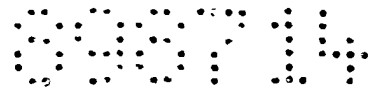
Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 19 juillet 1984

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS



MEMOIRE DESCRIPTIF
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE
BREVET D'INVENTION EN BELGIQUE

Dérivés de l'urée tétra-N substitués et utilisation comme
herbicide.

Société dite: MONSANTO COMPANY

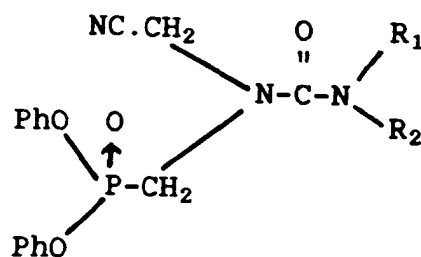
Inventeur : Rajendra Kumar Singh

Priorité conventionnelle : demande de brevet déposée aux
Etats-Unis d'Amérique le 20 janvier 1983 sous le numéro
459 447, au nom de l'inventeur.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés de l'urée tétra-N substitués possédant une activité herbicide.

5 Les composés selon l'invention possèdent sur un atome d'azote un groupe méthylènephosfonate et peuvent donc être considérés comme des membres de la famille des composés herbicides des N-phosphonométhylglycine glyphosates.

10 Les composés selon la présente invention ont la formule :

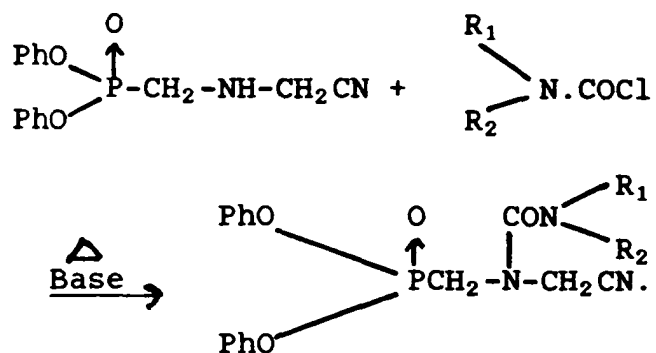


15

ou Ph représente un groupement phényle et R₁ et R₂ sont chacun individuellement un groupe méthyle ou éthyle, ou pris ensemble, un groupe morpholino.

20 On a trouvé que les composés dans lesquels R₁ et R₂ sont chacun un groupe méthyle présentent une activité significativement supérieure à celle de composés apparentés et ils sont par conséquent particulièrement préférés aux autres possibilités.

25 Les composés selon l'invention sont produits par la réaction suivante:



30

35 où Ph, R₁ et R₂ ont les significations indiquées ci-dessus.

Le dérivé nitrile de départ $(\text{PhO})_2-\underset{\text{O}}{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CN}$

- 4 -

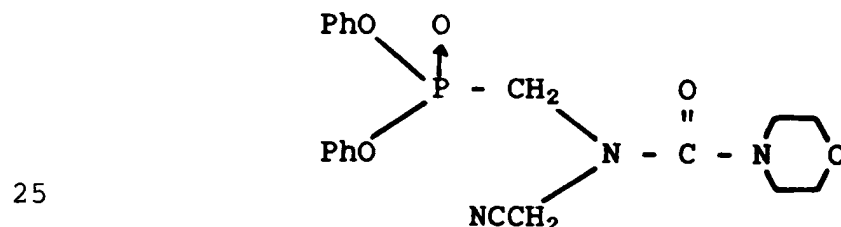
dilué, deux fois avec de l'eau et on a séché sur du sulfate de magnésium. Après filtration au travers de la célite (argile) et élimination du solvant, on a obtenu
5 6,34 g de produit brut.

Celui-ci a alors été chromatographié sur 150 g de silicagel en utilisant un éluant de 60:40 (en volume) de cyclohexane/acétate d'éthyle et on l'a rechromatographié en utilisant 100 g de silicagel et un éluant de 70:30
10 (en volume) de cyclohexane/acétate d'éthyle pour obtenir 1,2 g de produit purifié.

La formule empirique du composé ci-dessus est $C_{20}H_{24}N_3O_4P_1$ de sorte que les proportions d'éléments prévus sont C-59,84%, H-6,03% et N-10,47% .
15 L'analyse des éléments du produit a montré C-59,60%, H,6,11% et N-10,32%.

Exemple 3

Cet exemple décrit la fabrication de l'ester diphénylique de l'acide N-(morpholinocarbamoyl)-N-(cyano-
20 méthyl)amino méthyl phosphonique.



On a traité à reflux un mélange de la réaction comprenant 6,04 g d'ester diphénylique de l'acide
30 N-(cyanométhyl)aminométhyl phosphonique , 4,5 g de chlorure de morpholinocarbamoyle, 4,712 g de diazabicycloundécène dans 50 ml de tétrahydrofurane sous azote durant 14 heures.

On a alors largement éliminé le solvant et le
35 restant a été pris dans 150 ml de chloroforme. On a alors lavé trois fois la solution à l'eau et à la

saumure et ensuite on l'a séché sur du sulfate de magnésium. L'enlèvement du solvant a donné 7,92 g de produit.

On a chromatographié le produit sur 180 g de silica-
 5 gel et élué en utilisant un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle 60:40 (en volume) et ensuite avec de l'acétate d'éthyle en donnant 2,28g d'un composé qui se solidifiait de lui-même et avait un point de fusion de 97-98°C.

10 Le composé ci-dessus a une formule empirique de C-57,83%, H-5,34%, N-10,12%, O-19,26% et P-7,46%. L'analyse des éléments du produit a révélé C-57,78%, H-5,37% et N-10,12%.

Exemple 4

15 L'activité herbicide de post-émergence des composés des exemples 1-3 est démontrée comme suit. L'ingrédient actif est appliqué sous forme pulvérisée sur des spécimens de diverses espèces de plantes âgées de 14-21 jours . La pulvérisation, une solution d'eau ou de solvant organique-
 20 eau contenant l'ingrédient actif et un agent tensio-actif (35 parties de sel de butylamine de l'acide dodécyl-benzène-sulfonique et 65 parties de talloil condensé avec de l'oxyde d'éthylène en un rapport de 11 moles d'éthylène pour une mole de talloil) est appliquée aux plantes dans différentes
 25 séries de bacs selon divers taux (kg par hectare) d'ingrédients actifs. Les plantes traitées sont disposées dans une serre et les effets sont observés et enregistrés après environ quatre semaines. Les valeurs sont données dans le tableau I.

30 L'indice d'activité herbicide de post-émergence utilisé dans le tableau I est comme suit:

<u>Réaction de la plante</u>	<u>Indice</u>
0-24 % d'inhibition	0
25-49% d'inhibition	1
35 50-74% d'inhibition	2
75-99% d'inhibition	3
100% d'inhibition	4

- Dans le tableau les composés sont désignés par le numéro des exemples et les espèces de plantes traitées sont chacune représentées par une lettre code
- 5 comme suit:
- A. Xanthium
 - B. Feuille de velours
 - C. Volubilis des Jardins
 - D. Quart d'agneau
 - 10 E. Persicaire de Pennsylvanie
 - F. Carex Jaune des Noyers*
 - G. Herbe de charlatan"
 - H. Herbe de Johnson*
 - I. Brome duveteux
 - 15 J. Herbe de Basse-cour
- * Obtenus à partir de propagules végétatives.

Tableau I

Exemple	Taux d'appli- cation (kg/h)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
20 1	56	4	4	3	4	4	3	4	4	4	4
1	11,2	2	1	1	1	0	1	1	3	1	1
2	56	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0
3	56	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0

Les compositions herbicides, y compris les concen-
 25 trés qui exigent une dilution avant l'application aux
 plantes selon l'invention, contiennent de 5 à 95 parties
 en poids d'au moins un ingrédient actif et de 5 à 95
 parties en poids d'un adjuvant sous forme liquide ou
 solide, par exemple, d'environ 0,25 à 25 parties en poids
 30 d'agent de mouillage, d'environ 0,25 à 25 parties d'agent
 de dispersion et de 4,5 à environ 94,5 parties en poids
 de produit d'extension liquide inerte, par exemple l'eau,
 toutes les parties étant exprimées en poids de la compo-
 sition totale. Lorsque cela est nécessaire d'environ 0,1
 35 à 2,0 parties en poids de produit d'extension liquide
 inerte peuvent être remplacés par un inhibiteur de
 corrosion ou un agent anti-mousse, ou les deux. Les

compositions sont préparées en mélangeant l'ingrédient actif avec un adjuvant comprenant les diluants, produits d'extension, véhicules et agents de conditionnement pour
 5 créer des compositions sous forme de solides particulières finement divisés, pellets, solutions, dispersions ou émulsions. Donc, l'ingrédient actif peut être utilisé avec un adjuvant tel qu'un solide finement divisé, un liquide d'origine organique, de l'eau, un agent de mouillage,
 10 ge, un agent de dispersion, un agent émulsifiant ou toute combinaison convenable de ceux-ci. Du point de vue économique et pratique, l'eau est le diluant préféré.

Les compositions herbicides selon la présente invention, en particulier les liquides et les poudres solubles,
 15 contiennent de préférence comme agent de conditionnement un et plusieurs agents tensio-actifs en quantités suffisantes pour rendre une composition donnée aisément dispersable dans l'eau et dans l'huile. L'incorporation d'un agent tensio-actif dans les compositions augmente grandement
 20 leur efficacité. Par l'expression "agent tensio-actif" on doit comprendre les agents de mouillage, les agents de dispersion, les agents de mise en suspension et les agents émulsifiants. Des agents anioniques, cationiques et non-ioniques peuvent être utilisés avec une facilité
 25 égale.

Les agents de mouillage préférés sont des alkylbenzènes et des alkyl-naphtalènes sulfonates, des alcools gras sulfatés, des amines ou des amides d'acides, des esters d'acides à longue chaîne d'isothionate de sodium,
 30 des esters d'acides gras sulfatés et sulfonés, des sulfonates de pétrole, des huiles végétales sulfonées, des dérivés polyoxyéthyléniques des alkyl-phénols et phénols (en particulier isooctylphénol et nonylphénol) et des dérivés polyoxyéthyléniques des esters d'acides gras
 35 supérieurs monocarboxyliques d'anhydride d'hexytol (par exemple sorbitan). Les produits de dispersion préférés

sont la méthylcellulose, l'alcool polyvinylique, les
lignines sulfonates de sodium, les alkyl-napthalènes
polymères, le napthalène sulfonate de sodium, le bis-
5 napthalène sulfonate de polyméthylène et les N-méthyl
(acyle à longue chaîne) taurates de sodium.

Les compositions de poudresdispersables dans l'eau
peuvent être réalisées contenant un ou plusieurs ingréd-
dients actifs, un produit d'extension solide inerte et
10 un ou plusieurs agents de mouillage et de dispersion. Les
produits d'extension solidesinertes sont habituellement
d'origine minérale tels que les argiles naturelles, les
terres à diatomées et les minéraux synthétiques provenant
de la silice etc. Des exemples de tels produits d'exten-
15 sion sont les kaolinites, l'argile attapulgite et le
silicate de magnésium synthétique. Les poudres dispersables
dans l'eau selon l'invention contiennent habituellement
d'environ 5 à 95 parties en poids d'ingrédient actif ,
d'environ 0,25 à 25 parties en poids d'agent de mouillage,
20 d'environ 0,25 à 25 parties en poids d'un agent de
dispersion et d'environ 4,5 à environ 94,5 parties en
poids d'un produit d'extension solide inerte, toutes les
parties étant exprimées en poids de la composition totale.
Lorsque cela est nécessaire, d'environ 0,1 à 2,0 parties
25 en poids du produit d'extension inerte solide peuvent
être remplacées par un inhibiteur de corrosion ou un agent
anti-mousse ou les deux.

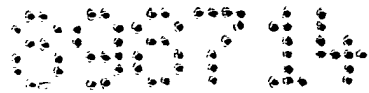
Bien que les compositions selon l'invention peuvent
également contenir d'autres additifs, par exemple, des
30 fertilisants, des agents phytotoxiques et des agents
régulateurs de la croissance des plantes, des pesticides
etc. utilisés comme adjuvants ou en combinaison avec l'un
quelconque des adjuvants décrits ci-dessus, on préfère
utiliser les compositions selon l'invention seuls avec
35 traitement en série avec d'autres agents phytotoxiques,
fertilisants etc. pour obtenir un effet maximum.

Par exemple, les champs pourraient être pulvérisés au moyen d'une composition selon l'invention soit avant soit après avoir ^{été} traités avec des fertilisants, d'autres agents phytotoxiques etc. Les compositions selon l'invention peuvent également être mélangées avec d'autres matières, par exemple fertilisants, d'autres phytotoxiques etc. et appliquées en une seule application. Des compositions chimiques utilisables en combinaison avec les ingrédients actifs selon l'invention soit simultanément soit en série comprennent par exemple les triazines, urées, carbamates, acétamides, acétanilides, uraciles acides acétiques, phénols, thiolcarbamates, triazoles, acides benzoïques, nitriles etc.

Les fertilisants utilisables en combinaison avec les ingrédients actifs comprennent par exemple le nitrate d'ammonium, l'urée, la potasse et le superphosphate.

En opérant selon la présente invention, des quantités efficaces de l'ingrédient actif sont appliquées sur les parties des plantes au-dessus du sol. L'application de compositions herbicides solides particulières et liquides aux parties au-dessus du sol des plantes peut être mise en oeuvre par des procédés habituels, par exemple des dispositifs mécaniques de formation de poussières, des dispositifs de pulvérisation télescopiques et à main, des dispositifs de formation de poussières par pulvérisation. Les compositions peuvent également être appliquées à partir d'avions sous forme de poussières ou de pulvérisations du fait de leur efficacité à faibles doses. L'application de compositions herbicides aux plantes aquatiques est habituellement mise en oeuvre en pulvérisant les compositions sur les plantes aquatiques dans la zone où le contrôle des plantes aquatiques est souhaité.

L'application d'une quantité efficace de composés selon l'invention sur la plante est essentielle ou critique pour la pratique de la présente invention. La



quantité exacte de l'ingrédient actif à utiliser dépend de facteurs tels que des espèces de plantes et leur temps de développement, et la quantité de chutes de pluie aussi
5 bien que du composé spécifique utilisé. Dans un traitement comme effoliant pour le contrôle de la croissance végétale , les ingrédients actifs sont appliqués en quantités d'environ 5 à environ 75 ou davantage de kilos par hectare. Dans les applications pur le contrôle des
10 plantes aquatiques, les ingrédients actifs sont appliqués en quantités, d'environ 1,0 partie par million à environ 1000 parties par million en fonction du milieu aquatique. Une quantité efficace pour l'action phytotoxique ou herbicide est cette quantité nécessaire pour un contrôle total
15 ou sélectif, c'est-à-dire dire une quantité phytotoxique ou herbicide. Il est admis qu'un spécialiste en la matière peut aisément déterminer d'après les enseignements de la description y compris les exemples, le taux d'application approximatif.

20 Bien entendu diverses modifications peuvent être appliquées par l'homme de l'art aux compositions qui viennent d'être décrites uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

25

§

