

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 957 596

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

10 51936

⑤1 Int Cl⁸ : C 07 C 235/74 (2006.01), A 01 N 25/02, C 11 D 7/50,
C 08 K 5/20, A 01 P 3/00, 7/04, 13/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.03.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.09.11 Bulletin 11/38.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.

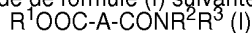
⑦2 Inventeur(s) : GUGLIERI MASSIMO et VIDAL
THIERRY.

⑦3 Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 NOUVEAUX COMPOSES DE TYPE ESTERAMIDE, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS
UTILISATIONS.

⑤7 La présente invention concerne un composé estera-
mide de formule (I) suivante:



où:

- A est une liaison covalente ou un groupe méthylène -
CH₂-,

- R¹ est un groupe hydrocarboné aliphatique ou cycloa-
liphatique, saturé ou insaturé, éventuellement substitué,
comprenant de 5 à 36 atomes de carbone,

- R² et R³, identiques ou différents, sont des groupes
choisis parmi l'atome d'hydrogène et les groupes hydrocar-
bonés, éventuellement substitués, comprenant de préféren-
ce de 1 à 36 atomes de carbone,

- R² et R³ n'étant pas simultanément des atomes d'hy-
drogène.

L'invention vise également ses applications, notamment
à titre de solvant.

FR 2 957 596 - A1



NOUVEAUX COMPOSES DE TYPE ESTERAMIDE, LEURS PROCEDES DE
PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS.

5 La présente invention a pour objet des composés de type estera-
mide, notamment de type estera-
mide oxalique ou malonique, ainsi que le procédé de
préparation desdits composés.

Elle a également pour objet les utilisations, notamment à titre de solvant
de ces composés.

10 L'industrie utilise de nombreux composés chimiques à titre de solvants,
par exemple pour préparer des produits chimiques et des matériaux, pour
formuler des composés chimiques, ou pour traiter des surfaces. Par exemple,
des solvants sont utilisés pour la formulation d'actifs phytosanitaires notamment
sous forme de concentrés émulsionnables (Emulsifiable Concentrate "EC")
15 destinés à être dilués dans de l'eau par l'exploitant agricole, avant application
sur un champ.

L'industrie est à la recherche de nouveaux composés permettant de varier
ou d'optimiser les produits et procédés dans lesquels des solvants, notamment
des solvants polaires, ou faiblement polaires, sont à utiliser. L'industrie a
notamment besoin de composés de coût modeste, présentant des propriétés
20 d'usage intéressantes. L'industrie a également besoin de composés
présentant un profil toxicologique et/ou écologique perçu comme favorable,
notamment une faible volatilité (faible VOC), une bonne biodégradabilité, une
faible toxicité et/ou une faible dangerosité.

25 On connaît l'utilisation comme solvants des dialkylamides. Il s'agit de
produits de formule $R-CONMe_2$ où R est un groupe hydrocarboné comme un
alkyle, typiquement en C_6-C_{30} . De tels produits sont notamment commercialisés
sous la dénomination Genagen[®] par la société Clariant. Ces solvants trouvent
des applications notamment dans le domaine phytosanitaire.

30 On connaît également comme solvants les diesters d'acides
dicarboxyliques, notamment les diesters obtenus par estérification d'un mélange
d'acide adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique. De tels produits sont
notamment commercialisés sous les dénominations Rhodiasolv[®] RPDE,
Rhodiasolv[®] IRIS et Rhodiasolv[®] DIB par la société Rhodia.

35 Il demeure un besoin, comme expliqué plus haut, pour de nouveaux
solvants, notamment dans les formulations phytosanitaires, et pour de
nouveaux composés.

La présente invention a donc pour but de fournir de nouveaux solvants, particulièrement adaptés pour les applications phytosanitaires, présentant des propriétés spécifiques permettant leur emploi comme solvant, notamment des propriétés améliorées en termes de préparation de concentrés émulsifiables et autres formulations d'actifs phytosanitaires.

Ainsi, la présente invention concerne des composés esteramide de formule (I) suivante :



où :

- A est une liaison covalente ou un groupe méthylène -CH₂-,
- R¹ est un groupe hydrocarboné aliphatique ou cycloaliphatique, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 36 atomes de carbone,
- R² et R³, identiques ou différents, sont des groupes choisis parmi l'atome d'hydrogène et les groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de préférence de 1 à 36 atomes de carbone,
- R² et R³ n'étant pas simultanément des atomes d'hydrogène.

Dans la formule (I), R¹ représente un groupe hydrocarboné ayant de 5 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué, qui peut être un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ou un groupe carbocyclique saturé ou insaturé.

Préférentiellement, R¹ représente un groupe aliphatique acyclique, saturé, linéaire ou ramifié, ayant de préférence de 5 à 36 atomes de carbone.

L'invention n'exclut pas la présence d'une insaturation sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs doubles liaisons qui peuvent être conjuguées ou non, ou bien une triple liaison.

La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène, azote ou soufre) ou un groupe fonctionnel (carbonyle) ou porteuse d'un ou plusieurs substituants (par exemple formyle) dans la mesure où ceux-ci ne sont pas gênants eu égard les conditionnelles réactionnelles ou l'application envisagée.

Comme exemples préférés pour R¹, on peut mentionner les groupes alkyle ayant de 5 à 20 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 5 à 15 atomes de carbone.

Dans la formule (I), R^1 peut également représenter un groupe carbocyclique, monocyclique. Le nombre d'atomes de carbone dans le cycle peut varier de 5 à 8 atomes de carbone mais il est de préférence égal à 5 ou 6 atomes de carbone.

5 Le carbocycle peut être saturé ou comprendre 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de préférence de 1 à 2 doubles liaisons.

Comme exemples préférés de groupes carbocycliques et monocycliques pour R^1 , on peut citer les groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle ou cyclopentadiényle.

10 Dans la formule (I), R^2 et R^3 peuvent représenter un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué, qui peut être un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement de groupes aliphatique et/ou carbocyclique
15 et/ou hétérocyclique tels que précédemment définis.

Préférentiellement, R^2 et R^3 représentent un groupe aliphatique acyclique, saturé, linéaire ou ramifié, ayant de préférence de 1 à 36 atomes de carbone.

L'invention n'exclut pas la présence d'une insaturation sur la chaîne hydrocarbonée telle qu'une ou plusieurs doubles liaisons qui peuvent être
20 conjuguées ou non, ou bien une triple liaison.

La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, oxygène ou soufre) ou un groupe fonctionnel (par exemple carbonyle CO) ou porteuse d'un ou plusieurs substituants (par exemple formyle -CHO) dans la mesure où ceux-ci ne sont pas gênants eu
25 égard les conditionnelles réactionnelles ou l'application envisagée.

Comme exemples préférés pour R^2 et R^3 , on peut mentionner les groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 1 à 10 atomes de carbone.

30 Dans la formule (I), R^2 et R^3 peuvent également représenter un groupe carbocyclique, monocyclique. Le nombre d'atomes de carbone dans le cycle peut varier largement de 5 à 8 atomes de carbone mais il est de préférence égal à 5 ou 6 atomes de carbone.

Le carbocycle peut être saturé ou comprendre 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de préférence de 1 à 2 doubles liaisons.

35 Comme exemples préférés de groupes carbocycliques mono-cycliques pour R^2 et R^3 , on peut citer les groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle ou cyclopentadiényle.

R^2 et R^3 peuvent également représenter un groupe hydrocarboné polycyclique constitué par au moins 2 carbocycles saturés et/ou insaturés ou par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés. Généralement, les cycles sont en C_3 à C_8 , de préférence en C_6 . Comme exemples plus particuliers, on peut citer le groupe bornyle ou le groupe tétrahydronaphtalène.

R^2 et R^3 peuvent également représenter un groupe carbocyclique aromatique, monocyclique ayant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe phényle.

R^2 et R^3 peuvent également représenter un groupe carbocyclique aromatique polycyclique, les cycles pouvant former entre eux des systèmes ortho-condensés, ortho- et péri-condensés. On peut citer plus particulièrement, un groupe naphtyle.

Dans le cas où R^2 ou R^3 représente un groupe carbocyclique, monocyclique, saturé ou insaturé, il est possible que l'un ou plusieurs des atomes du carbone du cycle soient remplacés par un hétéroatome, de préférence, oxygène, azote ou soufre ou par un groupe fonctionnel, de préférence carbonyle ou ester, conduisant ainsi à un composé hétérocyclique, monocyclique. Le nombre d'atomes dans le cycle peut varier largement de 5 à 8 mais il est de préférence égal à 5 ou 6 comme par exemple lorsque le cycle formé est une pyrrolidine, piperidine, morpholine ou pipérazine.

R^2 et R^3 peuvent aussi représenter un groupe hétérocyclique aromatique polycyclique défini comme étant soit un groupe constitué par au moins 2 hétérocycles aromatiques ou non contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou soit un groupe constitué par au moins un cycle hydrocarboné aromatique ou non et au moins un hétérocycle aromatique ou non formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

A titre d'exemples de groupes de type hétérocyclique, on peut citer entre autres, les groupes furyle, thiényle, isoxazolyle, furazannyle, isothiazolyle, pyridyle, pyridazinyle, pyrimidinyle, pyrannyle et les groupes quinolyle, naphthyridinyle, benzopyrannyle et benzofurannyle.

Dans la formule (I), R^2 et R^3 peuvent également représenter un enchaînement de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques.

Ainsi, un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on

entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel tel que oxy, carbonyle, carboxy ou sulfonyle.

Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs de substituant(s). On peut mentionner en particulier les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les groupes aliphatiques porteurs d'un substituant cyclique, on envisage plus particulièrement les groupes aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, notamment benzyle ou phényléthyle.

Lorsque les groupes R^2 et R^3 comprennent plus d'un noyau cyclique (carbocycle ou hétérocycle), les noyaux cycliques peuvent être condensés (o- ou péricondensés) deux à deux ou rattachés deux à deux par des liaisons σ . Comme exemples, on peut citer un groupe biphényle.

Il est à noter que si les groupes R^1 , R^2 et R^3 comprennent un cycle quelconque, il est possible que ce cycle porte un substituant. La nature du substituant est quelconque dans la mesure où il n'interfère pas au niveau du produit désiré. Les substituants portés le plus souvent par le cycle sont un ou plusieurs groupes alkyle ou alkoxy ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, préférentiellement méthyle, tert-butyle ou méthoxy, et des groupes fonctionnels plus particulièrement amino, hydroxy, halogène, perfluoroalkyle (de préférence trifluorométhyle), nitrile, (di)alkylamino, carboxy, carboxyalkyle ou ester (de préférence d'alkyle inférieur C_1 - C_4).

Les groupes "alkoxy" selon la présente invention sont des groupes de formule -O-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini précédemment.

Le terme "alkylamino" désigne un groupe -NH-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus. Le terme "dialkylamino" désigne un groupe -N(alkyle)₂, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

Le terme "carboxyalkyle" désigne un groupe HOOC-alkyle-, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus. Comme exemple de groupes carboxyalkyle, on peut citer notamment le carboxyméthyle ou le carboxyéthyle.

Les composés préférés, objet de la présente invention répondent à la formule (I) dans laquelle A est une liaison covalente.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, dans la formule (I) susmentionnée, R¹ est choisi parmi les groupes alkyle, éventuellement substitués, linéaires ou ramifiés, comprenant de 5 à 36 atomes de carbone ou les groupes cycloalkyle.

De préférence, parmi ces groupes alkyle linéaires ou ramifiés, on peut citer les groupes n-pentyle, isopentyle, sec-pentyle, n-hexyle, isohexyle, sec-hexyle, méthylcyclohexyle, 2-éthylbutyle, 3-méthylpentyle, n-heptyle, isoheptyle, sec-heptyle, 3-méthylhexyle, 4-méthylhexyle, 1-éthylpentyle, 2-éthylpentyle, 3-éthylpentyle, n-octyle, isooctyle, 3-méthylheptyle, n-nonyle, n-décyle, undécyle, n-dodécyle, tridécyle, tétradécyle et pentadécyle.

Comme exemples de groupes cycloalkyle, on peut citer le groupe cyclopentyle et le groupe cyclohexyle.

Pour ce qui est des significations préférées de R² et R³, les groupes R² et R³ sont des groupes, identiques ou différents, choisis parmi les groupes alkyle, alcényle, cycloalkyle, aryle et arylalkyle ; lesdits groupes pouvant être éventuellement substitués.

Selon la présente invention, les groupes "alkyle" représentent des groupes hydrocarbonés saturés, en chaîne droite ou ramifiée, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone et notamment de 1 à 15 atomes de carbone (ils peuvent typiquement être représentés par la formule C_nH_{2n+1}, n étant un nombre entier représentant le nombre d'atomes de carbone).

On peut notamment citer, lorsqu'ils sont linéaires, les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle et pentadécyle. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont ramifiés ou substitués par un ou plusieurs groupes alkyle, les groupes isopropyle, isobutyle, tert-butyle, sec-butyle, isopentyle, sec-pentyle, isohexyle, sec-hexyle, 2-éthylbutyle, 3-méthylpentyle, isoheptyle, sec-heptyle, 3-méthylhexyle, 4-méthylhexyle, 1-éthylpentyle, 2-éthylpentyle, 3-éthylpentyle, isooctyle, et 3-méthylheptyle.

Parmi les groupes alcényle, on peut également citer les groupes comprenant au moins une insaturation dans leur chaîne carbonée. A titre d'exemple, on peut citer parmi ces groupes le groupe -CH₂-CH=CH₂ ou -C(CH₃)=CH₂.

Par groupe "cycloalkyle", on envisage plus particulièrement un groupe carbocyclique monocyclique ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et de préférence

5 ou 6 atomes de carbone. On peut mentionner préférentiellement le groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

Le terme "aryle" désigne un système aromatique hydrocarboné, mono ou bicyclique comprenant de 6 à 30, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone.

5 Parmi les groupes aryle, on peut notamment citer le groupe phényle.

Lorsqu'un groupe alkyle est substitué par un groupe aryle, on parle de groupe "arylalkyle" ou "aralkyle". Les groupes « arylalkyle » ou « aralkyle » sont des groupes aryl-alkyl-, les groupes aryle et alkyle étant tels que définis ci-dessus. Parmi les groupes arylalkyle, on peut notamment citer le groupe benzyle ou phénéthyle.

10

Les groupes "alkyle", "aryle" et "cycloalkyle" susmentionnés peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants. Parmi ces substituants, on peut citer les groupes suivants : amino, hydroxy, halogène, alkyle, alkoxy, (di)alkylamino, perfluoroalkyle (de préférence trifluorométhyle).

15

Les groupes "alkoxy" selon la présente invention sont des groupes de formule -O-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini précédemment.

Le terme "alkylamino" désigne un groupe -NH-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus. Le terme "dialkylamino" désigne un groupe -N(alkyle)₂, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

20

Parmi les atomes d'halogène, on cite plus particulièrement les atomes de fluor, de chlore, de brome et d'iode.

Parmi les composés préférés de l'invention, on peut citer en particulier les composés de formule (I), dans laquelle R² et R³, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, n-pentyle, isoamyle, n-hexyle, cyclohexyle et hydroxyéthyle, -CH₂-CHO, -COCH₃ et -CH₂COCH₃.

25

Parmi les composés préférés de la présente invention répondant à la formule (I), on peut notamment citer les composés suivants :

- CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₂CH₃)-CH₂-OOC-CONMe₂ ;

30

- CH₃-(CH₂)₉-OOC-CONMe₂ ;

- CH₃-(CH₂)₁₁-OOC-CONMe₂ ;

- C₆H₁₁-OOC-CONMe₂ ;

- CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₂CH₃)-CH₂-OOC-CONEt₂ ;

- CH₃-(CH₂)₉-OOC-CONEt₂ ;

35

- CH₃-(CH₂)₁₁-OOC-CONEt₂

- C₆H₁₁-OOC-CONEt₂.

De préférence, les composés mis en œuvre dans le cadre de la présente invention présentent un point de fusion inférieur à ou égal à 40°C, de préférence à 20°C.

- 5 Les composés de l'invention ont des propriétés spécifiques et sont particulièrement performants en termes de préparation de formulations phytosanitaires du type concentrés émulsifiables d'actifs phytosanitaires.

Procédé

- 10 La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un composé esteramide de formule (I) telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

- a) la réaction d'un composé de formule (II) ROOC-A-COOR , R étant un groupe méthyle ou un groupe éthyle, avec une amine de formule HNR^2R^3 , R^2 et R^3 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I), en présence d'un catalyseur basique, pour obtenir un composé de formule (III) suivante : $\text{ROOC-A-CONR}^2\text{R}^3$; et
- 15 b) la réaction du composé de formule (III) susmentionnée avec un alcool de formule R^1OH , R^1 étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I), en présence d'un catalyseur, pour obtenir le composé de formule (I).
- 20

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un composé esteramide de formule (I) telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

- a') la réaction d'un composé de formule (II) ROOC-A-COOR , R étant un groupe méthyle ou un groupe éthyle, avec un alcool de formule R^1OH , R^1 étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I), en présence d'un catalyseur, pour obtenir un mélange constitué du composé de formule (IV) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}$ et du composé de formule (V) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}^1$; et
- 25 b') la réaction du mélange susmentionné tel qu'obtenu à l'étape précédente a') avec une amine de formule HNR^2R^3 , R^2 et R^3 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I), en présence d'un catalyseur basique, pour obtenir le composé de formule (I).
- 30

- La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un composé esteramide de formule (I) telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :
- 35

a'') la réaction d'un composé de formule (II) ROOC-A-COOR , R étant un groupe méthyle ou un groupe éthyle, avec un alcool de formule R^1OH , R^1 étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I), en présence d'un catalyseur acide, pour obtenir un mélange constitué du composé de formule (IV) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}$ et du composé de formule (V) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}^1$; et

b'') la réaction du mélange susmentionné tel qu'obtenu à l'étape précédente a') avec une amine de formule HNR^2R^3 , R^2 et R^3 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I), en présence d'un catalyseur basique, pour obtenir le composé de formule (I).

Parmi les catalyseurs basiques pouvant être mis en œuvre dans les étapes a), b') et b''), on peut citer le méthylate de sodium (NaOMe), le sodium, (Na), le carbonate de potassium (K_2CO_3), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), l'hydruure de sodium (HNa), l'amidure de sodium (NH_2Na) ou les supports solides basiques tels que des résines basiques ou des alumines.

Pour la mise en œuvre des étapes b) et a'), on peut utiliser indifféremment un catalyseur basique ou un catalyseur acide.

Parmi les catalyseurs acides, on peut notamment citer les acides de Lewis ou de Bronsted, et plus particulièrement l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou le tétrabutoxyde de titane (IV) ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), les résines acides (par exemple sulfoniques), l'éthérate de trifluorure de Bore (BF_3OEt_2), le chlorure d'aluminium (AlCl_3), le chlorure de Zinc (ZnCl_2), les dérivés de terres rares tel que le chlorure de Lanthane (LaCl_3), le chlorure d'étain (SnCl_2), de bismuth (BiCl_3), ou l'acétate de dibutylétain (Bu_2SnOAc).

En ce qui concerne les catalyseurs basiques, ils sont également choisis parmi les catalyseurs mentionnés ci-dessus pour les étapes a), b') et b'').

Pour toutes les étapes du procédé de l'invention, il est également possible d'utiliser un catalyseur qui est une enzyme supportée du type amidase ou lipase, de telles enzymes étant disponibles commercialement.

Les étapes a), b') et b'') du procédé de l'invention sont avantageusement conduites à une température comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 20 et 100°C et notamment entre 20 et 50°C. La pression est généralement comprise entre 1 et 5 bars.

Les étapes a'), a'') et b) du procédé de l'invention sont avantageusement conduites à une température comprise entre 20 et 180°C, de préférence entre 60 et 160°C et notamment entre 100 et 150°C. La pression est généralement proche de la pression atmosphérique.

Les étapes a), a'), a''), b), b') et b'') sont avantageusement conduites sous atmosphère de gaz inerte, de préférence sous inertage d'azote.

Les conditions de concentration des réactifs introduits dans le procédé de l'invention sont avantageusement choisies de telle sorte que le milieu réactionnel est homogène, tout en limitant la dilution du milieu réactionnel pour des raisons écologiques et économiques.

Les produits issus du procédé de l'invention sont récupérés selon des méthodes classiques connues de l'homme du métier, comme par exemple au moyen d'une étape de distillation, de filtration ou d'extraction.

Le composé de formule (II) ROOC-A-COOR, R étant méthyle ou éthyle, est préparé par réaction de l'acide oxalique HOOC-COOH avec respectivement le méthanol ou l'éthanol, de préférence en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique et tout en éliminant l'eau formée en cours de réaction.

Utilisations

La présente invention concerne également l'utilisation des composés définis ci-dessus de formule (I), à titre de solvant, co-solvant, agent de coalescence, inhibiteur de cristallisation, agent plastifiant ou agent d'augmentation de l'activité biologique.

Dans la présente demande le terme solvant est entendu dans un sens large, couvrant notamment les fonctions de co-solvant, d'inhibiteur de cristallisation, de décapant. Le terme solvant peut notamment désigner un produit liquide à la température d'utilisation, de préférence de point de fusion inférieur ou égal à 40°C, de préférence à 20°C, pouvant contribuer à rendre liquide une matière solide, à rendre plus fluide un liquide visqueux ou à empêcher ou retarder la solidification ou la cristallisation de matière dans un milieu liquide.

Par co-solvant, on entend que d'autres solvants peuvent lui être associés. L'utilisation à titre de solvant ou de co-solvant comprend notamment l'utilisation pour dissoudre un composé dans une formulation, dans un milieu réactionnel, l'utilisation pour solubiliser totalement ou partiellement un produit à éliminer (dégraissage, décapage), et/ou pour faciliter le décollage de films de matières.

Par agent d'augmentation de l'activité biologique, on désigne un composé qui, en association avec une molécule présentant une activité biologique, va permettre d'augmenter l'activité biologique de ladite molécule (par exemple synergie).

Dans la présente demande un "composé de l'invention" désigne tout composé répondant à la formule générale (I). On mentionne que le terme "composé" couvre également des mélanges de plusieurs molécules répondant à la formule générale (I). Il peut donc s'agir d'une molécule de formule (I) ou d'un mélange de plusieurs molécules de formule (I).

Dans la présente demande, par "composition de matière", on entend une composition, plus ou moins complexe, comprenant plusieurs composés chimiques. Il peut s'agir typiquement d'un produit de réaction non purifié ou modestement purifié. Le composé de l'invention pourra notamment être isolé et/ou commercialisé et/ou utilisé sous forme d'une composition de matière le comprenant. Si le composé de l'invention est un mélange de plusieurs composés de formule (I) alors c'est aussi une composition de matière. Le composé de l'invention, sous forme de molécule pure ou sous forme d'un mélange répondant à la formule (I), peut être compris dans une composition de matière.

Dans la composition de matière le composé de l'invention peut par exemple représenter au moins 10% en poids. De préférence, il s'agit du composé principal de la composition de matière. Par composé principal, on entend dans la présente demande, le composé dont la teneur est la plus élevée, même si sa teneur est inférieure à 50% en poids (par exemple dans un mélange de 40% de A, de 30% de B, et de 30% de C, le produit A est le composé principal). Encore plus préférentiellement le composé de l'invention représente au moins 50% en poids de la composition de matière, par exemple de 70% à 95% en poids, et même de 75% à 90% en poids. Comme indiqué plus haut, la composition de matière peut être un produit de réaction.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé de formule (I) dans une formulation phytosanitaire, dans une formulation de nettoyage, dans une formulation de décapage, dans une formulation de dégraissage, dans une formulation de lubrifiant, dans une formulation de revêtement, dans une formulation de pigment ou encre, dans une formulation de solubilisation des résines, notamment des résines PVDF (poudre du fluorure de polyvinylidène), dans une formulation de nettoyage des « photoresists ». ou encore dans une formulation de nettoyage d'écrans, notamment d'écrans à cristaux liquides (LCD).

Le composé peut par exemple être utilisé à titre d'agent de coalescence dans une formulation de peinture aqueuse.

Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de résines par exemple dans l'industrie du revêtement de câbles ou dans l'industrie électronique, notamment comme solvant du PVDF.

5 Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de nettoyage et/ou de décapage dans l'industrie électronique. Il peut notamment être utilisé dans des batteries au Lithium. Il peut notamment être utilisé sur des résines photorésistantes, des polymères, des cires des graisses, des huiles.

10 Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage d'encres, par exemple lors de la production d'encres ou lors de l'utilisation d'encre en impression.

Le composé peut notamment être utilisé pour le blanchiment du papier.

Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage de tamis ou d'autres outils mis en œuvre dans des procédés de fabrication et/ou de recyclage de papier.

15 Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage de bitumes ou de sables bitumineux ("tar sand" en anglais), par exemple sur les substrats revêtus, sur les outils utilisés pour appliquer ces matières, sur des vêtements souillés, sur des véhicules souillés.

20 Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage d'engins volants comme des avions, des hélicoptères, des navettes spatiales.

Le composé peut notamment être utilisé comme agent de dégraissage sur des surfaces métalliques, par exemple des surfaces d'outils, d'objets manufacturés, de tôles, de moules, notamment en acier ou en aluminium ou en alliages de ces métaux.

25 Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de nettoyage sur des surfaces dures ou des surfaces textiles.

Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de décapage de peinture ou de résines, sur des surfaces d'outils, par exemple des moules de fonderie, sur des surfaces des sites industriels (sols, cloisons, etc...).

30 Le composé peut notamment être utilisé comme agent plastifiant dans des formulations de polymères thermoplastiques.

35 Les formulations de nettoyage et/ou de dégraissage peuvent notamment être des formulations pour les soins ménagers, opérés dans les foyers ou dans les domaines publics (hôtels, bureaux, usines....). Il peut s'agir de formulations pour le nettoyage des surfaces dures comme les sols, les surfaces d'ameublement et d'équipement des cuisines et salles de bain, la vaisselle. Ces

formulations peuvent également être utilisées dans la sphère industrielle pour dégraisser des produits manufacturés et/ou les nettoyer.

Dans le cadre d'utilisations dans des milieux réactionnels, on cite notamment les utilisations dans le cadre de polymérisations en solution, notamment pour la préparation en solution de polycondensats, notamment de polyimides ou de polyesters ou de polyamides ou de polyamide-imides ou de polyuréthanes dispersibles dans l'eau (PUD), notamment de polycondensats partiellement ou totalement aromatiques comme des polyamides aromatiques (aramides).

La présente invention concerne également une formulation phytosanitaire, comprenant un composé esteramide de formule (I) telle que définie ci-dessus, en association avec un produit actif.

Le composé de l'invention et/ou une composition de matière le comprenant décrite ci-dessus, peut notamment être utilisé dans des formulations phytosanitaires comprenant un produit actif solide. Plus de détails sont donnés ci-dessous, où le mot "solvant" peut désigner le composé de l'invention ou une composition de matière le comprenant, décrite ci-dessus.

La formulation phytosanitaire est généralement une formulation phytosanitaire concentrée comprenant un produit actif.

L'agriculture utilise de nombreuses matières actives (ou produit actif) telles que des fertilisants ou des pesticides, par exemple des insecticides, herbicides ou fongicides. On parle de produits phytosanitaires actifs (ou de matière active). Les produits phytosanitaires actifs sont généralement produits sous forme pure ou très concentrée. Ils doivent être utilisés sur les exploitations agricoles à de faibles concentrations ou utilisés pour traiter les produits agricoles après la récolte. A cette fin, ils sont généralement formulés avec d'autres ingrédients afin de permettre une dilution aisée par l'exploitant agricole. On parle de formulations phytosanitaires. La dilution opérée par l'exploitant agricole est généralement réalisée par mélange de la formulation phytosanitaire avec de l'eau.

Ainsi les formulations phytosanitaires doivent permettre une dilution aisée par l'exploitant agricole, afin d'obtenir un produit dans lequel le produit phytosanitaire est correctement dispersé, par exemple sous forme de solution, d'émulsion, de suspension, ou de suspo-émulsion. Les formulations phytosanitaires permettent ainsi le transport d'un produit phytosanitaire sous forme relativement concentrée, un conditionnement aisé et/ou une manipulation aisée pour l'utilisateur final. Différents types de formulations phytosanitaires

peuvent être utilisés selon les différents produits phytosanitaires. On cite par exemple les concentrés émulsionnables (Emulsifiable Concentrates «EC»), les émulsions concentrées (Emulsion in water "EW"), les microémulsions ("ME"), les poudres mouillables (Wettable Powders «WP»), les granulés dispersables dans l'eau (Water Dispersible Granules, «WDG»). Les formulations qu'il est possible d'utiliser dépendent de la forme physique du produit phytosanitaire (par exemple solide ou liquide), et de ses propriétés physico-chimiques en présence d'autres composés comme l'eau ou les solvants.

Après dilution par l'exploitant agricole, par exemple par mélange avec de l'eau, le produit phytosanitaire peut se trouver sous différentes formes physiques : solution, dispersion de particules solides, dispersion de gouttelettes du produit, gouttelettes de solvant dans lequel le produit est dissous... Les formulations phytosanitaires comprennent généralement des composés permettant d'obtenir ces formes physiques. Il peut par exemple s'agir de tensioactifs, de solvants, de supports minéraux, et/ou de dispersants. Bien souvent ces composés n'ont pas un caractère actif, mais un caractère d'ingrédient d'aide à la formulation. Les formulations phytosanitaires peuvent notamment être sous forme liquide, ou sous forme solide.

Afin de préparer des formulations phytosanitaires de produits phytosanitaires actifs solides, il est connu de solubiliser le produit dans un solvant. La formulation phytosanitaire comprend ainsi une solution du produit dans le solvant. La formulation peut être sous forme solide, par exemple sous forme de poudre mouillable (WP) où la solution imbibe un support inorganique, par exemple du kaolin et/ou de la silice. La formulation peut alternativement être sous forme liquide, par exemple sous forme de concentré émulsionnable (EC) présentant une seule phase liquide limpide comprenant le solvant et le produit en solution, pouvant former une émulsion par ajout d'eau, sans agitation ou avec une faible agitation. Elle peut aussi être sous forme d'une émulsion concentrée (EW), dont la phase dispersée dans l'eau comprend le solvant et le produit en solution dans le solvant. Elle peut aussi être sous forme d'une microémulsion (ME), limpide, dont la phase dispersée dans l'eau comprend le solvant et le produit en solution dans le solvant, de concentré soluble (SL) présentant une seule phase liquide limpide comprenant le solvant et le produit en solution, pouvant former une solution par ajout d'eau, ou de suspo-emulsion (SE), contenant au moins deux phases en dispersion, une solide et une liquide.

Certains actifs phytosanitaires solides sont souvent difficiles à formuler. Pour certains actifs phytosanitaires, il est difficile de réaliser des formulations

concentrées, faciles à diluer pour l'exploitant agricole, stables, et sans inconvénients (avérés ou perçus) substantiels en matière de sécurité, de toxicité et/ou d'eco-toxicité. Pour certains actifs, il est difficile de formuler à des concentrations relativement élevées, avec une stabilité suffisante. En particulier

5 il est nécessaire d'éviter l'apparition de cristaux en particulier à basse température et/ou lors de la dilution et/ou lors du stockage de la composition diluée. Les cristaux peuvent avoir des effets négatifs, notamment boucher les filtres des dispositifs utilisés pour répandre la composition diluée, boucher les dispositifs de pulvérisation, diminuer la quantité de formulation distribuée sur le

10 champ, créer des problèmes inutiles de filières de déchets pour éliminer les cristaux, et/ou provoquer une mauvaise répartition du produit actif sur le champ agricole. Par exemple le tebuconazole est un fongicide particulièrement efficace, et d'utilisation répandue, pour la culture du soja notamment qui montre souvent ce type de comportement

15 Les formulations comprenant le solvant de la présente invention présentent notamment :

- une solubilisation de quantités importantes d'actifs,
- une absence de cristallisation, même des conditions exigeantes, et/ou
- une bonne activité biologique pouvant être due à une bonne solvation..

20 La formulation phytosanitaire peut en outre être une formulation phytosanitaire concentrée comprenant :

- a) un produit phytosanitaire actif,
- b) le composé esteramide de formule (I) selon la présente invention,
- c) éventuellement au moins un co-solvant ou un autre solvant,
- 25 d) éventuellement au moins agent tensioactif, et
- e) éventuellement de l'eau.

Des produits phytosanitaires actifs, notamment des produits non solubles dans l'eau et solides sont connus de l'homme du métier. Le produit phytosanitaire actif peut notamment être un herbicide, un insecticide, un acaricide, un fongicide,

30 ou un agent d'élimination des rongeurs ("rodenticide" en anglais) par exemple un raticide.

Comme exemples d'insecticides et acaricides convenant à l'invention, on peut citer ceux qui appartiennent aux familles :

- des organo-halogénés ou chlorés tels que par exemple le D.D.T. (dichloro diphenyl trichloro-éthane), le lindane (isomère γ de l'hexachloro-cyclohexane), le chlordane (octachlorotétrahydro méthano indène), le toxaphène ;
- 35

- des carbinols tels que par exemple le dicofof (dichlorophényl trichloroéthanol) ;
 - des organophosphorés tels que par exemple le bromophos [(4-bromo-2,5-dichloro-phenoxy)-dimethoxy-thioxo-phosphorane), le diazinon (O,O-diéthyl-O-(2-isopropyl-6-méthyl-pyrimidin-4-yl)phosphorothioate), le fénitrothion (O,O-diméthyl-O-nitro-4-m-tolylphosphorothioate), le malathion (S-1,2-bis(éthoxycarbonyl)éthyl-O,O-diméthyl-phosphorodithioate), le parathion (O,O-diéthyl-O-nitro-4-phénylphosphorothioate), le trichlorfon (diméthyl-2,2,2-trichloro-1-hydroxy-éthylphosphonate], le diméthoate (O,O-diméthyl-S-méthylcarbamoylméthyl phosphorodithioate) ;
 - des sulfones et sulfonates tels que par exemple le tétradifon (tétrachloro diphénylsulfone) ;
 - des carbamates tels que par exemple le carbaryl (N-méthylcarbamate de naphthyle), le méthomyl (N-méthylcarbamate de (méthylthio éthylidène amine)) ;
 - des benzoylurées tel que par exemple le diflubenzuron (difluoro benzoyl chlorophénylurée] ;
 - les pyrethrinoides de synthèse ;
 - les acaricides tels que par exemple le cyhécatin (tricyclohexyl-hydroxystannane).
- Les fongicides susceptibles d'être mis en oeuvre dans l'invention peuvent par exemple être choisis parmi :
- les carbamates comme par exemple le bénomyl (butylcarbamoyl benzimidazolyl carbamate de méthyle), le carbendazime (benzimidazolyl carbamate de méthyle), le zirame (diméthyl dithiocarbamate de zinc), le zinèbe (éthylène-bis dithiocarbamate de zinc), le manèbe (éthylène-bis dithiocarbamate de manganèse), le mancozèbe (éthylène-bis dithiocarbamate de zinc et de manganèse), le thirame (disulfure de bis diméthyl-thiocarbamoyle) ;
 - les dérivés du benzène comme par exemple le PCNB (pentachloronitrobenzène) ;
 - les dérivés du phénol comme par exemple le dinocap (crotonate de (méthylheptyl)dinitrophényl) ;
 - les quinones comme par exemple le dithianon (dioxodihydro naphtho dithiine dicarbonitrile) ;

- les dicarboximides comme par exemple le captane (trichlorométhylthio tétrahydroisoindolinedione), le folpel (trichlorométhylthio isoindolinedione), l'iprodione (dichlorophényl isopropyl carbamoyl dichlorophénylhydantoïne) ;
 - les amines et amides comme par exemple le bénodanil (iodobenzanilide), le métalaxyl (diméthylphényl méthoxyacétyl alalinate de méthyle) ;
 - les diazines comme par exemple le pyrazophos (thiophosphate d'éthyle et d'éthoxycarbonyl méthyl pyrazolo pyrimidine), le fénarimol (chlorophényl chlorophényl pyrimidine méthanol) ;
 - les sulfamides et dérivés soufrés comme par exemple le dichlofluanide (dichloro fluoro méthylthiodiméthyl phényl sulfamide) ;
 - les guanidines comme par exemple la doguadine (acétate de dodécylguanidine) ;
 - les hétérocycles comme par exemple l'étridiazole (éthoxy trichlorométhyl thiadiazole), le triadiméfon (chlorophénoxy diméthyltriazol butanone) ;
 - les monoéthyl phosphites métalliques comme par exemple le phoséthyl-Al (tris-O-éthylphosphonate d'aluminium) ;
 - les organostanniques comme par exemple le fentine-acétate (triphényl étain].
- A titre de substances chimiques présentant des propriétés herbicides, on peut faire appel à ceux qui se retrouvent dans les formules chimiques suivantes :
- les composés phénoliques tels que, par exemple, le dinosèbe (dinitrobutylphénol) ;
 - les carbamates tels que, par exemple, le phenmédiphame (tolylcarbamoyloxyphényl carbamate de méthyle) ;
 - les urées substituées tels que, par exemple, le néburon (butyl dichlorophényl méthyl urée), le diuron (dichlorophényl diméthyl urée), le linuron (dichlorophényl méthoxyméthyl urée) ;
 - les diazines tels que, par exemple, le bromacil (bromobutyl méthyl uracile), le chloridazone (phénylamino chloropyridazone),
 - les triazines tels que, par exemple, la simazine (chloro bis-éthylamino s-triazine), l'atrazine (chloroéthylamino isopropylamino-s-triazine), la terbutylazine (chloroéthylamino butylamino s-triazine), le terbuméton (tert-butylamino éthylamino méthoxy triazine), le prométryne (méthylthio bis isopropylamino s-triazine), l'amétryne (méthylthio éthylamino isopropylamino s-triazine), la métribuzine (méthylthio butylamino triazine-one), la cyanazine (chloro éthylamino s-triazine-ylaminométhyl-propionitrile) ;

- les amides tels que, par exemple, le napropamide (naphtoxydiéthyl propionamide), le propachlore- (isopropyl chloroacétanilide] ;
- les ammoniums quaternaires ;
- les benzonitriles ;
- 5 - les toluidines tels que, par exemple, l'éthylfluraline (dinitro-éthylméthyl propényl trifluoro méthylaniline), l'oryzalin (dinitrodipropyl sulphanilamide) ;
- les triazoles ;
- les dérivés divers tels que, par exemple, le bénazoline ((acide chloro oxo benzothiazoline acétique), le diméfuron (chloro oxo tert-butyl oxadiazoline
- 10 phényl diméthyl urée), le bromophénoxime (dibromo hydroxy dinitro phényl benzaldoxime], le pyridate (chlorophénylpyridazinylcarbothiolate octyle).

Comme autres exemples de biocides pouvant être utilisés selon l'invention on peut citer les nématicides, les molluscicides etc.. Il est possible de mettre en oeuvre une ou plusieurs matières actives appartenant à la même classe de

15 biocides ou à une classe différente.

Ainsi, à titre d'exemples non limitatifs de matières actives préférées, on peut citer entre autres l'Amétryne, le Diuron, le Linuron, le Chlortoluron, l'Isoproturon, le Nicosulfuron, le Metamitron, le Diazinon, l'Aclonifen, l'Atrazine, le Chlorothalonil, le Bromoxynil, le Bromoxynil heptanoate, le Bromoxynil octanoate, le Mancozeb, la

20 Manèbe, le Zineb, la Phenmédipham, le Propanyl, la série des phénoxyphénoxy, la série des hétéroaryloxyphénoxy, le CMPP, le MCPA, le 2,4-D, la Simazine, les produits actifs de la série des imidazolinones, la famille des organophosphorés, avec notamment l'Azinphos-éthyl, l'Azinphos-méthyl, l'Alachlore, le Chlorpyriphos, le Diclofop-méthyl, le Fénoxaprop-p-éthyl, le Méthoxychlore, la Cyperméthrine, le

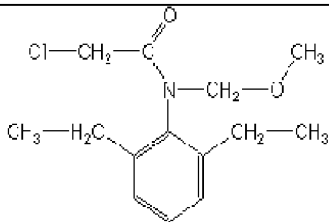
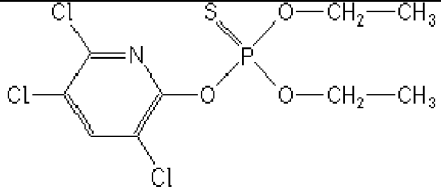
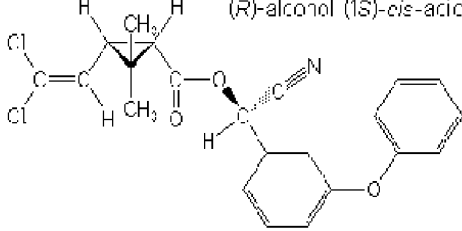
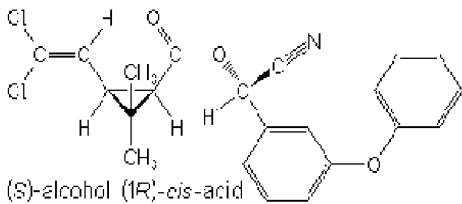
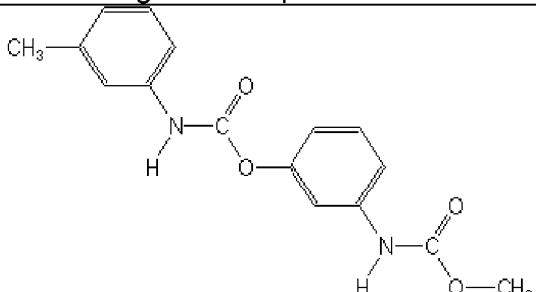
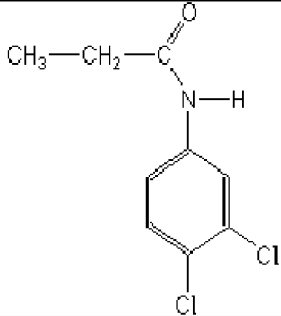
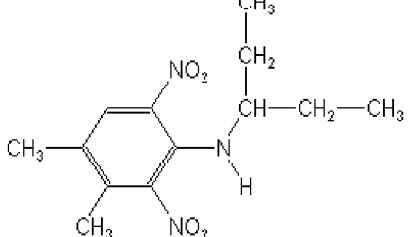
25 Fenoxycarbe, le cymoxanil, le chlorothalonil, les insecticides neonicotinoides, la famille des fongicide triazoles tels que l'azaconazole, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole, epoxyconazole, fenbuconazole, flusilazole, myclobutanil, tebuconazole, triadimefon, triadimenol, des strobilurines telles que la pyraclostrobine, la picoxystrobine, l'azoxystrobine, la famoxadone, le

30 kresoxym-méthyl et la trifloxystrobine, les solfonylurées telles que le bensulfuron-méthyl, le chlorimuron-éthyl, le chlorsulfuron, le metsulfuron-méthyl, le nicosulfuron, le sulfomethuron-méthyl, le triasulfuron, le tribenuron-méthyl.

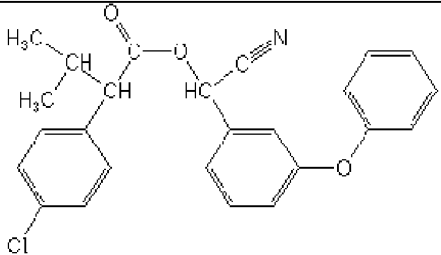
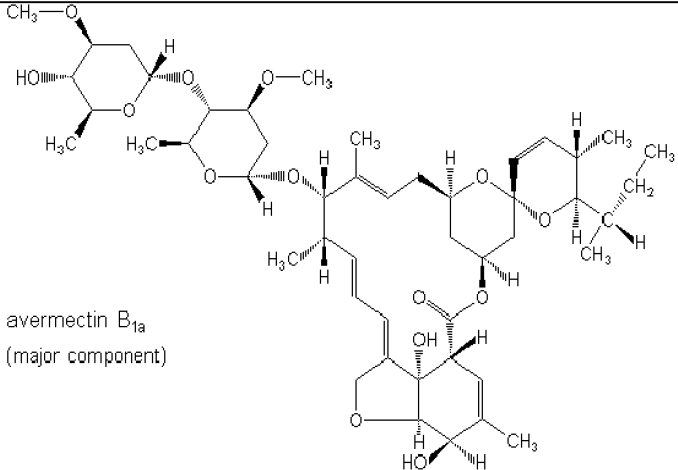
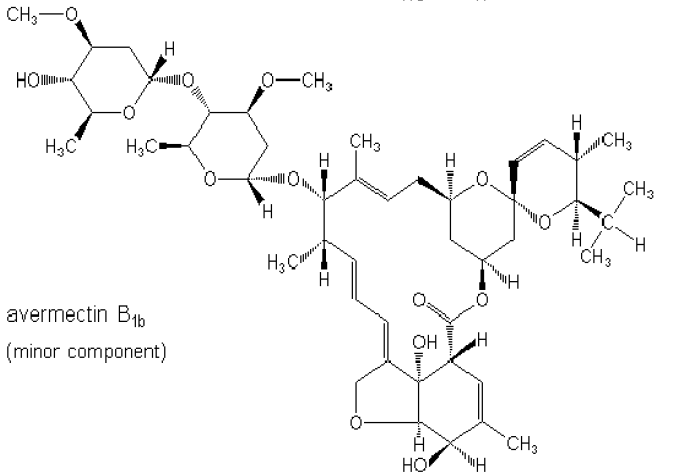
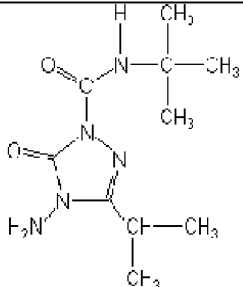
On choisit parmi cette liste les produits non-hydrosolubles.

On peut notamment mettre en œuvre les produits phytosanitaires actifs

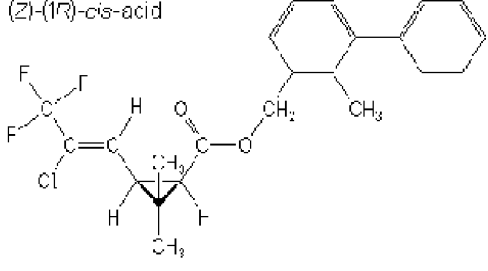
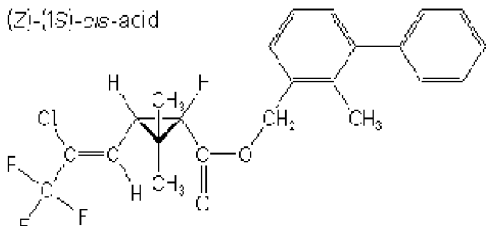
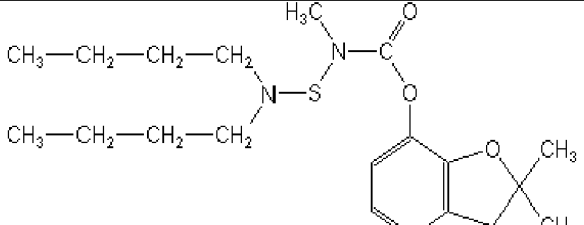
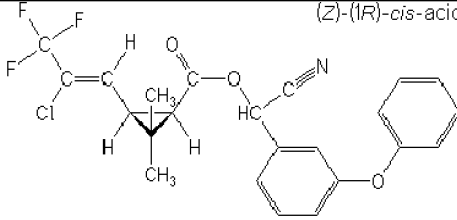
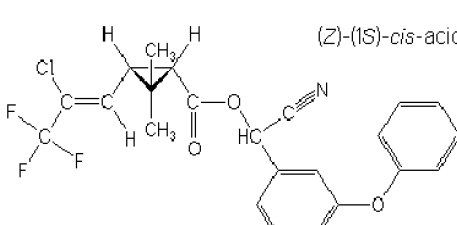
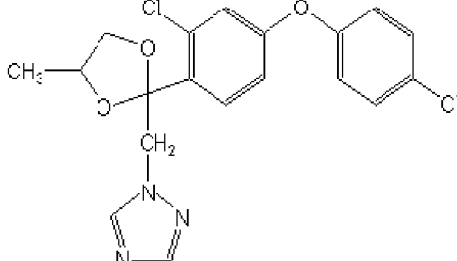
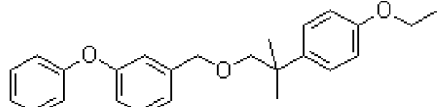
35 suivants :

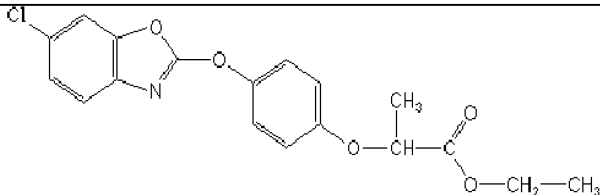
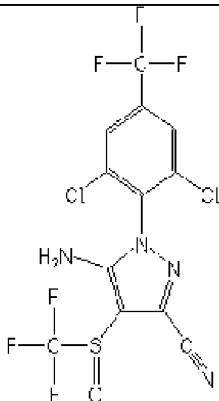
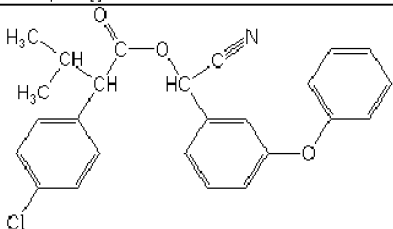
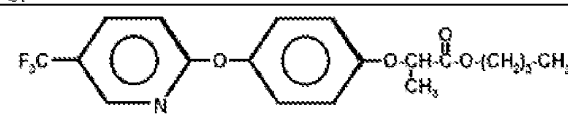
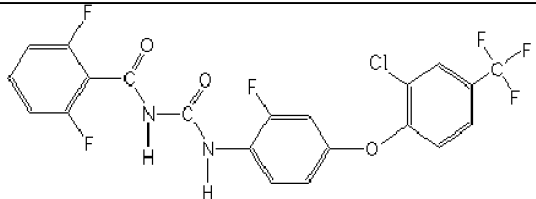
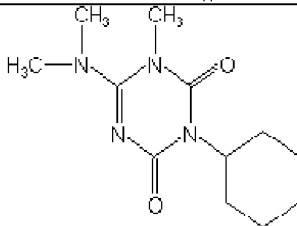
Alachlor	
Chlorpyrifos	
alpha-cyperméthrine	(R)-alcool (1S)-cis-acide  (S)-alcool (1R)-cis-acide  En mélange racémique et/ou en stéréoisomères isolés.
Phenmedipham	
Propanil	
Pendimethalin	

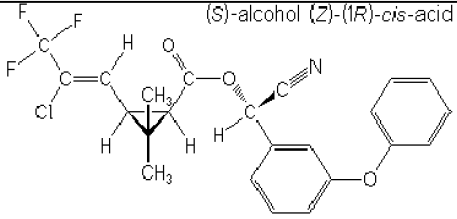
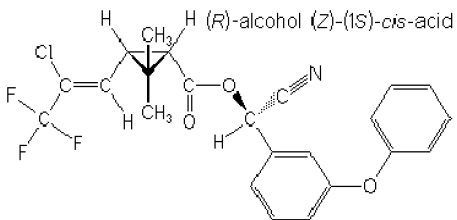
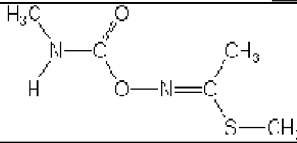
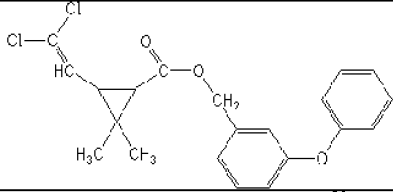
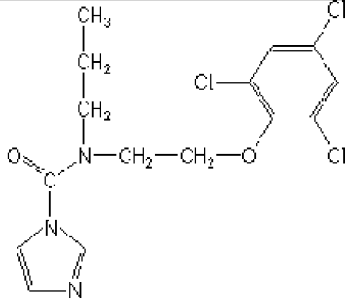
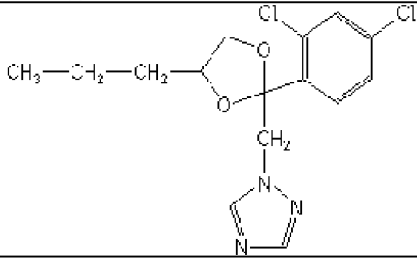
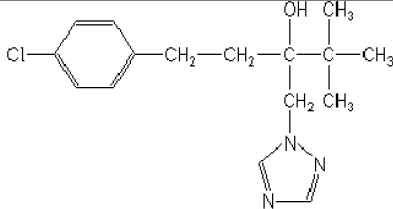
triadimenol	
Trifluralin	
Oxyfluorfen	
Dimethoate	
Imidacloprid	
Proxopur	
Benomyl	
Deltamethrine	

Fenvalerate	
Abamectin	 avermectin B_{1a} (major component)  avermectin B_{1b} (minor component)
Amicarbazone	

22

Bifenthrin	(Z)-(1R)-cis-acid  (Z)-(1S)-cis-acid 
Carbosulfan	
Cyfluthrin	(Z)-(1R)-cis-acid  (Z)-(1S)-cis-acid 
Difenconazole	
Ethofenprox	

Fenoxaprop-ethyl	
Fipronil	
Fenvalerate	
Fluazifop-p-butyl	
Flufenouron	
Hexazinone	

Lambda-cyhalothrin	(S)-alcohol (Z)-(1R)-cis-acid  (R)-alcohol (Z)-(1S)-cis-acid 
Methomyl	
Permethrin	
Prochloraz	
Propiconazole	
Tebuconazole	

Ces produits et dénominations sont connus de l'homme du métier. On peut associer plusieurs produits phytosanitaires actifs.

La formulation phytosanitaire peut comprendre un tensioactif, de préférence un émulsifiant. Les agents émulsifiants sont des agents destinés à faciliter la mise

en émulsion après mise en présence de la formulation avec de l'eau, et/ou à stabiliser (dans le temps et/ou en température) l'émulsion, par exemple en évitant un déphasage.

5 Le tensioactif peut être un tensioactif anionique, non ionique de préférence polyalcoxylé, cationique, amphotère (terme incluant aussi les tensioactifs zwitterioniques). Il peut s'agir d'un mélange ou d'une association de ces tensioactifs.

A titre d'exemples de tensioactifs anioniques, on peut citer, sans intention de s'y limiter :

- 10 - les acides alkylsulfoniques, les acides arylsulfoniques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, et dont la fonction acide est partiellement ou totalement salifiée, comme les acides alkylsulfoniques en C₈-C₅₀, plus particulièrement en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₂, les acides benzènesulfoniques, les acides
- 15 naphtalènesulfoniques, substitués par un à trois groupements alkyle en C₁-C₃₀, de préférence en C₄-C₁₆, et/ou alcényles en C₂-C₃₀, de préférence en C₄-C₁₆,
- les mono- ou diesters d'acides alkylsulfosucciniques, dont la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée par un ou plusieurs
- 20 groupements hydroxylés et/ou alcoxylés, linéaires ou ramifiés en C₂-C₄ (de préférence éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés),
- les esters phosphates choisis plus particulièrement parmi ceux comprenant au moins un groupement hydrocarboné saturé, insaturé ou aromatique, linéaire ou ramifié, comprenant 8 à 40 atomes de carbone, de préférence
- 25 10 à 30, éventuellement substitués par au moins un groupement alcoxylé (éthoxylé, propoxylé, éthopropoxylé). En outre, ils comprennent au moins un groupe ester phosphate, mono- ou diestérifié de telle sorte que l'on puisse avoir un ou deux groupes acides libres ou partiellement ou
- 30 et diesters de l'acide phosphorique et de mono-, di- ou tristyrylphénol alcoxylé (éthoxylé et/ou propoxylé), ou de mono-, di- ou trialkylphénol alcoxylé (éthoxylé et/ou propoxylé), éventuellement substitué par un à quatre groupements alkyle ; de l'acide phosphorique et d'un alcool en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₂ alcoxylé (éthoxylé ou éthopropoxylé); de
- 35 l'acide phosphorique et d'un alcool en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, non alcoxylé,

5 - les esters sulfates obtenus à partir d'alcools saturés, ou aromatiques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), et pour lesquels les fonctions sulfates se présentent sous la forme acide libre, ou partiellement ou
10 totalement neutralisées. A titre d'exemple, on peut citer les esters sulfates obtenus plus particulièrement à partir d'alcools en C₈-C₂₀, saturés ou insaturés, pouvant comprendre 1 à 8 motifs alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) ; les esters sulfates obtenus à partir de phénol polyalcoxylé, substitués par 1 à 3 groupements hydroxycarbonés en C₂-C₃₀,
15 saturés ou insaturés, et dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 40 ; les esters sulfates obtenus à partir de mono-, di- ou tristyrylphénol polyalcoxylés dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés varie de 2 à 40.

15 Les tensioactifs anioniques peuvent être sous forme acide (il sont potentiellement anioniques), ou sous une forme partiellement ou totalement salifiée, avec un contre-ion. Le contre-ion peut être un métal alcalin, tel que le sodium ou le potassium, un alcalino-terreux, tel que le calcium, ou encore un ion ammonium de formule N(R)₄⁺ dans laquelle R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ éventuellement
20 substitué par un atome d'oxygène.

A titres d'exemples de tensioactifs non ioniques, on peut citer, sans intention de s'y limiter :

25 - les phénols polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) substitués par au moins un groupe alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₄-C₁₂, ou substitués par au moins un groupe alkylaryle dont la partie alkyle est en C₁-C₆. Plus particulièrement, le nombre total de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 100. A titre d'exemple, on peut citer les mono-, di- ou tri (phényléthyl) phénols polyalcoxylés, ou les nonylphénols polyalcoxylés. Parmi les di- ou tristyrylphenols éthoxylés et/ou propoxylés, sulfatés et/ou
30 phosphatés, on peut citer, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 10 motifs oxyéthylénés, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 7 motifs oxyéthylénés, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé sulfaté, contenant 7 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 8 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 16 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé sulfaté, contenant
35 16 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 20 motifs oxyéthylénés.

motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé phosphaté, contenant 16 motifs oxyéthylénés.

- les alcools ou les acides gras en C₆-C₂₂, polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés). Le nombre des motifs alcoxylés est compris entre 1 et 60. Le terme acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par estérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.
- les triglycérides polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) d'origine végétale ou animale. Ainsi conviennent les triglycérides issus du saindoux, du suif, de l'huile d'arachide, de l'huile de beurre, de l'huile de graine de coton, de l'huile de lin, de l'huile d'olive, de l'huile de palme, de l'huile de pépins de raisin, de l'huile de poisson, de l'huile de soja, de l'huile de ricin, de l'huile de colza, de l'huile de coprah, de l'huile de noix de coco, et comprenant un nombre total de motifs alcoxylés compris entre 1 et 60.
- Le terme triglycéride éthoxylé vise aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par trans-estérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.
- les esters de sorbitan éventuellement polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), plus particulièrement les esters de sorbitol cyclisé d'acides gras de C₁₀ à C₂₀ comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et comprenant un nombre total de motifs alcoxylés compris entre 2 et 50.

Des émulsifiants utiles sont notamment les produits suivants, tous commercialisés par Rhodia :

- Soprophor[®] TSP/724 : tensioactif à base de tristyrylphénol éthopropoxylé
- Soprophor[®] 796/P : tensioactif à base de tristyrylphénol éthopropoxylé
- Soprophor[®] CY 8 : tensioactif à base de tristyrylphénol éthoxylé
- Soprophor[®] BSU : tensioactif à base de tristyrylphénol éthoxylé
- Alkamuls[®] RC : tensioactif à base d'huile de ricin éthoxylée
- Alkamuls[®] OR/36 : tensioactif à base d'huile de ricin éthoxylée
- Alkamuls[®] T/20 : tensioactif à base d'un ester de sorbitan éthoxylé

La formulation comprend avantageusement au moins 2%, de préférence au moins 5%, de préférence au moins 8%, en poids de matière sèche, d'au moins un tensioactif d).

- On mentionne que le solvant peut être associé à un tensioactif aromatique et/ou non aromatique.

La formulation phytosanitaire, concentrée, ne comprend de préférence pas des quantités importantes d'eau. Typiquement la teneur en eau est inférieure à 50% en poids, avantageusement inférieure à 25% en poids. Elle sera généralement inférieure à 10% en poids.

5 La formulation est de préférence une formulation liquide, par exemple sous forme d'un concentré émulsifiable (EC), d'une émulsion concentrée (EW) ou d'une micorémulsion (ME). Dans ce cas elle comprend de préférence moins de 500 g/L d'eau, plus préférentiellement moins de 250 g/L. Elle sera généralement inférieure à 100 g/L.

10 Les formulations peuvent avantageusement comprendre :

a) de 0,01% à 60%, de préférence de 10% à 50%, du produit phytosanitaire, en poids de matière active,

b) de 10% à 92%, de préférence de 20% à 80%, du composé esteramide de formule (I) selon la présente invention, en poids,

15 c) de 1 à XX%, de préférence de XX à XX% en poids d'au moins un co-solvant ou un autre solvant,

d) de 2% à 60%, de préférence de 5% à 50%, de préférence de 8% à 25%, en poids de matière sèche, d'un émulsifiant, de préférence d'un tensioactif,

20 e) de 0 à 20% en poids d'eau.

Il n'est pas exclu de réaliser des formulations solides, par exemple des formulations dans lesquelles un liquide comprenant le produit phytosanitaire solubilisé dans le solvant, est supporté par un minéral et/ou dispersé dans une matrice solide.

25 La formulation peut bien entendu comprendre d'autres ingrédients (ou "autres additifs") que le produit phytosanitaire actif, le(s) solvant(s), le(s) agent(s) émulsifiant(s) optionnel(s) et l'eau optionnelle. Elle peut notamment comprendre des agents de modification de la viscosité, des agents antimousse, notamment des antimousse siliconés, des agents anti-rebond, des agents anti-lessivage, des charges inertes, notamment des charges minérales, des agents anti-gel, des
30 stabilisants, des colorants, des agents émétiques, des stickers (promoteurs d'adhésion)...

Notamment les formulations peuvent comprendre des co-solvants ou d'autres solvants c). Les formulations comprennent de tels autres solvants en
35 particuliers lorsque l'esteramide de formule I selon l'invention est utilisé à titre de co-solvant.

Les autres solvants ou cosolvants c), sont préférentiellement choisis dans le groupe suivant:

- 5

 - les hydrocarbures aliphatiques, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comprenant éventuellement un atome d'halogène, de phosphore, de soufre et/ou d'azote et/ou un groupe fonctionnel,
 - les hydrocarbures carbocycliques ou hétérocycliques, saturés, insaturés ou aromatiques comprenant éventuellement un atome d'halogène, de phosphore, de soufre et/ou d'azote et/ou un groupe fonctionnel,
- 10

De façon encore plus avantageuse, il sont choisis dans le groupe suivant:

 - les alcanes, les cycloalcanes et les dérivés aromatiques, par exemple les paraffines à chaîne linéaire ou ramifiée comme la « white oil » ou la décaline; les mono, di ou tri alkyl benzènes ou naphtalènes, les composés commercialisés sous la dénomination Solvesso 100, 150, 200
- 15

standard et grades ND;

 - les mono, di ou tri esters aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, par exemple les alcanates d'alkyle comme l'oléate de méthyle; les alcanates de benzyle; les benzoates d'alkyle; la gamma butyrolactone; la caprolactone; les esters de glycérol et d'acide citrique; les salicylates
- 20

d'alkyle; les phtalates; les dibenzoates; les acétoacétates; les acétates d'éther de glycol; le diacétate de dipropylène glycol;

 - les mono, di ou tri phosphates d'alkyle comme par exemple le triéthyl phosphate; le tributyl phosphate; ou le tri-2-éthylhexylphosphate;
- 25

les cétones aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques comme par exemple les dialkyl cétones; l'acétophénone; la cyclohexanone; les benzyl cétones ; la fenchone ; les alkyl cyclohexanones;

 - les alcools aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques comme par exemple les glycols; le 2-éthylhexanol; le cyclohexanol; les alcools benzyliques; l'alcool tétrahydrofurfurylique ;
- 30

 - les éthers aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques comme par exemple les éthers de glycol, notamment l'éthylène et le propylène glycol, et leurs polymères; l'éther diphénylique; le dipropylène glycol;

l'éther monométhylrique ou monobutylique; l'éther monobutylique de tripropylène glycol; les alcoxyalcanols; le diméthyl isosorbide;

- les acides gras comme par exemple l'acide linoléique; l'acide linoléique; l'acide oléique;
- 5 ▪ les carbonates comme par exemple le carbonate de propylène ou de butylène; les lactates; les fumarates; les succinates, les adipates, les maléates;
- les amides comme par exemple les alkyldiméthylamides, la diméthylidécanoamide;
- 10 ▪ les alkyl urées;
- les amines comme par exemple les alcanolamines, la morpholine; les N-alkyl-pyrrolidones;
- la tétraméthyl sulfone;
- le diméthyl sulfoxide;
- 15 ▪ les halogénoalcanes ou les solvants aromatiques halogénés comme par exemple les chloroalcanes ou le chlorobenzène.

Les autres solvants particulièrement préférés sont les alkylbenzènes et naphthalènes, les composés commercialisés sous la dénomination Solvesso 100, 150, 200 standard et grades ND, les alcanolamides et leurs éthers d'alkyle, les acides gras et leurs esters d'alkyle comme par exemple l'oléate de méthyle, les alkyldiméthylamides, les N-alkyl-pyrrolidones, les tri-alkylphosphates, les alcools aliphatiques (linéaires ou ramifiés) et leurs esters, les esters di-basiques, les paraffines (linéaires ou ramifiées) comme la « white oil », les glycols et les éthers de glycol, l'acétophénone.

Peuvent également être présents dans les formulations, des inhibiteurs de cristallisation. Il peut s'agir des solvants mentionnés ci-dessus. Il peut également s'agir d'acides gras ou d'alcools gras non polyalkoxylés. On cite par exemple le produit Alkamuls® OL700 commercialisé par Rhodia, d'alkanolamides, de polymères etc.

Des procédés classiques de préparation de formulations phytosanitaires ou de mélanges de solvants peuvent être mis en oeuvre. On peut opérer par simple mélange des constituants.

La formulation phytosanitaire concentrée est généralement destinée à être répandue sur un champ cultivé ou à cultiver, par exemple un champ de soja, le plus souvent après dilution dans de l'eau, pour obtenir une composition diluée. La dilution est généralement opérée par l'exploitant agricole, directement dans un réservoir ("tank-mix"), par exemple dans le réservoir d'un dispositif destiné à répandre la composition. Il n'est pas exclu que l'exploitant ajoute d'autres produits phytosanitaires, par exemple des fongicides, herbicides, pesticides, insecticides, des fertilisants, des adjuvants... Ainsi, la formulation peut être utilisée pour préparer une composition diluée dans l'eau du produit phytosanitaire actif, par mélange d'au moins une part en poids de formulation concentrée avec au moins 10 parts d'eau, de préférence moins de 10000 parts. Les taux de dilution et les quantités à appliquer sur le champ dépendent généralement du produit phytosanitaire et de la dose souhaitable pour traiter le champ (cela peut être déterminé par l'exploitant agricole).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

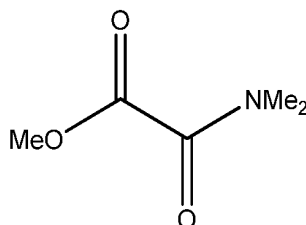
Exemples

On décrit la préparation des composés de l'invention dans les exemples 3 et 4.

Les composés des exemples 1 et 2 sont des intermédiaires de synthèse des composés des exemples 3 et 4.

Exemple 1C (comparatif)

Préparation du composé 1 (2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de méthyle) :

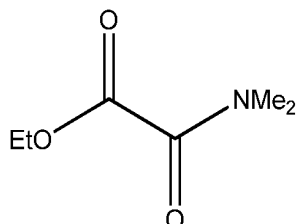


Dans un réacteur de 1 000 mL sont additionnés à 0°C, 360 g (4 mol) de solution de diméthylamine (DMA) à 50% poids dans le méthanol et 43,2 g (0,2 mol) de méthylate de sodium à 25% poids dans le méthanol. Sur ce mélange sont additionnés, à 0-5°C et en 1 heure, 472 g (4 mol) d'oxalate de diméthyle. Le mélange est maintenu sous agitation et à 0°C pendant 2 heures. Le milieu

réactionnel est concentré sous vide ($P_{\max} = 200$ mbar) pour retirer la DMA résiduelle et du méthanol puis une solution d'acide orthophosphorique à 85% (23 g, 0,2 mol) est alors ajoutée. Les sels formés sont filtrés puis le filtrat est distillé sous vide ($T_{\text{eb}} = 68-70^{\circ}\text{C}$, $P < 1$ mbar) pour récupérer le produit désiré (461 g).

Exemple 2C (comparatif)

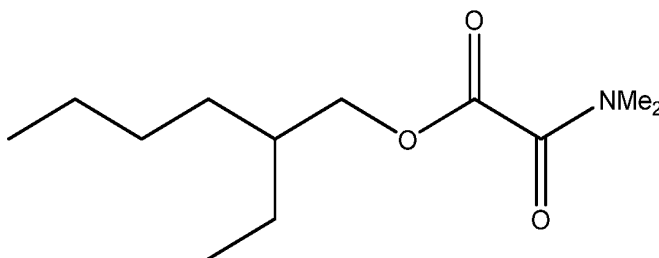
Préparation du composé 2 (2-(diméthylamino)-2-oxoacétate d'éthyle) :



Dans un réacteur de 1 500 mL sont additionnés à 0°C , 360 g (4 mol) de solution de diméthylamine (DMA) à 50% poids dans le méthanol et 44 g (0,2 mol) de méthylate de sodium à 25% poids dans le méthanol. Sur ce mélange sont additionnés, à $0-5^{\circ}\text{C}$ et en 1 heure, 584 g (4 mol) d'oxalate de diéthyle. Le mélange est maintenu sous agitation et à 0°C pendant 4 heures. Le milieu réactionnel est concentré sous vide ($P_{\max} = 200$ mbar) pour retirer la DMA résiduelle et du méthanol puis une solution d'acide orthophosphorique à 85% (23,3 g, 0,2 mol) est alors ajoutée. Les sels formés sont filtrés puis le filtrat est distillé sous vide ($T_{\text{eb}} = 77-78^{\circ}\text{C}$, $P < 1$ mbar) pour récupérer le produit désiré (500 g).

Exemple 3

Préparation du composé 3 (2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de 2-éthyl-hexyle)



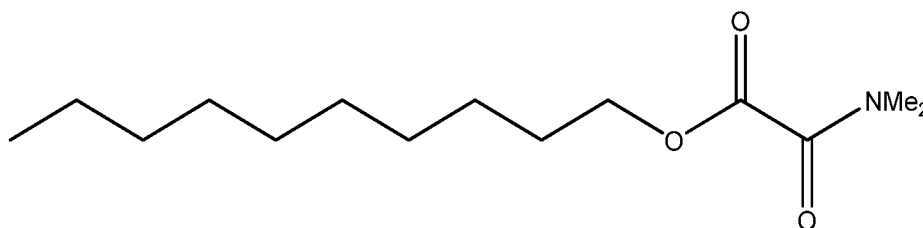
Mode opératoire en catalyse acide

Dans un réacteur de 1 000 mL, sont mélangés à $20-25^{\circ}\text{C}$, le 2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de méthyle (composé 1C) (390 g, 2,98 mol), le 2-éthyl-hexan-1-ol (464 g, 3,5 mol) et l'acide sulfurique 98% (66 g, 0,67 mol). La

température du mélange est portée et maintenue à 80°C pendant 24 heures. L'avancement de la réaction est suivi par analyse par chromatographie en phase gaz. A la fin de la réaction, le méthanol formé est retiré du milieu réactionnel par distillation sous vide réduit ($P_{\min} = 150 \text{ mbar}$) puis une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium est additionnée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH final soit de 7. La phase organique est séparée de la phase aqueuse. Cette dernière est contre-extraite par 500 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées puis le milieu réactionnel est concentré pour retirer le dichlorométhane. Au résidu sont additionnés 5 g de carbonate de potassium puis le milieu ainsi obtenu est distillé sous vide partiel (Teb 150°C, $P < 1 \text{ mbar}$). Le produit attendu est obtenu avec une pureté supérieure à 98% (578 g).

Exemple 4

Préparation du composé 4 (2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de n-décyle)



Mode opératoire en catalyse basique

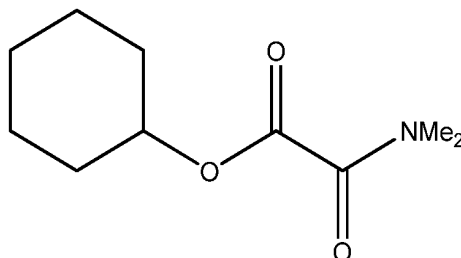
Dans un réacteur de 250 mL, sont mélangés à 20-25°C, le n-décan-1-ol (114 g, 0,72 mol) et le sodium (2,8 g, 0,12 mol). La température du mélange est portée et maintenue à 50°C pendant 8 heures, jusqu'à disparition totale du solide. Après retour à de la température du milieu réactionnel à 20°C, le 2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de méthyle (composé 1C) (79 g, 0,6 mol) est additionné et le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 25°C pendant 5 heures. L'avancement de la réaction est suivi par analyse par chromatographie en phase gaz. A la fin de la réaction, une solution d'acide sulfurique 4N (10 mL) à 25°C. Les sels formés sont retirés par filtration. La phase organique est séparée de la phase aqueuse. Cette dernière est contre-extraite par 50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées puis le milieu réactionnel est concentré pour retirer le dichlorométhane. Au résidu sont additionnés 5 g de carbonate de potassium puis le milieu ainsi obtenu est distillé sous vide partiel (Teb 150°C, $P < 1 \text{ mbar}$). Le produit attendu est obtenu avec une pureté supérieure à 98% (55 g).

Mode opératoire en catalyse acide

Dans un réacteur de 1 500 mL, sont mélangés à 20-25°C, le 2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de méthyle (composé 1C) (398 g, 3 mol), le n-décane-1-ol (567 g, 3,6 mol) et l'acide sulfurique 98% (59 g, 0.6 mol). La température du mélange est portée et maintenue à 120°C pendant 24 heures. L'avancement de la réaction est suivi par analyse par chromatographie en phase gaz. A la fin de la réaction, le méthanol formé est retiré du milieu réactionnel par distillation sous vide réduit (P min = 150 mbar) puis une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium est additionnée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH final soit de 7. La phase organique est séparée de la phase aqueuse. Cette dernière est contre-extraite par 500 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées puis le milieu réactionnel est concentré pour retirer le dichlorométhane. Au résidu sont additionnés 5 g de carbonate de potassium puis le milieu ainsi obtenu est distillé sous vide partiel (Teb 150°C, P < 1 mbar). Le produit attendu est obtenu avec une pureté supérieure à 98% (633 g).

Exemple 5

Préparation du composé 5 (2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de cyclohexyle)



Mode opératoire en catalyse acide

Dans un réacteur de 1 000 mL, sont mélangés à 20-25°C, le 2-(diméthylamino)-2-oxoacétate de méthyle (composé 1) (393 g, 3 mol), le cyclohexanol (360 g, 3,6 mol) et l'acide sulfurique 98% (66 g, 0,67 mol). La température du mélange est portée et maintenue à 80°C pendant 36 heures. L'avancement de la réaction est suivi par analyse par chromatographie en phase gaz. A la fin de la réaction, le méthanol formé est retiré du milieu réactionnel par distillation sous vide réduit (P min = 150 mbar) puis une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium est additionnée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH final soit de 7. La phase organique est séparée de la phase aqueuse. Cette dernière est contre-extraite par 500 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées puis le milieu réactionnel est concentré pour

retirer le dichlorométhane. Au résidu sont additionnés 5 g de carbonate de potassium puis le milieu ainsi obtenu est distillé sous vide partiel (Teb 115-120°C, P< 1 mbar). Le produit attendu est obtenu avec une pureté supérieure à 98.2% (466 g).

5

MESURE DE SOLUBILITÉ DU SOLVANT DANS L'EAU

Dans un flacon en verre, on pèse un poids précis de composé. Sur ce composé, on ajoute une masse d'eau connue. Ce mélange est agité magnétiquement à une température de +20°C pendant 2 heures. Au bout de cette période, si visuellement, la solution présente un trouble ou une hétérogénéité, une nouvelle masse d'eau est additionnée au mélange. Cette itération a lieu jusqu'à obtention d'une solution limpide. La solubilité maximale est alors inférieure à la dernière valeur ayant conduit à un mélange trouble ou hétérogène et supérieure à celle ayant conduit à un mélange limpide.

15

Composé	Solubilité dans l'eau (% pds)
1C	5< S < 10
2C	1< S < 5
3	< 0,1
4	< 0,025

La solubilité dans l'eau des composés selon l'invention est au moins 10 fois inférieure et jusqu'à 400 fois inférieure à celle des exemples comparatifs.

20

SOLUBILITÉ DE CERTAINS ACTIFS AGROCHIMIQUES DANS LES SOLVANTS

Les tests suivants ont été effectués :

25

On réalise des formulations par dilution de divers actifs reportés ci-dessous dans le tableau dans les composés 1C, 2C, 3 et 4 synthétisés ci-dessus.

1) Observation visuelle à 25°C

On note l'aspect de la formulation et on repère éventuellement la présence de cristaux.

2) Observation visuelle à 0°C

5 On place la formulation pendant 7 jours à 0°C et on note l'aspect de la formulation et on repère éventuellement la présence de cristaux (test CIPAC MT39).

3) Observation visuelle à 0°C avec nucléation (par introduction dans le liquide d'un cristal de l'actif pur)

10

On introduit un cristal de la matière active dans la formulation ayant passé 7 jours à 0°C pour nucléation, et on place à nouveau la formulation pendant 7 jours à 0°C. On note l'aspect de la formulation et on repère éventuellement la présence de cristaux ou la croissance du cristal introduit.

15

Les actifs utilisés sont disponibles commercialement. Lorsque la formation de cristaux d'actif est observée, le terme « Cristal » est indiqué dans le tableau ci-dessous. Dans ce cas, le test suivant n'est pas effectué et le symbole « - » est reporté dans le tableau. Lorsque la solution reste limpide (absence de solide ou de trouble), c'est le terme « limpide » qui est reporté dans le tableau de résultats ci-dessous.

20

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau (I)

Solvant	Actif	Apparence à 25°C	Apparence à 0°C	Apparence à 0°C avec nucléation
Composé 1	Alachlor 48% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	alpha-Cyperméthrine 10% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Phenmedipham 16% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Propanil 36% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Pendimethalin 33% EC	Limpide	Cristal	-
	Tebuconazole 25% EC	Limpide	Cristal	-
	Trifluralin 40% EC	Limpide	Cristal	-
	Difenconazole 25% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Dimethoate 40% EC	Limpide	Cristal	-
	Oxyfluorfen 22% EC	Limpide	Cristal	-
	Propuxur 20% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Azoxystrobine 25% EC	Limpide	Cristal	-
Composé 2	Alachlor 48% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Chlorpyrifos 40% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	alpha-Cyperméthrine 10% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Phenmedipham 16% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Propanil 36% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Pendimethalin 33% EC	Limpide	Cristal	-
	Tebuconazole 25% EC	Limpide	Cristal	-
	Trifluralin 40% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Difenconazole 25% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Dimethoate 40% EC	Limpide	Limpide	Cristal
	Oxyfluorfen 22% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Propuxur 20% EC	Limpide	Cristal	-
	Azoxystrobine 25% EC	Limpide	Cristal	-

Tableau (I) suite

Composé 3	Alachlor 48% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Chlorpyrifos 40% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	alpha-Cyperméthrine 10% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Propanil 36% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Pendimethalin 33% EC	Limpide	Cristal	-
	Trifluralin 40% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Difénconazole 25% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Diméthoate 40% EC	Limpide	Cristal	-
	Oxyfluorfen 22% EC	Limpide	Limpide	Cristal
	Propuxur 20% EC	Limpide	Cristal	-
Composé 4	Alachlor 48% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Chlorpyrifos 40% EC	Limpide	Cristal	-
	Propanil 36% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Trifluralin 40% EC	Limpide	Cristal	-
	Difénconazole 25% EC	Limpide	Limpide	Limpide
	Oxyfluorfen 22% EC	Limpide	Limpide	Limpide

5 Il ressort clairement du tableau ci-dessus que les composés de l'invention sont de bons solvants de la plupart des actifs agrochimiques.

Cette propriété étant couplée à leur faible solubilité dans l'eau, les composés de l'invention présentent ainsi une bonne capacité à former des concentrés émulsifiables d'actifs phytosanitaires.

REVENDEICATIONS

1 - Composés esteramide de formule (I) suivante :



où :

- A est une liaison covalente ou un groupe méthylène -CH₂-,
- R¹ est un groupe hydrocarboné aliphatique ou cycloaliphatique, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 36 atomes de
- 10 carbone,
- R² et R³, identiques ou différents, sont des groupes choisis parmi l'atome d'hydrogène et les groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de préférence de 1 à 36 atomes de carbone,
- R² et R³ n'étant pas simultanément des atomes d'hydrogène.

15

2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes R² et R³ sont choisis parmi les groupes aliphatiques acycliques, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés ; les groupes carbocycliques ou hétérocycliques saturés, insaturés ou aromatiques, monocycliques ou polycycliques et les

20 enchaînements de groupes aliphatiques et/ou carbocycliques et/ou hétérocycliques.

20

3 - Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les groupes R² et R³, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle, alcényle, cycloalkyle, aryle et arylalkyle, lesdits groupes pouvant être

25 éventuellement substitués.

25

4 - Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que R¹ est choisi parmi les groupes alkyle, éventuellement substitués, linéaires ou ramifiés, comprenant de 5 à 36 atomes de carbone ou les groupes

30 cycloalkyle.

30

5 - Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que A représente une liaison covalente.

35

6 - Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que R¹ est choisi parmi les groupes groupes n-pentyle, isopentyle, sec-

pentyle, n-hexyle, isohexyle, sec-hexyle, méthylcyclohexyle, 2-éthylbutyle, 3-méthylpentyle, n-heptyle, isoheptyle, sec-heptyle, 3-méthylhexyle, 4-méthylhexyle, 1-éthylpentyle, 2-éthylpentyle, 3-éthylpentyle, n-octyle, isooctyle, 3-méthylheptyle, n-nonyl, n-décyle, undécyle, n-dodécyle, tridécyle, tétradécyle et pentadécyle ou les groupes cyclopentyle ou cyclohexyle.

7 - Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, n-pentyle, isoamyle, n-hexyle, cyclohexyle et hydroxyéthyle, $-CH_2-CHO$, $-COCH_3$ et $-CH_2COCH_3$.

8 - Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, choisi parmi les composés suivants :

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-OOC-CONMe_2$;
- $CH_3-(CH_2)_9-OOC-CONMe_2$;
- $CH_3-(CH_2)_{11}-OOC-CONMe_2$;
- $C_6H_{11}-OOC-CONMe_2$;
- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-OOC-CONEt_2$;
- $CH_3-(CH_2)_9-OOC-CONEt_2$;
- $CH_3-(CH_2)_{11}-OOC-CONEt_2$;
- $C_6H_{11}-OOC-CONEt_2$.

9 - Procédé de préparation d'un composé esteramide de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant les étapes suivantes :

- a) la réaction d'un composé de formule (II) $ROOC-A-COOR$, R étant un groupe méthyle ou un groupe éthyle, avec une amine de formule HNR^2R^3 , R^2 et R^3 étant tels que définis à l'une des revendications 1 à 3 ou 7, en présence d'un catalyseur basique, pour obtenir un composé de formule (III) suivante : $ROOC-A-CONR^2R^3$; et
- b) la réaction du composé de formule (III) susmentionnée avec un alcool de formule R^1OH , R^1 étant tel que défini à l'une des revendication 1, 4 ou 6, en présence d'un catalyseur, pour obtenir le composé de formule (I).

10 - Procédé de préparation d'un composé esteramide de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant les étapes suivantes :

- 5 a') la réaction d'un composé de formule (II) ROOC-A-COOR , R étant un groupe méthyle ou un groupe éthyle, avec un alcool de formule R^1OH , R^1 étant tel que défini à l'une des revendication 1, 4 ou 6, en présence d'un catalyseur, pour obtenir un mélange constitué du composé de formule (IV) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}$ et du composé de formule (V) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}^1$; et
- 10 b') la réaction du mélange susmentionné tel qu'obtenu à l'étape précédente a') avec une amine de formule HNR^2R^3 , R^2 et R^3 étant tels que définis à l'une des revendications 1 à 3 ou 7, en présence d'un catalyseur basique, pour obtenir le composé de formule (I).

11 - Procédé de préparation d'un composé esteramide de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant les étapes suivantes :

- 15 a'') la réaction d'un composé de formule (II) ROOC-A-COOR , R étant un hydrogène ou un groupe méthyle ou un groupe éthyle, avec un alcool de formule R^1OH , R^1 étant tel que défini à l'une des revendication 1, 4 ou 6, en présence d'un catalyseur acide, pour obtenir un mélange constitué du composé de formule (IV) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}$ et du composé de
- 20 formule (V) suivante : $\text{R}^1\text{OOC-A-COOR}^1$; et
- b'') la réaction du mélange susmentionné tel qu'obtenu à l'étape précédente a') avec une amine de formule HNR^2R^3 , R^2 et R^3 étant tels que définis à l'une des revendications 1 à 3 ou 7, en présence d'un catalyseur basique, pour obtenir le composé de formule (I).

25

12 - Utilisation du composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, à titre de solvant, co-solvant, agent de coalescence, inhibiteur de cristallisation, agent plastifiant ou agent d'augmentation de l'activité biologique.

30

- 13 - Utilisation du composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans une formulation phytosanitaire, dans une formulation de nettoyage, dans une formulation de décapage, dans une formulation de dégraissage, dans une formulation de lubrifiant, dans une formulation de revêtement, dans une formulation de pigment ou encre, dans une formulation de solubilisation des résines, notamment des résines PVDF, dans une
- 35

formulation de nettoyage des « photoresists » ou encore dans une formulation de nettoyage d'écrans à cristaux liquides.

- 5 14 - Formulation phytosanitaire, comprenant un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, en association avec un produit actif.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 733674
FR 1051936

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 12 mai 1984 (1984-05-12), Naumov, Yu. A.; Mentus, A. N.; Goryacheva, M. V.; Kost, A. N.: "Esters of N,N-diethyloxamic acid" XP002602511 Database accession no. 1977:120763 * abrégé * & NAUMOV, ET AL.: "Esters of N,N-diethyloxamic acid" ZHURNAL ORGANICHESKOI KHIMII, vol. 12, no. 12, 1976, pages 2507-2511, -----	1-9	C07C235/74 A01N25/02 C11D7/50 C08K5/20 A01P3/00 A01P7/04 A01P13/00
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 12 mai 1984 (1984-05-12), Nepoklonov, A. A.; Bryushinina, G. T.; Rodin, S. D.: "Oxamate-an effective repellent" XP002602512 Database accession no. 1976:505346 * abrégé * & NEPOKLONOV, ET AL.: "Oxamate - an effective repellent" VETERINARIYA, no. 5, 1976, pages 42-44, -----	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C
X	EP 2 033 688 A2 (SYMRISE GMBH & CO KG [DE]) 11 mars 2009 (2009-03-11) * page 4; composé A * * alinéa [0048] * * alinéas [0050] - [0051] * * exemples 2-12 * * revendications 1-15 * ----- -/-	1-5,7, 9-11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 octobre 2010		Dunet, Guillaume	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 733674
FR 1051936

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	ATTENNI B ET AL: "Mn(III)-Promoted Sulfur-Directed 4-Exo-Trig Radical Cyclization of Enamides to beta-Lactams" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL LNKD-DOI:10.1016/S0040-4020(98)83055-X, vol. 54, no. 39, 24 septembre 1998 (1998-09-24), pages 12029-12038, XP004133373 ISSN: 0040-4020 * page 12032; tableau 1; composé 6i * * page 12035, alinéa 5 *	1-6,9-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 3 317 584 A (STOFFEL PAUL J) 2 mai 1967 (1967-05-02) * exemples 4, 7 *	1,4-6	
X	EP 0 042 059 A1 (BASF AG [DE]) 23 décembre 1981 (1981-12-23) * page 9; exemple 8 * * page 5, ligne 6-22 *	1,4-6, 9-11	
X	EP 0 074 071 A1 (BASF AG [DE]) 16 mars 1983 (1983-03-16) * page 6; exemples 11, 18, 21, 22 * * page 7; exemple 32 * * page 8; exemples 48-50 *	1-6, 12-14	
X	EP 0 411 466 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 6 février 1991 (1991-02-06) * formula (II); page 2 * * pages 18-19; composés ES-72 à ES-78 * * page 20; composés ES-81 à ES-84 * * page 21; composés ES-89 *	1,4-6, 12-14	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 octobre 2010		Dunet, Guillaume	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 733674
FR 1051936

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP 2002 052833 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 19 février 2002 (2002-02-19) * page 9; composés (5-10) * * page 10; composés (6-10) * -----	1-5	
X	DANIEL T. CHAPMAN, DAVID H. G. CROUT, MAHMOUD MAHMOUDIAN, DAVID I. C. SCOPES AND PAUL W. SMITH: "Enantiomerically pure amines by a new method: biotransformation of oxalamic esters using the lipase from Candida antarctica" CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 1996, no. 21, 1996, pages 2415-2416, XP008127369 DOI: 10.1039/CC9960002415 * schéma 1; page 2415 * * composé 2b à 2g * * composé 4b à 4g * -----	1,4-6	
A	WO 2009/092795 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; JENTZER OLIVIER [FR]; GUGLIERI MASSIMO [FR]) 30 juillet 2009 (2009-07-30) * le document en entier *	1-14	
A	FR 1 377 805 A (HOECHST AG) 6 novembre 1964 (1964-11-06) * le document en entier * -----	1-14	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 octobre 2010		Dunet, Guillaume	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1051936 FA 733674**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-10-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2033688	A2	11-03-2009	JP 2009173628 A	06-08-2009
			US 2009054520 A1	26-02-2009

US 3317584	A	02-05-1967	AUCUN	

EP 0042059	A1	23-12-1981	DE 3021299 A1	07-01-1982
			HU 185870 B	28-04-1985
			IL 62909 A	31-12-1984
			JP 1007068 B	07-02-1989
			JP 1523041 C	12-10-1989
			JP 57031650 A	20-02-1982
			US 4322365 A	30-03-1982

EP 0074071	A1	16-03-1983	DE 3135670 A1	24-03-1983

EP 0411466	A2	06-02-1991	DE 69024124 D1	25-01-1996
			DE 69024124 T2	13-06-1996
			JP 3063648 A	19-03-1991
			US 5079137 A	07-01-1992

JP 2002052833	A	19-02-2002	JP 3712351 B2	02-11-2005

WO 2009092795	A1	30-07-2009	AU 2009207634 A1	30-07-2009
			CA 2712318 A1	30-07-2009

FR 1377805	A	06-11-1964	AUCUN	
