

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **107950 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

BREVET DE INVENTIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-01557**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **15.04.92**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **16.04.91 HU 1248/91;**
19.07.91 HU 2427/91;
27.12.91 HU 4115/91

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **HU 92/00016/15.04.92**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 92/18513/29.10.92**

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
31.01.94 BOPI nr. 1/94

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4140513

(45) Data publicării brevetului:
12.06.95 BOPI nr. 6/95

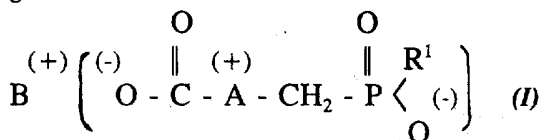
(71) Solicitant: **Alkaloida Chemical Company Ltd, Tiszavasvári, HU**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Powel Fulgencio, Litkei László, Galamb Vilmos, Gulyás Imre, Répási János, Répásiné Veres Ágota,**
Vigh József, Koczka Istvánné, Fehérvári Edit, Róka Lászlóné, Pethe Lászlóné, Neu József, HU

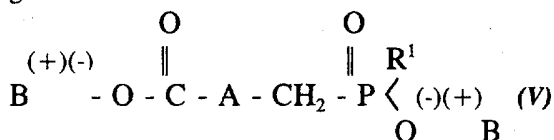
(54) **Săruri solide nehigroscopice de mono-amoniu, procedeu de obținere a acestora și compoziții pe baza acestor săruri**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la săruri solide nehigroscopice de mono-amoniu, care au formula generală I:



în care R¹ reprezintă hidroxi sau alchil, A reprezintă o grupă alchilamino sau aminoalchil cu 1...4 atomi de carbon, cu grupele amino primare sau secundare, de preferință - CH₂ - NH sau - CH(NH₂) - CH₂, B⁺ reprezintă un ion de amoniu

sau de alchil substituit - amoniu, care sunt în întregime lipsite de săruri de diamoniu cu formula generală V:



în care R¹, A și B au semnificațiile de mai sus. Invenția mai conține procedeu de obținere a acestor săruri și o compoziție erbicidă, conținând aceste săruri de mono-amoniu nehigroscopice.

Revendicări: 17

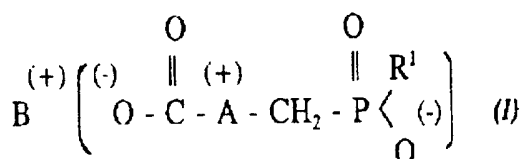
Figuri: 6

RO 107950 B1



Prezenta invenție se referă la săruri solide, nehigroscopice de *mono*-amoniu, la procedee pentru prepararea acestora și la compoziții pesticide, conținând aceste săruri ca ingrediente active. De asemenea, în descriere se arată și prepararea și utilizarea acestor compoziții pesticide.

În literatura de specialitate se cunosc săruri cu formula generală I:



în care R^1 reprezintă grupe hidroxi sau alchil, A reprezintă o grupă alchilamino sau aminoalchil cu 1...4 atomi de carbon, conținând grupe amino primare sau secundare, de preferință $-CH_2-NH-$ sau $-CH(NH_2)-CH_2-$, iar B reprezintă un ion de amoniu sau de alchil substituit-amoniu; se cunosc procedee de preparare, precum și proprietățile lor. Sărurile de *mono*-amoniu, cu formula generală I, nu au fost însă descrise niciodată ca fiind sub o altă formă decât ca produse higroscopice, care nu sunt rezistente la umiditatea atmosferei normale, astfel că utilizarea lor ca pesticide s-a realizat numai prin dizolvarea produsilor în apă și vânzarea produsului sub formă de soluții apoase.

Inconvenientul acestui procedeu este evident. De aceea, scopul prezentei invenții este de a găsi o metodă prin care sărurile de *mono*-amoniu cu formula generală I, în special sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei și sarea de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, să se poată obține într-o formă care este nehigroscopică, permițând astfel transportarea, comercializarea și chiar utilizarea în formă solidă, sau atunci când utilizarea directă în câmp se realizează în soluție apoasă, permițând ca solidul să fie dizolvat înainte de utilizare, făcând astfel ca transportul și depozitarea să aibă preșuri rezonabile în comparație cu situația din prezent când se transportă și depozitează în formă de soluții apoase. Soluțiile apoase din comerț conțin maximum 30...50% din ingredientul

activ. Manipularea sărurilor higroscopice mai provoacă și probleme de mediu înconjurător și sănătate, care ar putea fi evitate prin produși nelipicioși, nehigroscopici. Producții au în cea mai mare parte caracter acid și atacă chiar materialul în care sunt transportați, astfel că este necesară cea mai mare grijă și să se folosească materialul adecvat pentru protecția lor, ceea ce mărește costul utilizării lor.

Compușii reprezentativi cei mai importanți cu formula generală I, ca ingrediente pesticide, sunt sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei și sarea de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, însă și sărurile lor de amoniu sunt importante.

Sărurile de mai sus, prepararea și utilizarea lor au fost descrise în câteva publicații ca brevetele SUA nr. 3315675, 3556762, 4405531, 3868407, 4140513, 4315765, 4397676 și brevetul Ungaria nr. 184601, precum și brevetele SUA nr. 3288846, 4507250, 4147719, 4487724, brevetul Germania 3312165, brevetele europene nr. 249188, 265412, 301391 și brevetele Japonia nr. 60248190, 02190196, 59181288.

S-au elaborat metode diferite pentru a evita consecințele de mai sus. Astfel, au fost propuși diferiți aditivi ca agenți auxiliari pentru a se asigura producerea de pulberi umectabile și utilizarea lor, de exemplu brevetele europene nr. 256942, 352508, brevetele Japonia nr. 0142409, 5818311, 62175407, 62175408 și brevetul SUA nr. 4405531. Însă atunci când se folosesc în practică, trebuie să se aibă mare grijă să se protejeze aceste pulberi împotriva umidității, să se utilizeze complet pungile când se deschid, să se depoziteze produsele în condiții propice etc., de aceea materialele adiționale nu dau rezultatele așteptate când se utilizează un anumit timp. O altă soluție a problemei a fost sugestia de a se pulveriza produsul uscat (brevet Japonia nr. 6310701) sau o altă să se amestece sarea cu un solvent și cu un agent activ de suprafață topit, dând în acest fel un amestec din care solventul este evaporat și agentul activ de suprafață este răcit până se solidifică, prin aceasta formulându-se un produs solid (brevet european nr. 0206537).

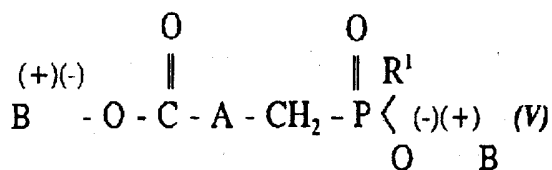
Prepararea sărurilor se realizează de cele mai multe ori prin reacționarea unui reactant acid cu unul bazic în mediu apos (de exemplu brevetul Ungaria nr. 185003, brevetul Elveția nr. 620812 și brevetul Germania nr. 2717440), cu toate că în literatură se prezintă și reacția unui acid cu un reactant bazic fără solvent, când se adaugă o topitură a agentului activ de suprafață la amestecul de reacție și formularea se realizează după răcirea amestecului (vezi și brevetul Spania nr. 530743 unde se propune benzenul sau apa ca solvent pentru o metodă similară).

Toate referințele bibliografice au un punct comun, când se referă la calitatea produselor obținute și anume că ele sunt higroscopice (de exemplu brevetul Germania nr. 2717440, brevetul Elveția nr. 620812 pentru sarea de amoniu a glufosinatlui) și unele arată că produsele sunt solidificate ca materiale sticloase care pot fi mărunțite în mojar, dar tot sunt higroscopice la depozitare.

Conform cererii de brevet Ungaria nr. 1322/90, o nouă formulare a N-(fosfonometil)-glicinei constă dintr-o pungă solubilă în apă care conține sarea de sodiu sau de potasiu a N-(fosfonometil)-glicinei ca pulbere umectabilă, care este ușor de folosit. Autorii acestei invenții arată că ei nu su putut să facă formulări similare, folosind sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, din cauza naturii extrem de higroscopice a sării de *mono*-izopropilamoniu. Nici soluția apoasă a sării de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei nu este adecvată (conform acestui brevet) pentru că soluția dizolvă materialul pungii înainte de folosire.

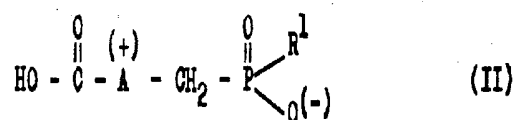
Când se cercetează unii din produșii obținuți prin unele din metodele cunoscute (de exemplu când se reproduc procedeele din brevetul european nr. 0256608 și brevetul Spania nr. 530743) se constată că produșii obținuți nu sunt strict săruri de *mono*-izopropilamoniu ale acizilor din titlu.

La baza prezentei invenții stă recunoașterea faptului că metodele cunoscute, investigate, au condus întotdeauna la sarea de *mono*-izopropilamoniu a produșilor care conțineau anumite cantități de săruri de diamoniu cu formula generală V:



în care R^1 , A și B au semnificațiile de mai sus.

Prezența unor mici cantități de săruri de diamoniu cu formula generală V nu este evidentă prin analiza produșilor pe calea analizei clasice: sărurile de *mono*-amoniu cu formula generală I ar putea conține ceva acizi liberi cu formula generală II:



în care R^1 și A au semnificațiile de mai sus, împreună cu sărurile de diamoniu cu formula generală V, dând astfel rezultate analitice care ascund prezența sărurilor de diamoniu.

Când s-au izolat sărurile de diamoniu cu formula generală V, s-a constatat că aceste săruri diferă considerabil de sărurile de *mono*-amoniu în ce privește higroscopicitatea, așa că mici cantități de săruri de diamoniu influențează proprietățile higroscopice ale acestor săruri în mare măsură.

Când s-a cercetat N-(fosfonometil)-glicina, obținută prin metodele cunoscute cu ajutorul spectroscopiei FT-IR, s-a constatat că produșii întotdeauna conțin valența carbonil a legăturilor oscilante ale N-(fosfonometil)-glicinei libere la 1717 și 1733 cm^{-1} lungime de undă și oscilațiile carboxilatlui pentru carboxilatul liber din sarea de *di*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei la 1561 și 1633 cm^{-1} . Schimbarea proporțiilor acestor legături arată schimbarea în raportul dintre componente. Acest lucru a fost arătat prin prepararea probelor standard de săruri de *mono*- și *di*-izopropilamoniu și luarea spectrelor lor de calibrare.

Din datele spectroscopice IR se poate vedea că și glufosinatul există în două forme diferite de structură ionică geamănă. Astfel, grupa carboxil poate să apară atât în formă disociată la 1640 și 1600 cm^{-1} , cât și în forma nedisociată cu banda de absorbție la 1733 și 1728 cm^{-1} .

De aceea, a fost necesar să se prepare cu atenție mostrele ca atare. Uneori sărurile de *mono*-amoniu, care sunt contaminate cu săruri de *di*-amoniu, precum și cu acid liber, sunt supuse la etape de reacție suplimentare, când

mostrele sunt dizolvate înainte de a se face analizele spectrale, dând astfel rezultate care nu sunt tipice pentru produse înainte de măsurătoare.

Când se compară spectrele, obținute conform prezentei invenții, este clar că în

producții preparati conform metodelor invenției de față, legăturile de absorbție ale grupei carbonil nedisociate dispar la 1730 cm⁻¹ și legăturile carboxilului disociați care sunt

caracteristice pentru săruri cresc la 1640 și 1600 cm⁻¹.

După ce se obțin datele spectroscopice de mai sus, se pot utiliza metodele HPLC și metodele analitice automate ale punctului de topire pentru a completa definirea proprietăților noilor săruri.

Prin "nehigroscopic", conform invenției, se înțelege că, atunci când compusul se expune la 25°C la un mediu înconjurător care conține o umiditate de 60%, nu se observă că ar avea loc o preluare de apă, timp de 3 săptămâni, sau că această preluare este mai mică de 0,1%. Sărurile sunt cristaline, ele au punct de topire în intervalele care diferă de

cele publicate anterior și solubilitatea lor în apă este cu ceva mai ridicată, în comparație cu sărurile preparate prin metodele cunoscute.

Prezenta invenție se referă, ca atare, în primul rând la săruri solide, nehigroscopice de *mono*-amoniu cu formula generală I descrisă mai sus.

Compușii preferații, conform acestei invenții, sunt sărurile solide, nehigroscopice de *mono*-izopropilamoniu ale N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip α și/sau β .

Tipul de cristal α are un punct de topire care este în intervalul de 158...163°C și valorile caracteristice ale nivelelor rețelei cristaline când se măsoară prin difracția razelor X sunt următoarele: 11,0, 9,06, 5,94, 5,54, 4,13, 3,71, în timp ce benzile de absorbție caracteristică obținute prin spectroscopie FT-IR sunt 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513 și 475 cm⁻¹.

Alți compuși, preferați conform pre-

zentei invenții, sunt sărurile solide, nehigroscopice, cristaline de *mono*-izopropilamoniu ale tipului de cristal β , care au un interval al punctului de topire de 143...154°C și valorile caracteristice ale planurilor rețelei cristaline, când se măsoară prin difracția razelor X sunt următoarele: 7,00, 4,47, 3,35, 2,815, în timp de benzile de absorbție caracteristice obținute prin spectroscopie FT-IR sunt 1645, 1594, 1561, 1066, 500 și 455 cm⁻¹.

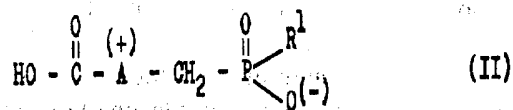
Sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei poate astfel să existe în două tipuri diferite de cristale care au fost notate cu α și β . Nici una din acestea nu a fost descrisă vreodată ca un produs nehigroscopic, cristalin.

Un alt compus, preferat conform prezentei invenții, este sarea solidă, nehigroscopică, cristalină de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic care are un interval al punctului de topire de 199...203°C, iar benzile caracteristice de absorbție obținute prin spectroscopie FT-IR sunt 1640, 1601, 1530, 1138, 1037, 750 și 471 cm⁻¹.

Prezenta invenție se referă, de asemenea, la procedee pentru sinterizarea unei sări solide, nehigroscopice prin prepararea sării de *mono*-amoniu cu formula generală I de mai sus, conform cu o metodă, cunoscută în general, pentru prepararea de săruri prin care, în decursul formării sării sau după aceea, sarea de *di*-amoniu cu formula generală V de mai sus este eliminată sau formarea ei este împiedicată.

Procedeele preferate, conform prezentei invenții, constau în utilizarea următoarelor procedee singure sau în combinație între ele:

- a) reacționarea acidului cu formula generală II:



în care R¹ și A au semnificațiile de mai sus, cu un reactant cu caracter bazic (alcalin) capabil să formeze ionul B⁺ într-un solvent

organic polar, sau într-un amestec de solvenți care conține un solvent organic polar, în care sarea și acidul cu formulele generale I și respectiv II nu sunt solubile sau sunt puțin solubile, în timp ce reactantul cu caracter bazic și sarea de diamoniu cu formula generală V formată drept coprodus sunt ușor solubile și, eventual, amestecul de reacție se încălzește ulterior, sau

b) o sare de *di*-amoniu cu formula generală V reacționează cu un acid cu formula generală II în condițiile de reacție ale metodei a);

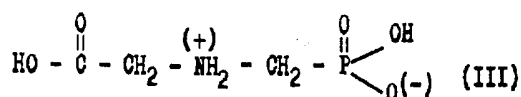
c) un acid cu formula generală III reacționează cu o sare capabilă să formeze ionul B^+ , în condițiile de reacție de la metoda a);

d) o sare higroscopică cu formula generală I se extrage cu un solvent organic, de preferință polar sau cu un amestec de solvenți care conține un solvent organic polar, în care sarea de *mono*-amoniu cu formula generală I este insolubilă sau slab solubilă, în timp ce sarea de *di*-amoniu cu formula generală V este ușor solubilă;

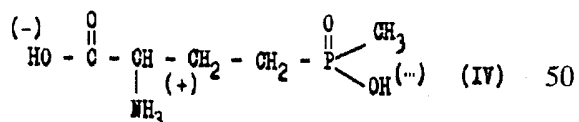
e) eliminarea la temperatura camerei în vid sau cu încălzire dintr-o sare de *di*-amoniu cu formula generală V sau dintr-o sare de *mono*-amoniu care este contaminată cu o astfel de sare de *di*-amoniu a cantității de amină ce conține ionul B^+ care este peste echivalentul molar;

f) reacționarea unei sării a acidului cu formula generală II, utilizând condițiile de reacție de la metoda a), cu un reactant care este capabil să formeze ionul B^+ și, eventual, izolarea sării cu formula generală I astfel formată, de preferință prin filtrare.

La realizarea procedeelor de mai sus este de preferat să se folosească ca materie primă acidă N-(fosfonometil)-glicina cu formula III:



sau acidul (3-amino-3-carboxipropil)-metan-fosfonic cu formula IV:



Solvenții adecvați pentru aceste procedee sunt alcoolii alifatici ce conțin 1...6 atomi de carbon și/sau polialcoolii și/sau alcoolii aromatici conținând 1...6 catene laterale alchil. Este de preferat să se prepare sarea de *mono*-izopropilamoniu sau de *mono*-amoniu a N-(fosfonometil)-glicinei în prezența etanolului și/sau a propanolului. Intervalele preferate de temperatură pentru procedeul c) sunt 0...150°C, de preferință 20...80°C.

Conform cu procedeul a) este esențial să se utilizeze solvenții adecvați care trebuie să fie aleși în conformitate cu această invenție. Așa cum s-a arătat mai sus, testele de solubilitate sunt cele ce trebuie să fie efectuate înainte de a face alegerea. Este esențial că trebuie să se utilizeze acei solvenți în care sarea cu formula generală I și acidul cu formula generală II sunt practic insolubile sau numai puțin solubile, în timp ce reactantul alcalin și sărurile de *di*-amoniu cu formula generală V sunt ușor solubile.

O presupunere asupra modului în care s-ar putea desfășura procesul este următoarea: reacția începe la suprafața particulelor acide suspendate în sistemul de solvenți. Deoarece acidul este bibazic și aminele sunt prezente în exces, pe suprafața acidului se formează săruri de *di*-amoniu care, întrucât sunt ușor solubile în solvent, părăsesc suprafața particulelor acide și se dizolvă, lăsând suprafața deschisă pentru a intra în reacție cu alte cantități de amină. De îndată ce amina sau alt reactant bazic s-a utilizat, acidul rămas dispersat și sarea de *di*-amoniu în soluție pot intra într-o reacție de transfer de ion, astfel că se formează sarea de *mono*-amoniu. Având în vedere că solubilitatea sării de *mono*-amoniu în amestecul de solvenți utilizat este foarte mică, sarea de *mono*-amoniu precipită continuu.

S-a constatat că solvenții organici polari sau amestecuri de asemenea solvenți organici polari sunt corespunzători pentru metoda a) a prezentei invenții.

Teoria de mai sus este susținută de schimbările care se pot observa, de exemplu, când reacționează N-(fosfonometil)-glicina cu izopropilamina, conform procedurii a) din această invenție.

Când se prepară o dispersie de N-(fosfonometil)-glicină în etanol absolut, se

obține un lichid de culoare albă puternică. La adăugarea ulterioară de izopropilenă, culoarea devine mai slabă și, la adăugarea întregii cantități de izopropilamină și, eventual, după încălzire, amestecul de reacție devine limpede, aproape transparent, urmând apoi precipitarea sării de *mono-amoniu* la răcire.

Odată ce se știe că procedeul de mai sus este corespunzător pentru prepararea sării de *mono-amoniu* care este substanțial lipsită de sare de *di-amoniu*, este posibilă și aplicarea altor metode.

Pentru cercetarea procedului, s-a preparat sarea de *di-amoniu*, utilizând cantități duble de izopropilamină și s-au făcut teste cu privire la acest produs și la solubilitatea sa (vezi tabelele 4 și 5). După aceea, s-au folosit acești produși pentru procedeele b) și e) conform invenției, ca materii prime.

Experiențele de mai sus arată, de asemenea, de ce nu a fost posibil să se obțină săruri pure de *mono-amoniu*, conform metodelor din brevetul european nr. 256608 și brevetul Spania nr. 530743. Ele au folosit solvenții în carea sarea de *di-izopropilamoniu* nu este ușor solubilă și au condus la contaminarea considerabilă a sării de *mono-amoniu* atât cu sare de *di-amoniu* cât și cu acid inițial.

Când se utilizează procedeul c), este avantajos să reacționeze acidul cu formula generală II cu sarea formată cu un acid carboxilic *mono-* sau bibazic cu valoarea pK de la 2,27 la 5,8. Acizii pot avea formula generală VI:



în care R^2 reprezintă hidrogen, grupe hidroxii, alchil cu 1...4 atomi de carbon, eventual substituie, aril, eventual substituit.

Astfel, când se prepară săruri de alchilamoniu, conform cu procedeul c), se poate lucra prin folosirea sării de alchilamoniu a acidului cu formula generală VI care este adăugată în reacție în formă solidă sau în soluție.

Temperatura preferată variază pentru reacțiile din procedeul c) de la 0 la 150°C, de preferință 20...80°C.

În procedeul c), conform invenției, se

utilizează sărurile de amine. Sărurile sunt, în general, mai ușor de manipulat decât aminele, care au puncte de fierbere cam scăzute. Acizii carboxilici preferabili sunt, de exemplu, acidul acrilic, acidul benzoic, acidul acetic, acidul formic, acidul propionic, acidul butiric, acidul valeric și alții.

Sărurile se pot prepara separat și sărurile izolate se pot adăuga la acizii cu formula generală II. Însă se poate lucra și prin prepararea sării în soluție și adăugarea sării fără izolarea ei din soluție, după ce se fac evaluările analitice corespunzătoare.

Procedeele, conform invenției, sunt simple, ele nu necesită aparatură specială și nu ridică probleme de mediu înconjurător când se formează noile săruri cristaline de *mono-amoniu*, conform invenției.

Prezenta invenție se referă și la compoziții erbicide sau de reglare a creșterii plantelor care conțin ca ingredient activ o cantitate eficientă de săruri cristaline, nehiproscopice de *mono-amoniu* cu formula generală I de mai sus

Deosebit de importante sunt acele compoziții erbicide sau de reglare a creșterii plantelor, conform invenției, care conțin ca ingredient activ o cantitate eficientă de sare cristalină, nehiproscopice de *mono-izopropilamoniu* a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic sau de sare de *mono-izopropilamoniu* a N-(fosfonometil)-glicinei cu tipul de cristale α și/sau β .

Compozițiile preferate, conform prezentei invenții, sunt compozițiile care conțin ca ingredient activ 0,1 până la 99,9% sărurile de mai sus împreună cu aditivi și compuși auxiliari care se folosesc în industria pesticidelor și/sau compuși care modifică favorabil proprietățile compoziției când ea se aplică în agricultură.

Ca aditivi și compuși auxiliari se pot folosi agenți activi de suprafață care reduc tensiunea superficială, ce pot fi cationici, anionici, neionici sau amfoterici. Alți aditivi sunt adjuvanți, substanțe care măresc sau micșorează adeziunea, inhibitori ai formării prafului sau spumei, promotori ai dizolvării, substanțe vehicul solide sau lichide, agenți dispersanți, coloranți, produse care măresc rezistența contra ploii sau coroziunii, activatori și alții.

Producții auxiliare preferabile sunt următoarele:

- alchilsulfatați, alchilfosfați solubili în apă;
- alchilbenzensulfonat;
- naftilsulfonați, alchilnaftilsulfonați;
- alcoolii grași, amine sau amine acide sulfatați;
- esteri de acid gras sulfatați sau sulfonați;
- uleiuri de plante sulfonate;
- alchilfenoli ca izooctilfenol sau nonilfenol;
- derivați de polioxietilenă și hexitalanhidride;
- derivați de poli(oxietilenă) și monoesteri de acizi grași cu catenă lungă;
- polioxietilen-alchileter,
- polioxietilen- alchilarileter;
- condensate de polioxietilen-alchilarileter cu formaldehidă;
- polioxietilen-alchilen-arileter;
- polioxialchilen -alchilesteri;
- esteri de polioxi-alchilen-sorbitol, sorbitan și glicerină;
- copolimeri bloc polioxi-alchilenă;
- polioxi-alchilen -alil-sulfonamide;
- polioxi-alchilen-alchilglicerin-esteri;
- esteri de polioxi-alchilen-colofoiniu;
- copolimeri bloc polioxi-propilenă;
- eteri polioxietilen- oleil;
- polioxialchilen-alchilfenoli și amestecuri ale acestora;
- polioxialchilen-alchilamine, cum sunt amine etoxilate de grăsime animală, oleinamină extoxilată;
- amină de soia etoxilată, amină de cocos etoxilată, alchilamine sintetice etoxilate, amine propoxilate și amestecuri;
- polioxialchilen-alchil- și alchilariletersulfatați;
- polioxialchilenstiril-feniletersulfatați;
- condensate alchilnaftalin-formaldehidă;
- alchil-difeniletersulfonați;
- polioxialchilen-alchilfosfați;
- polioxialchilen-fenileterfosfați;
- polioxialchilfenolfosfați;
- policarboxilați, N-metil-lauride de acizi grași;

- aminooxizi, ca lauril-dimetilaminoxidul;

- săruri active de suprafață ale N-(fosfonometil)-glicinei, de exemplu sarea N,N-bis(hidroxietyl)-cocosaminei cu N-(fosfonometil)-glicina);

- alcoolii grași saturați;

- esteri de acizi organici ca esterul etilic al acidului lactic, dibutilftalatul, esterul izopropilic al acidului adipic;

- acizi grași, săruri de acizi grași, esteri de acizi grași;

- oleat de etil, stearat de etil, adipat de di-n-butil, ester hexilic al acidului lauric, dipropilenglicol-pelargonat;

- miristat de izopropil, palmitat de izopropil, stearat de izopropil, acid oleic, ester oleilic, dodecilesterul acidului oleic, poliglicerilesterul acidului lauric;

- esteri capril/de acid capric ai alcoolilor grași saturați;

- derivați glicerol-polivinilalcohol;

- fosfolipide, derivați de alchilpoliglicozidă;

- metil-,hidroxietyl-, hidroxietyl- și alți derivați de celuloză;

- derivați polivinil;

- ligninsulfonați, alchilnaftalinsulfonați polimeri;

- poli(metilen -bis(naftalinsulfonat); N-metil-N -laurati de acizi grași cu catenă lungă;

- săruri cuaternare de amoniu, alchil- și alchilarilamoniu halogenuri, de exemplu clorură de alchil cu 10...18 atomi de carbon-dimetil, de alchil-trimetil, de alchil-benzil-dimetilamoniu ca; clorura de cetil-trimetilamoniu ;

- agenți de umectare anionici, cationici, neionici sau amfoterici fluorofili;

- agenți activi de suprafață pe bază de copolimer silicic;

- derivați de tetraetoxisilan.

Compozițiile pot conține, de preferință, compuși speciali, anorganici sau organici cu conținut de azot ca aditivi, cum sunt ureea, derivații de uree sau săruri anorganice ca clorură, sulfat, fosfat, borat de calciu, sodiu, amoniu și altele. Ele mai pot conține hidrocarburi parafinice, fracții de

uleiuri minerale, uleiuri naturale de plante, solvenți organici.

Compușii suport inert ca pământul diatomitic, caolina, attapulgitul, pământul decolorant, montmorillonitul, bentonita, acizii silicici sintetici, tiosulfatii și alții sunt adjuvanți când se folosesc compozițiile.

Fiind produse solide, compozițiile pot lua doferite forme în funcție de cerințele utilizării, cum sunt peleți, pulberi, tablete, granule, folosind aparatura adecvată.

Pe lângă cele de mai sus, compozițiile conform invenției mai pot conține și alți compuși care au activitate pesticidă sau altă activitate biologică ei înșiși. Aceștia pot fi insecticide, fungicide, erbicide, agenți de reglare a creșterii plantelor sau îngrășăminte chimice, microelemente etc.

Compușii de acest tip care intră în combinație sunt de preferință următorii:

- 2,4-D = acid 2,4-diclorfenoxi-acetic;
- endotal = acid 7-oxobiciclo [2,2,1/ hepten-2,3-dicarboxilic;
- 2,4,5-T = acid 2,4,5-triclor-fenoxi-acetic;
- MCPA = acid 4-clor-o-toliloxiacetic;
- MCPB = acid 4-(4-clor-o-toliloxi)-acetic;
- glufosinat = (3-amino-3-carboxi-propil)-metilfosfinat de amoniu;
- bialafos = dl-homoalanin-4-il-metilfosfinat;
- ethephon = acid 2-cloretanfosfinic;
- mekoprop = acid 2-(2-metil-4-clor-fenoxi)-propionic;
- pikloram = acid 4-amino-3,5,6-triclorpicolic;
- benzak = acid 2,3,6-triclorbenzoic;
- dalapon = acid 2,2-diclorpropionic;
- dikamba = acid 3,6-diclor-o-anisic;
- dichlorprop = acid 2-(2,4-diclor-fenoxi)-propionic;
- sceptor = acid 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-chinolinicarboxilic;
- pursuit = acid 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridincarboxilic;
- atrazin = 2-clor-4-(etilamino)-6-(izopropilamino)-s-triazină;

- simazin = 2-clor-4,6-bis(etilamino)-s-triazină;
 - diuran = 3-(3,4-diclorfenil)-1,2-dimetiluree;
 - linuron = 3-(3,4-diclorfenil) -1-metoxi -1-metiluree;
 - NES = acid 1-naftilacetic;
 - orest = acid 2-[3-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-ureido-sulfonil]-benzoic;
 - glean = 1-[(2-clorfenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin -2-il)-uree];
 - allin = 2-[(4-metoxi-4-metil-1,3,5-triazin -2-il)-aminocarbonil]-aminosulfonil-benzoat de metil;
 - klasszik = 2-[(4-clor-6-metoxipirimidin-2-il)-amino]-carbonil-aminosulfonil-benzoat de etil;
 - fomesafen = 5[2-clor-4-(trifluormetil)-fenoxi]-n-metilsulfonil-2-nitrobenzamidă;
 - oxyfluorfen = [2-clor-1-(3-etoxi-4-nitrofenoxi)-4-(trifluormetil)]-benzen;feroe=2,4-(6-clor-2-benzoxazolil)-oxifenoxi-propanoat de fenoxaprop- etil (+)etil;
 - alcahlor = 2-clor-2',6',-dietil-N(metoximetil) -acetanilidă;
 - propachlor = N-izopropil-2-clor-acetanilidă;
 - butachlor = N- (butoximetil) -2,6-dietil-2-cloracetanilidă;
 - metachlor = 2-clor-2-etil-6-metil-N-(1-metil-2-metoxietil)-acetanilidă etc.
- În prezenta invenție se descriu și procedee pentru prepararea compozițiilor sau de reglare a creșterii plantelor. Aceste procedee se bazează pe metode cunoscute pentru formularea pesticidelor din 0,1 până la 99,9% ingredient activ conform invenției, împreună cu compuși auxiliari folosiți în compozițiile pesticide și/sau cu compuși care modifică favorabil proprietățile ingredientelor active când sunt folosiți incluzând compuși care au proprietăți biologice sau sunt cunoscuți ca ingrediente active pentru pesticide ei înșiși.
- Alte obiecte ale acestei invenții sunt compozițiile erbicide sau de reglare a creșterii plantelor care constau dintr-o pungă, care este solidă în stare uscată, care este făcută dintr-un polimer solubil în apă și conține compozițiile,

conform prezentei invenții.

Produsele preferate de acet tip sunt cele care conțin sarea de *mono*-izopropilamoniu sau sarea de *mono*-amoniu a N-(fosfonometil)-glicinei sau sarea de *mono*-izopropilamoniu sau de *mono*-amoniu a glufosinatului.

Pungile utilizate, conform invenției, au mărimi astfel ca să poată conține 0,1...10 kg, de preferință 0,5...5 kg, compoziții conform invenției. Ele pot fi, de preferință, complet umplute cu compoziția realizată conform invenției. Totuși, se poate lăsa puțin loc pentru a ușura adăugarea anumitor substanțe înainte de folosire.

Pungile sunt solide și flexibile la temperatura și umiditatea mediului ambiant. Grosimea pereților este de 20...100 μ , de preferință de 30...60 μ și ele sunt sudate cel puțin pe o parte.

Pungile solubile în apă, folosite conform prezentei invenții, ca mai sus, sunt în sine cunoscute. Polimerul solubil în apă utilizat poate fi după cum urmează:

- polimeri de alcool polivinilic, în special polimeri de alcool polivinilic plastificați cu alcooli polivalenți;
- metilceluloză;
- copolimeri de etilenoxid;
- polimeri ai vinilpirolidonei sau acetatului de vinil;
- gelatină, carboximetilceluloză, dextroză, hidroxietilceluloză;
- metilceluloză combinată cu alcooli polivalenți, cum sunt etilenglicolul, propilenglicolul, glicerina, sorbitolul și alții.

S-ar putea să fie necesară protejarea pungilor, prin introducerea lor în containere mai mari sau în ambalaje colective. Acestea pot fi din materiale ieftine ca materiale plastice, carton sau aluminiu. Ele nu influențează siguranța compușilor față de mediul înconjurător pentru că nu intră în contact cu pesticidul din puna de polimer, conform invenției, în mod direct.

Pungile de polimer, conform prezentei invenții, pot conține sarea de *mono*-amoniu cu formula generală I, singură sau sub formă de compoziții, așa cum s-a detaliat mai sus. Ele mai pot conține compuși auxiliari, cum sunt coloizii de protecție, compuși care măresc

densitatea, compuși tixotropici, stabilizatori etc. Când se folosesc pungile, conform invenției, acestea se scufundă în cantitatea necesară de apă cu agitare intensă. Materialul polimer dispare în aproximativ 2 min, compoziția erbicidă se dizolvă sau se dispersează în apă și lichidul astfel obținut se poate folosi în câmp la nevoie.

Prezenta invenție descrie și o metodă de a ucide plantele nedorite sau de a influența creșterea plantelor prin tratarea acestor plante în câmp, cu o cantitate eficientă de compoziție erbicidă sau de reglare a creșterii plantelor, conform prezentei invenții, prin dispersarea compoziției pe plante sub formă de soluții sau dispersii sau suspensii apoase, sau în solvent apă/solvent organic.

În general, în formulele conform descrierii acestei invenții, simbolul A apare, de asemenea ca A⁺ și specialiștii în domeniu înțeleg că în aceste cazuri amina formează o sare de amoniu și A este în formă ionizată.

Sărurile cu formula I, așa cum sunt simbolizate în prezenta invenție, reprezintă așa numiții "amfioni", ioni amfoteri, formând săruri interne. Mai pot exista încă și alte formule care să descrie substanțele nehigroscopice, conform cu prezenta invenție, fără a afecta sau limita în vreun fel obiectul invenției.

Invenția de față prezintă avantajul obținerii unor săruri solide, nehigroscopice de *mono*-amoniu, permițând astfel transportarea, comercializarea și utilizarea lor sub formă solidă, sau prin dizolvarea chiar înainte de utilizare. Astfel, transportul și depozitarea se fac la prețuri rezonabile și ușor accesibil.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției, care nu au caracter limitativ, în legătură și cu fig. 1...6, care reprezintă:

- fig.1, spectrul difracției în radiații X al sării *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip α ; intensitate în raport cu unghiul;

- fig.2, spectrul difracției în radiații X al sării *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip β ; intensitate în raport cu unghiul;

- fig.3, examinarea DSC a sării *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu

cristale de tip α ; curgerea la cald W/g în raport cu temperatura $^{\circ}\text{C}$;

- fig.4, examinarea DSC a sării *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip β ; curgerea la cald W/g în raport cu temperatura $^{\circ}\text{C}$;

- fig.5, examinarea DSC a sării *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip α și β ; curgerea la cald W/g în raport cu temperatura $^{\circ}\text{C}$;

- fig. 6, spectrul PT-IR al sării *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip α ; absorbanta în cu numerele de undă.

Exemplul I.1. Se supun reacției 50 g (0,3 mol) N-(fosfonometil)-glicină cu 17,5 g (0,3 mol) izopropilamină în 200 ml etanol 96%, la temperatura camerei. Amestecul se refluxează timp de 30 min, se filtrează, se concentrează prin evaporare și cristalizează. Se obțin 69 g (0,3 mol) sare cristalină, uscată *mono*-izopropilamoniu de N-(fosfonometil)-glicină. Produsul nu este higroscopic, ușor solubil în apă; se topește la 161...163 $^{\circ}\text{C}$. El conține 73,9% N-(fosfonometil)-glicină. Randamentul este 99,95%. Benzile de absorbție caracteristice (spectroscopie FT-IR, cm^{-1}) de 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513,

475 și valorile caracteristice ale planurilor rețelei cristalului măsurate prin difracție în raze X sunt: 11,0, 9,06, 5,94, 5,54, 4,13, 3,71 (cristale tip α).

Exemplul I.2. Se supun reacției 100 g (0,59 mol) N-(fosfonometil)-glicină cu 35 g (0,59 mol) izopropilamină în 400 ml etanol absolut, la temperatura camerei. Suspensia se încălzește la 49 $^{\circ}\text{C}$ și apoi se refluxează timp de jumătate de oră, prin încălzire la 78 $^{\circ}\text{C}$. Prin răcire la temperatura camerei, filtrare și uscare se obțin 129,0 g (0,57 mol) sare cristalină *mono*-izopropilamoniu de N-(fosfonometil)-glicină. Produsul nu este higroscopic și ușor solubil în apă; punct de topire 161...162 $^{\circ}\text{C}$. El conține 74% N-(fosfonometil)-glicină; randament 99,86%. Benzile de absorbție caracteristice (spectroscopie FT-IR, cm^{-1}) sunt 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513, 475, valorile caracteristice ale planurilor rețelei cristalului măsurate cu difracție în raze X sunt: 11,0, 9,06, 5,94, 4,13, 3,71 (cristale tip α).

Lucrând ca în exemplul I.2. s-au obținut următoarele rezultate pentru exemplele I.3, I.4, I.5 și I.6 date în tabelul de mai jos.

Exemplul	Amină	Solvent	PMG*sare g/punct topire, $^{\circ}\text{C}$	Randament, %	Conținut PBG %
I.3.	izopropil	<i>n</i> -propanol	130,7 g 159-160	99,9	74
I.4.	izopropil	<i>n</i> -butanol	129,33 g 159-160	99,91	74
I.5.	izopropil	alcool <i>n</i> -amilic	123,7 g 158-159	98,7	73,2
I.6.	izopropil	dimetilformamidă	115,1 g 148-153	98	73,0

* PMG = N-(fosfonometil)-glicină

Exemplul I.7. Se supun reacției 200 g (1,18 moli) N -fosfonometil)-glicină și 140 g (2,37 moli) izopropilamină în 600 ml etanol și amestecul de reacție care se încălzește până la 58°C, prin căldura de reacție este mai departe refluxat timp de jumătate de oră. Prin răcire, evaporare și filtrare se obțin 335,8 g (1,17 moli) sare *di(-mono-izopropilamino)* a N-(fosfonometil)-glicinei sub formă de cristale de culoare deschisă. Produsul este ușor solubil în apă, cu punct de topire 145...150°C; conținut de N- (fosfonometil)-glicină 57,5%.

Se supun reacției 170 g (0,59 moli) sare *di(-monoizopropilamină)* a N-(fosfonometil)-glicinei cu 100 g (0,5 moli) N-fosfonometil)-glicină în 400 ml etanol, se refluxează jumătate de oră și suspensia cu aspect lăptos se filtrează odată cu răcirea la temperatura camerei. Produsul obținut este uscat pentru a da 269,2 g (1,18 moli) sare *mono-izopropilamoniu* a N-(fosfonometil)-glicinei, care se topește la 158...160°C. Produsul este nehigroscopic și conține 74% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.8. Se adaugă 100 kg N-(fosfonometil)-glicină la 400 l etanol într-o autoclavă cu capacitatea de 1 m³. Sub atmosferă de azot, se adaugă 35 kg izopropilamină, la 20°C, în timp ce amestecul se agită constant. Amestecul se încălzește până la 45°C și după aceea se încălzește până la punctul său de fierbere și se refluxează timp de o oră. Se răcește la 20°C și sarea *mono-izopropilamoniu* a N-(fosfonometil)-glicinei se centrifughează, sarea se spală cu 30 l etanol și se usucă după centrifugare repetată. Spălările se unesc cu stratul mamă.

Se obțin 130,1 kg *n*-(fosfonometil)-glicină sare *mono-izopropilamoniu*. Ea conține 74% N -(fosfonometil)-glicină. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, cu punct de topire 153...156°C.

Exemplul I.9. Se supun reacției 181 g (1 mol) acid (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic cu 59 g (1,0 mol) izopropilamină, la temperatura camerei, în 300 ml metanol. Amestecul se refluxează la 65°C, timp de 30 min, se răcește, se filtrează și cristalele se usucă pentru a da 232 g de sare *mono-izopropilamoniu* a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, care este

nehigroscopică, ușor solubilă în apă, se topește la 203...203,5°C, conține 75% acid (3-amino-3-carboxipropil)- metanofosfinic; randament 97%.

Exemplul I.10. Se supun reacției 181 g (1 mol) acid (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic cu 59% (1,0 mol) izopropilamino, la temperatura camerei, în 800 ml etanol. Amestecul se refluxează timp de 30 min, se răcește, se filtrează și cristalele se usucă pentru a da 232 g sare *mono-izopropilamoniu* a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, care este nehigroscopică, ușor solubilă în apă, se topește la 199...203°C, conține 74% acid (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic; randament 98%.

Exemplul I.11. Se supun reacției 181 g (1 mol) acid (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, la temperatura camerei, cu 17 g (1 mol) amoniac (dizolvat, în prealabil, la 0°C în metanol). Amestecul se încălzește spontan la 35°C și după aceea este refluxat la 65°C, timp de 30 min, răcit, filtrat și cristalele sunt uscate pentru a da 193 g sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, care este nehigroscopică, ușor solubilă în apă, se topește la 207...209°C, conține 90% acid (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic; randament 97,5%.

Exemplul I.12. Se supun reacției 169,1 g (1 mol) N-(fosfonometil)-glicină 100% cu 59,11 g (1 mol) izopropilamina pură 100% în 700 ml etanol absolut, la temperatura camerei. Suspensia se refluxează timp de 30 min, se răcește la temperatura camerei și se filtrează. Se obțin 216,78 g (0,95 mol) sare de *mono-izopropilamoniu* a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este cristalin, nehigroscopic, ușor în apă, se topește la 161...163°C. Benzile de absorbție caracteristice (spectroscopie FT-IR, cm⁻¹) sunt 1606, 1600, 1553, 1545, 1075, 513, 475, iar valorile caracteristice ale planurilor rețelei cristaline măsurate prin difracție în raza X sunt: 11,0, 9,06, 5,94, 5,54, 4,13, 3,71; cristalele sunt de tip α; fig. 1,3 și 6.

Exemplul I.13. Reactanții, ca în exemplul I.12, reacționează în 70 ml apă distilată, în timp ce izopropilamina se adaugă încet. Soluția obținută se încălzește o oră, la 100°C, se răcește la temperatura camerei,

cristalele se filtrează și se usucă. Se obțin 228,20 g (1 mol) sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, se topește la 147...153°C; cristale de tip β , vezi fig. 2 și 4.

Exemplul I.14. Produsul, obținut conform exemplului I.12, se refluxează timp de 2 x 0,5 h, în 700 ml etanol absolut cu încălzire, se răcește la temperatura camerei, se filtrează și se usucă. Se obțin 220 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, se topește la 148...154°C; cristale de tip β .

Exemplul I.15. Se agită 16,9 g (0,1 mol) N-(fosfonometil)-glicină în 40 ml etanol lipsit de apă și se adaugă 11,9 g (0,1 mol) acetat de izopropilamină, apoi se încălzește la 80°C, timp de 30 min. După răcirea la temperatura camerei, cristalele se filtrează, se spală cu etanol și se usucă. Sarea cristalină de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei este nehigroscopică, ușor solubilă în apă, se topește în intervalul 154...157°C (cristale de tip β); randament 96,6%. Ea conține 73,8% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.16. Se repetă procedeul din exemplul I.4. cu diferența că se folosesc 14,87 g (0,125 mol) acetat de izopropilamină. Se obțin 21,6 g sare cristalină de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, se topește în intervalul 153...157°C (tip β); randament 95%. Ea conține 74,1% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.17. Se agită 16,9 g N-(fosfonometil)-glicină în 20 ml apă și se adaugă 11,9 g acetat de izopropilamină. Soluția devine limpede după un timp și este apoi turnată pe o sticlă de ceas. După evaporarea apei la temperatura camerei, prin ședere, se obțin 22,8 g sare cristalină de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, se topește în intervalul 148...156°C (tip β). El conține 74,1% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.18. Se agită 16,9 g N-(fosfonometil)-glicină în 30 ml metanol și se

adaugă 9,1 g formiat de dimetilamină. După prelucrarea ca în exemplul de mai sus, se obțin 21,32 g sare cristalină de *mono*-(dimetilamoniu) a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, se topește în intervalul 118...124°C. El conține 78,3% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.19. Se agită 16,9 g N-(fosfonometil)-glicină în 30 ml izopropanol, ca în exemplul I.18, cu 11,9 g propionat de etilamină. Se obțin 19,9 g sare cristalină de *mono*-etilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Produsul este nehigroscopic, ușor solubil în apă, se topește în intervalul 131...137°C; randament 93,1%. El conține 77,9% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.20. Se supun reacției 360 g (2,13 moli) N-(fosfonometil)-glicină, la temperatura camerei cu 126 g (2,13 moli) izopropilamină în 100 ml apă. Menținând amestecul obținut sub 100°C, timp de o oră, acesta este apoi răcit la temperatura camerei și după ce stă 2 h, precipitatul se separă prin filtrare. Produsul este higroscopic. El se extrage de două ori prin tratare cu 200 ml etanol absolut de fiecare dată, se filtrează și se usucă. Se obțin 476,0 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Topirea are loc pe intervalul 150...154°C, este ușor solubil în apă, nehigroscopic; randament 98%. Conține 74% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.21. Reacția se efectuează la fel ca în exemplul I.20, cu diferența că apa este eliminată prin evaporare și solidul rămas, sarea higroscopică, este tratat așa cum s-a indicat mai sus. Se obțin 485,6 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Intervalul de topire este de 150...155°C, sarea este ușor solubilă în apă, nehigroscopică; randament 99,9%. Conține 73,8% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.22. Reacția se efectuează la fel ca în exemplul I.20, cu diferența că soluția apoasă obținută este uscată, prin evaporare, și solidul rămas, sarea higroscopică, se tratează așa cum s-a arătat mai sus. Sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei obținută are un interval de topire de 148...152°C, este ușor solubilă în apă, nehigroscopică; randament 99%. Ea conține 73,9% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.23. Se supun reacției 360 g (2,13 moli) N-(fosfonometil)-glicină cu 252 g izopropilamină (4,3 moli) la temperatura camerei în 100 ml apă. Se adaugă 360 g N-(fosfonometil)-glicină și amestecul de reacție se încălzește sub 100°C, timp de 1 h. Se răcește și precipitatul se filtrează. Produsul higroscopic este extras de două ori cu câte 200 ml etanol absolut, se filtrează și se usucă. Se obțin 962 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Se topește în intervalul 154...157°C, este ușor solubilă în apă, nehigroscopică; randament 99%. Conține 74% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.24. Se supune reacției 360 g N-(fosfonometil)-glicină cu 126 g izopropilamină, la temperatura camerei, în 100 ml apă. După precipitarea produsului, prin adăugare de 500 ml etanol absolut, precipitatul se usucă și se mărunțește pentru a da 480 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei. Ea se topește în intervalul 148...152°C, este ușor solubilă în apă, nehigroscopică; randament 99%. Conține 73,9% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.25. După efectuarea reacției ca în exemplul I.24 și încălzirea amestecului de reacție apos la 100°C, timp de 1 h, se obține un amestec uleios care se usucă într-un exicator ce conține pentaoxid de fosfor sau clorură de calciu la temperatura camerei, timp de 24 h. După aceea, se extrage cu etanol 96%, se filtrează și se usucă pentru a da 242,5 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, cu interval de topire 154... 157°C, ușor solubilă în apă, nehigroscopică; randament 99%. Conține 74% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul I.26. Reacția se efectuează așa cum s-a descris în exemplul I.25. La amestecul de reacție uleios obținut se adaugă 2 g sare de diizopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, care face să precipite sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, după agitare, timp de 10 min. Sarea albă se filtrează, se extrage cu etanol 96% la temperatura camerei, se filtrează și se usucă. Se obțin 480 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei care se topește în intervalul 147...152°C, este ușor solubilă în apă, nehigroscopică;

randament 99%. Conține 73,6% N (fosfonometil)-glicină.

În continuare, se dau exemple de preparare a compozițiilor conform invenției.

Exemplul II.1. Un amestec de 0,5 g nonilfenol etoxilat și 2,84 g alchilamină etoxilată ca material auxiliar, se dizolvă în 40 ml etanol, la temperatura camerei. Soluția este omogenizată, după adăugarea sării de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, preparată conform exemplului I.2, și etanolul este evaporat. Se obțin 63,3 g produs, care conține 69,6% în greutate N-(fosfonometil)-glicină și este nehigroscopic, ușor solubil în apă.

Exemplul II.2. Se prepară o suspensie groasă în 30 ml etanol, din materiale auxiliare reprezentate de 1,1 g nonilfenol etoxilat, 6,39 g alchilamină etoxilată, 12,69 g amină grasă etoxilată și 9,28 g eter de alcool gras și poliglicol, se adaugă 60 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, preparată conform exemplului I.3, și nămolul este omogenizat, după adăugarea a 4,4 g uree. Prin evaporarea etanolului se obțin 93 g produs, care conține 47,7% N-(fosfonometil)-glicină, nehigroscopic și ușor solubil în apă.

Exemplul II.3. Se prepară un nămol în 30 ml metanol din materialele auxiliare reprezentate de 1,53 g nonilfenol etoxilat, 3,89 g alchilamină etoxilată, 7,92 g amină grasă etoxilată și 5,97 g izotridecanol-poliglicoleter; se adaugă 60 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, preparată conform exemplului I.1. și nămolul este omogenizat după adăugarea unui amestec format din 2,78 g clorură de potasiu, 0,03 g acid 1-naftilacetic și 0,08 g acid boric. Prin evaporarea alcoolului se obțin 82 g produs, care conține 53,8% N-(fosfonometil)-glicină, nehigroscopic, ușor solubil în apă.

Exemplul II.4. 85 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, preparată conform cu exemplul I.2, se omogenizează cu o soluție de 40 g material auxiliar Hyspray în 60 ml etanol. Prin evaporarea alcoolului se obțin 125 g produs care este nehigroscopic, ușor solubil în apă și conține 50,4 g N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul II.5. Folosind metoda din

exemplul I.11, cu diferența că se adaugă 10 g lauropal-x ca produs auxiliar la nămolul în surplus, se obține un produs similar cu cel din exemplul 11 cu același randament.

Exemplul II.6. Folosind metoda din exemplul I.12 cu diferența că se mai adaugă și 50 g carbonat acid de amoniu la nămol și 50 g Hyspray ce se folosesc în loc de 30 g, se obțin 195 g produs care este nehigroscopic, ușor solubil în apă și conține 32,3% N- (fosfonometil)-glicină.

Exemplul II.7. Folosind metoda din exemplul II.4, cu diferența că se folosesc 80 g Hyspray și 10 g lauropal-x în 100 ml etanol cu 85 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N- (fosfonometil)-glicinei, preparată conform exemplului I.2, și că se adaugă la nămol 70 carbonat acid de amoniu și 50 g sulfat de amoniu, se obțin 295 g produs care este nehigroscopic, ușor solubil în apă, conține 21,3% N-(fosfonometil)-glicină.

Exemplul II.8. Se folosește metoda din exemplul II.7, cu diferența că, cantitatea de produs auxiliar Hyspray este de 50 g și se utilizează 100 ml etanol, 50 g carbonat acid de amoniu și 500 g sulfat de amoniu. Se obțin 695 g produs care este nehigroscopic, ușor solubil în apă și conține 9% N- (fosfonometil)-glicină.

Exemplul II.9. Se dizolvă 0,2 g nonilfenol etoxilat și 1,2 g alchilamină etoxilată, ca materiale auxiliare, în 10 ml etanol, la temperatura camerei. Soluția este omogenizată cu 24 g (0,1 mol) sare de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, etanolul apoi se evaporă. Se obțin 25,3 g produs nehigroscopic, care este ușor solubil în apă și conține 71% sare de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic.

Exemplul II.10. Se amestecă 0,2 g

nonilfenol etoxilat și 7,3 g acid gras etoxilat, ca materiale auxiliare, cu 5 ml etanol, pentru a da o suspensie groasă care se omogenizează cu 24 g (0,1 mol) sare de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic (preparată conform cu exemplul 17) și etanolul se evaporă. Se obțin 31,4 g produs nehigroscopic, care este ușor solubil în apă și conține 57,6% sare de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic.

Exemplul II.11. Se amestecă 0,2 g nonilfenol etoxilat și 1,2 g alchilamină etoxilată cu 8 ml etanol, pentru a forma o suspensie groasă care se omogenizează cu 19,8 g (0,1 mol) sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic (preparată conform cu exemplul II.8), și alcoolul se evaporă. Se obțin 21,1 g produs nehigroscopic, care este ușor solubil în apă și conține 85% sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic.

Exemplul II.12. Se amestecă 0,2 g nonilfenol etoxilat, 1,2 g alchilamină etoxilată și 6 g amina grasă etoxilată cu 8 ml etanol, pentru a da o suspensie groasă care este omogenizată cu 20 g (0,1 mol) sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic (preparată conform exemplului I.11). Lucrând la fel ca mai sus, se obțin 26,1 g produs similar cu cel de mai sus, care conține 65% acid (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, care în cele ce urmează va fi prescurtat "acmpa".

Folosind procedeele de mai sus se prepară compozițiile care urmează.

Dacă se dorește, produsele solide solubile în apă și cele umectabile sau dispersabile în apă pot fi supuse la o mărunțire fină într-o moară sau un alt aparat de mărunțire corespunzător.

Exemplul nr.	Sarea de acmpa	Conținut acmpa, %	Produși auxiliari, %			
			Nonil-lofenol	Amină grasă etoxilată	Sulfat de amoniu	Alcool gras polialcoxilat
II.13	izopropil	98	2			
II.14	izopropil	84	1	15		
II.15	amoniu	98	2			
II.16	amoniu	80	2	18		
II.17	izopropil	84	1	10	5	
II.18	amoniu					1

Exemplul II.19. Folosind modul de lucru din exemplele de mai sus se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 33% sare de izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 65% sare de izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 1% nonilfenol etoxilat și 1% alcool gras polialcoxilat.

Exemplul II.20. Utilizând modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 33% sare de amoniu a acidului (3-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 65% sare de amoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 1% nonilfenol etoxilat și 1% alcool gras polialcoxilat.

Exemplul II.21. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 26% sare de izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 53% sare de izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 1% nonilfenol etoxilat și 20% sulfat de amoniu.

Exemplul II.22. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 26% sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 53% sare de amoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 1% nonilfenol etoxilat și 20% sulfat de amoniu.

Exemplul II.23. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 55% sare de izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 18% amină grasă etoxilată și 27% imazapril-izopropilamină.

Exemplul II.24. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 55% sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 18% alchilfenol etoxilat, 27% imazapril-amoniu.

Exemplul II.25. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 54% sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 19% amină grasă etoxilată și 27% imazapril-amoniu.

Exemplul II.26. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 32% sare de izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 4% alchilamină etoxilată, 63% sare de izopropilamoniu a 2,4-D și 1% nonilfenol etoxilat.

Exemplul II.27. Folosind modul de lucru din exemplele anterioare se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 30% sare de izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 20% alcool gras

polialcoxilat, 30% triazină, 5% dioxid de siliciu și 15% sulfat de amoniu.

Exemplul II.28. Folosind modul de lucru prezentat anterior, se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 30% sare de izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 15% alcool gras polialcoxilat, 30% triazină, 25% sulfat de amoniu.

Exemplul II.29. Folosind modul de lucru prezentat anterior, se prepară o compoziție din următoarele ingrediente: 68% sare de amoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, 14% oxifluorfen, 1% nonilfenol etoxilat, 7% acid gras polioxietilat, 5% sulfat de amoniu și 5% dioxid de siliciu.

Exemplul II.30. Se introduce 1kg compoziție, preparată conform exemplelor de mai sus, într-o pungă având mărimea corespunzătoare pentru această cantitate. Punga este făcută din alcool polivinilic care este plastifiat cu un alcool polivalent. Punga are formă pătrată și este închisă pe trei din laturile sale. Proprietățile pulberilor, conform exemplelor de mai sus, sunt de așa natură încât este ușor să se introducă acestea în pungi. Pungile sunt după aceea închise prin sudare.

Când se folosesc pungile menționate mai sus, după depozitare și transferarea lor la locul de folosire, ele sunt introduse în cantitatea necesară de apă, sub agitare intensă. Polimerul dispare în 2 min, iar compoziția erbicidă se dizolvă complet sau se dispersează în apă, dând o compoziție care se poate folosi direct pe câmp.

În exemplele ce urmează sunt enumerate diferite compoziții solide solubile în apă sau umectabile cu apă. Sarea de *mono*-izopropilamoniu nehidroscopice (în calitate de ingredient activ) a N-(fosfonometil)-glicinei este peste tot prescurtată "sare solidă *mono*-ipa-glifosfat".

Exemplul II.31. Se prepară ca mai sus o compoziție din următorii componenți: 98% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat și 2% nonilfenol etoxilat.

Exemplul II.32. Se prepară ca mai sus o compoziție din următorii componenți: 95% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 1% nonilfenol

etoxilat și 4% alchilamină etoxilată.

Exemplul II.33. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 80% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 2% nonilfenol etoxilat, 18% amină grasă etoxilată.

Exemplul II.34. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 77% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 1% nonilfenol etoxilat, 7% alchilamină etoxilată, 10% amină grasă etoxilată și 5% uree.

Exemplul II.35. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 60% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 1% nonilfenol etoxilat, 7% alchilamină etoxilată, 10% amină grasă etoxilată, 2% alcool gras polialcoxilat și 20% sulfat de amoniu.

Exemplul II.36. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 70% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 1% nonil etoxilat, 4% alchilamină etoxilată, 20% sulfat de amoniu și 5% dioxid de sodiu.

Exemplul II.37. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 68% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 2,00% nonilfenol etoxilat, 4,50% alchilamină etoxilată, 9,60% amină grasă etoxilată, 7,30% alcool izotrideclic-poliglicoleter, 3,45% KCl, 0,05% acid 1-naftilacetic, 0,10% acid boric și 5% dioxid de siliciu.

Exemplul II.38. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 50% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 32% sare de izopropilamoniu a 2,4-D, 1% nonilfenol etoxilat, 4% alchilamină etoxilată, 8% sulfat de amoniu și 5% dioxid de siliciu.

Exemplul II.39. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 40% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 7% sare *mono*-ipa-glufosinat, 2% nonilfenol etoxilat, 3% ligninsulfonat de sodiu, 33% sulfat de amoniu, 5% dioxid de siliciu și 10% caolină.

Exemplul II.40. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 40% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 7% dimethipine, 2% nonilfenol etoxilat, 3% ligninsulfonat de sodiu, 33% sulfat de amoniu, 5% dioxid de siliciu și 10% caolină.

Exemplul II.41. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 50% sare solidă *mono*-ipa-glifosfat, 4% oxifluorfen,

2% nonilfenol etoxilat, 3% ligninsulfonat de sodiu, 5% dioxid de siliciu, 16% sulfat de amoniu și 20% caolină.

Exemplul II.42. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 40% sare solidă *mono*-ipa-glifosat, 1% nonilfenol etoxilat, 4% alchilamină etoxilată, 15% amină grasă etoxilată, 30% sulfat de amoniu și 10% caolină.

Exemplul II.43. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 80% sare solidă *mono*-ipa-glifosat, 19% ATPLUS 411, 1% alcool gras polialcoxilat.

Exemplul II.44. Se prepară o compoziție din următoarele ingrediente, lucrând ca mai sus: 40% sare solidă *mono*-ipa-glifosat, 20% sare de amoniu a glufosinatului, 1% nonilfenol etoxilat, 4% alchilamină etoxilată și 35% sulfat de amoniu.

Exemplul II.45. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 0,05% sare solidă *mono*-ipa-glifosat, 80,00% sulfat de amoniu, 1,00% nonilfenol etoxilat și 18,95% amină grasă etoxilată.

Exemplul II.46. Se prepară ca mai sus o compoziție din următoarele ingrediente: 99% sare solidă *mono*-ipa-glifosat, 1% nonilfenol etoxilat.

Exemplul II.47. Se prepară ca mai sus o compoziție din 1% sare solidă *mono*-ipa-glifosat și 99% Dissovet S.

Exemplul II.48. Se prepară ca mai sus o compoziție din: 1% sare solidă *mono*-ipa-glifosat, 70% sulfat de amoniu, 28% azotat de amoniu și 1% alcool gras polialcoxilat.

Exemplul II.49. Se prepară ca mai sus o compoziție din: 99,9% sare solidă *mono*-ipa-glifosat și 0,1% alcool gras polialcoxilat.

Exemplul II.50. Se macină 68 g sare *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 3 g acid 3,6-diclor-2-piridin-2-carbonic, 10 g ligninsulfonat de potasiu, 1 g oleil-metilaurat de sodiu, 4 g nonilfenol

polietoxilat, 4 g polietilen-alchilamină și 10 g dioxid de siliciu sintetic, până la mărimea de 7...15 γ . Se obține o pulbere umectabilă care conține 50% N-(fosfonometil)-glicină și 17,5% metribezină, care se poate utiliza în mod cunoscut.

Exemplul II.51. Se macină 68 g sare de monoizopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 10 g 2,3-dihidro-5,6-dimetil-1,4-litiu, 1,1,4,4-tetraoxid, 3 g nonilfenol polietoxilat, 7 g amină de acid gras polietoxilat, 7 g ligninsulfonat de potasiu și 5 g dioxid de siliciu sintetic până la mărimea dorită, pentru a da un produs nehigroscopic utilizabil în agricultură.

Exemplul II.52. Se macină 68 g sare de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei, 8,75 g 4-amino-3-metilmercapto-6-terf-butil-1,2,4-triazină, 5 g ligninsulfonat de potasiu, 5 g nonilfenol polietoxilat, 1 g oleil-metilaurat de sodiu și 12,25 g Aerosil, până la mărimea de 7...15 γ . Pulberea obținută este nehigroscopică, cu conținut de N-(fosfonometil)-glicină 50%. Se poate folosi pentru suspensii aplicabile în agricultură.

Se prezintă, în continuare, testele analitice.

III.1. Testele de curgere liberă. Când se fac formulările pentru utilizarea în pungi solubile în apă, conform acestei invenții, este necesar să se supună produsele la testul de curgere liberă pentru a clarifica dacă sunt sau nu adecvate în acest scop.

Într-o pâlnie, având deschiderea la primire de 2 cm, se introduc 10 g săruri nehigroscopice, conform invenției, și se determină perioada de timp necesară pentru ca produsul să se evacueze. Pentru ca pulberile cu curgere liberă sau cele care sunt considerate că au proprietăți de curgere bune, să fie corespunzătoare, aceasta trebuie să se facă în 10 s. În tabelul I, se dau câteva rezultate obținute la unele produse conform invenției.

Compoziția conform exemplului	Timp de curgere (secunde)
II.31	4,0
II.32	2,0
II.33	4,0
II.34	2,0
II.35	1,5
II.36	2,0
II.37	7,0
II.38	5,0
II.39	5,0
II.40	9,5
II.41	7,2
II.42	4,5
II.43	4,0
II.44	3,0
II.12	5,0
II.13	5,0

II.2. Testele de difracție în raze X. Următoarele probe ale diferitelor săruri de *mono*-izopropilamoniu ale N-(fosfonometil)-glicinei s-au supus examinării, fiind preparate, practic conform exemplurilor indicate.

Tabelul II

Compus conform exemplului	Solventul folosit	Tip de cristale găsite
I.12	etanol absolut	α
I.1	etanol 96%	α
I.13	apă	β
-	metanol/dietileter proaspăt preparat	β

Metoda: testele s-au efectuat folosind un difractometru de raze X de tip HZG-4/C. Sursa de iradiere: $\text{CoK} \propto 1 = 1,79 \text{ \AA}$ (tub Co 30 KeV. 12 mA, filtru Fe). Sensor de gonimetru; viteza $1^\circ/\text{min}$. Suportul probei a fost făcut din Al.

Metoda de pregătire a probelor și de testare a fost mereu aceeași. Pe baza diagra-

melor de raze X s-au calculat valorile nivelelor rețelei și intensitățile lor relative sunt cele din tabelul III. Unele din diagramele de raze X sunt și în fig. 4 și 5. Reiese clar din rezultate că probele prezintă 2 structuri diferite care au fost notate, conform acestei invenții cu α și respectiv β , așa cum reiese din tabelul II.

Etanol absolut		Etanol 96%		Metanol-dietileter		Apă	
dA°	I/Io	dA°	I/Io	dA°	I/Io	dA°	I/Io
11,0	100	11,0	100	7,03	100	7,00	100
9,06	47	9,09	45	4,83	16	4,83	13
7,41	13	7,39	14	4,56	19	4,54	29
5,94	42	5,95	43	4,48	46	4,47	43
5,54	38	5,56	46	4,27	23	4,26	29
		5,38	9	4,17	46	4,17	33
4,98	12	5,0	15	4,06	37	4,05	40
4,85	33	4,86	37	3,937	48	3,937	49
4,55	9	4,56	10	3,831	65	3,620	76
		4,37	11	3,621	6	3,62	7
4,298	9	4,30	9	3,527	55	3,515	48
4,13	83	4,13	94	3,358	21	3,351	20
		4,08	31	3,297	18	3,30	19
4,01	58	4,01	48	3,198	10	3,195	9
3,82	14	3,83	153	3,140	39	3,136	34
3,782	15	3,79	12	2,917	37	2,912	28
3,710	51	3,71	56	2,821	4	2,815	6
		3,59	6	2,739	11	2,737	8
3,48	10	3,488	11	2,654	6	2,650	6
3,403	29	3,403	24	2,547	7	2,545	10
3,295	9	3,293	9	2,502	6	2,502	8
3,257	17	3,259	16	2,421	12	2,420	18
3,189	29	3,191	34	2,35	21	2,405	11
3,035	7	3,037	6			2,34	15
2,985	6	2,983	6				
2,929	7	2,932	7				
		2,909	6				
2,790	10	2,789	10				
		2,688					
2,502	18	2,502	24				

III.3. Testele de solubilitate. În tabelul IV sunt prezentate unele valori de solubilitate ale sărurilor de *mono*-izopropilamoniu și sărurilor de *di*-izopropilamoniu ale N-(fosfonometil)-glicinei pe baza cărora pot fi puse în practică proce-

deele, conform prezentei invenții. Se pot utiliza toți solvenții sau toate amestecurile de solvenți pentru procedeele din invenție, dacă prezintă o solubilitate rezonabilă-difeența dintre săruri și produsele care trebuie să se separe.

Tabelul IV

Solvent fosat**	mono-IPA*	Sare	di-IPA* sare	gly
Apă	1470	1980	12	
Metanol	56	570		<0,3
Etanol			0,2	
<i>n</i> -propanol	0,7	170		<0,5
<i>i</i> -propanol				<0,5
<i>n</i> -butanol	0,1	35		0
Alcool benzilic	0,5	420		<0,2
Propilenglicol	184,0	244		<0
Dimetilformamidă	1,8	22		<0,2
Benzen	<0,1	<0,1		<0,1
Izopropilamină	<0,1	<0,1		

* izopropilamină

**N-(fosfonometil)-glicină

Exemplul III.31. Valorile date mai jos se pot folosi pentru evaluarea celor mai buni solvenți de utilizat în cazul acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic.

Tabelul V

Solubilitatea, g/l (25°C)

Solvent	Sare de mono- amoniu	Sare mono-ipa	Glufosinat
Apă	2000	1150	99
Metanol	14	260	23
Etanol	4	5	9
<i>n</i> -propanol	6	5	9
<i>i</i> -propanol	10	4	12
Alcool benzilic	9	300	9
Propilenglicol	9	280	21
Dimetilformamidă	10	8	12
Benzen	-	-	7

III.4. Preluarea umidității. III.4.1. Probele au fost cercetate în containere deschise, la umiditate 60% și la 25°C. Rezultatele sunt date în tabelul VI.

Tabelul VI

S a r e a	Z i l e l e					
	1	2	7	14	30	90
Sarea de <i>mono</i> -izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei*	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Sarea de <i>di</i> -izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei**	13,0%	14,5%	16,1%	18,8%	19,2%	30,9%

Aspectul: * sarea de *mono*-izopropilamoniu neschimbată după 30 zile
 ** sarea de *di*-izopropilamoniu a fost lipicioasă și higroscopică în decurs de 1 zi și complet lichidă după 14 zile.

IV.Exemple biologice.IV.1.Compozițiile formulate conform exemplelor II.34 sau II.36 sunt dispersate în apă, pentru a da 3 g ingredient activ la litru de lichide. Din fiecare probă s-au pulverizat 6 mg ingredient activ pe

plante de orz de 15 zile, ținute în vase în condiții de seră. În ziua a 4-a s-a determinat scăderea cantității de clorofilă per unitate de cantități de substanțe uscate din plante. Rezultatele sunt prezentate în tabelul VII.

Tabelul VII

Martor	9,26 mg/g
Exemplul II.9	3,42 mg/g
Exemplul II.11	3,43 mg/g

S-a determinat, de asemenea, reducerea creșterii. Rezultatele sunt date în tabelul VIII.

Tabelul VIII

Martor	0
Exemplul II.9	8,75 cm
Exemplul II.11	8,5 cm

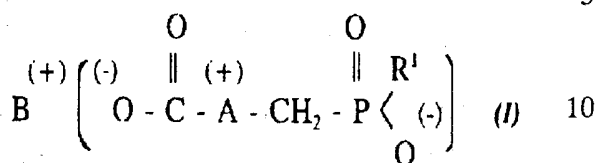
IV.2. În conformitate cu metodele din exemplul IV.1, plante de fasole de 15 zile au fost pulverizate cu 4,5 mg ingredient activ/vas

(1,5 ml de lichide) și s-au determinat în a treia zi activitatea fotosintetică. Rezultatele sunt prezentate în tabelul IX.

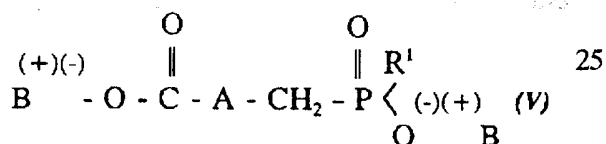
Martor		Exemplul II.9	Exemplul II.11
F	685	340	325
F	556	89	116
	0,517	0,062	0,143
	2,402	0,404	0,929

Revendicări

1. Săruri solide, nehigroscopice de *mono*-amoniu caracterizate prin aceea că au formula generală I:



în care R¹ reprezintă hidroxi sau alchil, A reprezintă o grupă alchilamino sau aminoalchil cu 1...4 atomi de carbon, cu grupele amino primare sau secundare, de preferință -CH₂-NH- sau -CH(NH₂)-CH₂-, B⁺ reprezintă un ion de amoniu sau de alchil substituit-amoniu, care sunt în întregime lipsite de săruri de diamoniu cu formula generală V:



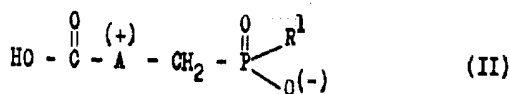
în care R¹, A și B au semnificațiile de mai sus.

2. Sare solidă, nehigroscopică, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că este sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfometil)-glicinei, având cristale de tip α și/sau β, cristalele de tip α au un interval de topire de 158...163°C și valorile caracteristice ale nivelelor rețelei cristaline

măsurate prin difracție de raze X sunt: 11,0, 9,06, 5,94, 5,54, 4,13, 3,71 Å°, iar benzile de absorbție caracteristice, obținute prin spectroscopie FT-IR sunt, 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513 și 475 cm⁻¹ și cristalele de tip β au punctul de topire în intervalul 143...155°C și valorile caracteristice ale nivelelor rețelei cristalului, măsurate prin difracția de raze X sunt 7,0, 4,83, 4,47, 3,35, 2,815, iar benzile de absorbție caracteristice obținute prin spectroscopie FT-IR sunt 1645, 1594, 1561, 1541, 1066, 500 și 455 cm⁻¹.

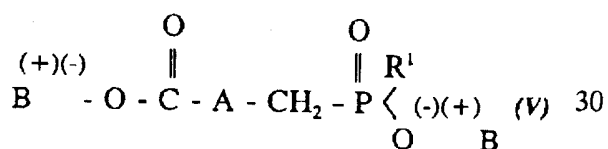
3. Sare solidă nehigroscopică, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că este sarea cristalină de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic, având un interval de topire de 199...203°C, iar benzile de absorbție caracteristice obținute prin spectroscopie FT-IR sunt 1640, 1601, 1530, 1138, 1037, 750 și 471 cm⁻¹.

4. Procedeu pentru prepararea sărurilor de *mono*-amoniu, cu formula generală I, caracterizat prin aceea că sarea solidă nehigroscopică se obține prin prepararea sării de monoamoniu prin orice procedeu de preparare de săruri cunoscut în general, în cursul reacției sau după aceea evitându-se orice contaminare, în același timp eliminându-se sarea de *di*-amoniu cu formula generală V sau împiedicându-se formarea acesteia.

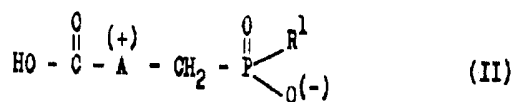


5. Procedeu pentru prepararea săru-
rilor de *mono*-amoniu, cu formula generală I,
caracterizat prin aceea că un acid cu formula
generală II: în care R¹ și A au semnificațiile de
mai sus, se supune reacției cu un reactant cu
caracter bazic capabil să formeze ionul B⁺, în
care B are semnificațiile de mai sus, într-un
solvent organic polar sau într-un amestec de
solvenți care conține un solvent organic, polar,
în care sarea cu formula generală I și acidul cu
formula generală II nu sunt solubile sau sunt
puțin solubile, în timp ce reactantul cu caracter
bazic și sarea de *di*-amoniu cu formula
generală V de mai sus formată ca produs
secundar sunt ușor solubile, după care,
eventual, amestecul de reacție se încălzește.

6. Procedeu pentru prepararea
sărurilor de *mono*-amoniu, cu formula generală
I, **caracterizat prin aceea că** o sare de *di*-
amoniu cu formula generală V:



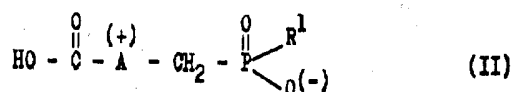
în care R¹, A și B au semnificațiile de mai sus,
se supune reacției cu un acid cu formula
generală II:



în care R¹ și A au semnificațiile de mai sus,
într-un solvent organic polar sau într-un
amestec de solvec solent organic polar în care
sarea cu formula generală I și acidul cu
formula generală II nu sunt solubile sau sunt
solubile, în timp ce sarea de diamoniu cu
formula generală V este ușor solubilă.

7. Procedeu pentru prepararea
sărurilor de *mono*-amoniu, cu formula generală

I, **caracterizat prin aceea că** un acid cu
formula generală II:



în care R¹ și A au semnificațiile de mai sus, se
supune reacției cu o sare capabilă să formeze
ionul B⁺, în care B⁺ are semnificația de mai
sus, într-un solvent organic polar sau într-un
amestec de solvenți care conține un solvent
organic polar în care sarea cu formula generală
I și acidul cu formula generală II nu sunt
solubile sau sunt puțin solubile, în timp ce
sarea capabilă să formeze ionul B⁺ și sarea de
diamoniu cu formula generală V de mai sus,
formată ca produs secundar, sunt ușor
solubile, după care, eventual, amestecul de
reacție se încălzește.

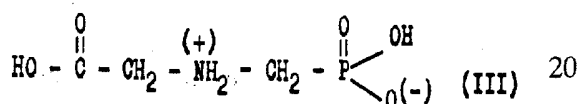
8. Procedeu pentru prepararea
sărurilor de *mono*-amoniu cu formula generală
I, **caracterizat prin aceea că** o sare
higroscopică cu formula generală I, în care
R¹, A și B au semnificațiile de mai sus, se
extrage cu un solvent organic, de preferință
polar sau cu un amestec de solvenți care
conține un solvent organic polar, în care sarea
de *mono*amoniu cu formula generală I este
insolubilă sau puțin solubilă, în timp ce sarea
de diamoniu cu formula generală V de mai sus
este ușor solubilă.

9. Procedeu pentru prepararea
sărurilor de *mono*-amoniu, cu formula generală
I, **caracterizat prin aceea că** se elimină la
temperatura camerei, în vid, sau prin încălzire
dintr-o sare de diamoniu cu formula generală
V de mai sus, în care R¹, A și B au
semnificațiile de mai sus, sau dintr-o sare de
mono-amoniu care este contaminată cu sarea
de diamoniu, cantitatea de amină care conține
ionul B⁺ este peste echivalentul molar.

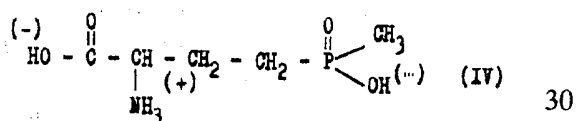
10. Procedeu pentru prepararea
sărurilor, cu formula generală I **caracterizat
prin aceea că** se supun reacției o sare a
acidului cu formula generală II cu un reactant
capabil să formeze ionul B⁺, având
semnificația de mai sus, într-un solvent

organic polar sau într-un amestec de solvenți care conține un solvent organic polar în care sarea cu formula generală I și sarea acidului cu formula generală II sunt insolubile sau puțin solubile, în timp ce reactantul capabil să formeze ionul B^+ și sarea de diamoniu cu formula generală V, menționată mai sus, formată ca produs secundar, sunt ușor solubile, și, eventual, sarea cu formula generală I astfel obținută se izolează, de preferință prin filtrare.

11. Procedeu, conform revendicărilor 4...7 și 10, caracterizat prin aceea ca se folosește ca acid inițial N-(fosfonometil)-glicina cu formula III:



sau acidul (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic cu formula IV:



12. Procedeu, conform revendicărilor 4...11, caracterizat prin aceea că se folosesc ca solvenți alcoolii alifatici cu 1...6 atomi de carbon și/sau polialcoolii și/sau alcoolii aromatici, conținând 1...6 catene laterale alchil, de preferință etanol și/sau propanol.

13. Procedeu, conform revendicării 7, caracterizat prin aceea că acidul cu formula generală II reacționează cu sarea formată cu un acid carboxilic 1 sau 2 bazic cu formula generală VI:



în care R^2 reprezintă hidrogen, grupe alchil, eventual substituite, o grupă aril, eventual substituită, având valori pK în intervalul 2,27 la 5,58, de preferință sarea de trialchilamoniu a acidului cu formula generală VI de mai sus,

care se adaugă în reacție în formă solidă sau în soluție la $0...150^\circ\text{C}$, de preferință la $20...80^\circ\text{C}$.

14. Procedeu, conform revendicării 5, caracterizat prin aceea că se prepară sarea de *mono*-izopropilamoniu a N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale pure de tip α , cu punct de topire de $158...163^\circ\text{C}$, din N-(fosfonometil)-glicină ca materie primă.

15. Compoziție erbicidă sau de reglare a creșterii plantelor, caracterizată prin aceea că, conține 0,1...99,9% ingredient activ reprezentat de săruri cristaline, nehigroscopice cu formula generală I, de preferință sarea de *mono*-izopropilamoniu a acidului (3-amino-3-carboxipropil)-metanfosfinic cristalină, nehigroscopică, sau sărurile de *mono*-izopropilamoniu cristaline, nehigroscopice ale N-(fosfonometil)-glicinei cu cristale de tip α și/sau β , eventual asociate cu produși aditivi sau auxiliari care se folosesc în industria pesticidelor și/sau produșii care modifică favorabil proprietățile compusului activ pentru utilizarea în agricultură și/sau asemenea compuși care au activitate pesticidă în sine.

16. Compoziție erbicidă sau de reglare a creșterii plantelor, conform revendicării 15, caracterizată prin aceea că, constă dintr-o pungă, care este solidă și, de preferință, flexibilă în starea sa uscată, care este confecționată dintr-un polimer solubil în apă și conține compozițiile, conform revendicării 15.

17. Săruri solide, nehigroscopice, de *mono*-amoniu, conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că se utilizează la distrugerea plantelor sau semințelor nedorite sau la influențarea creșterii plantelor, prin tratarea acestor plante pe câmp, cu o cantitate eficientă sub formă de compoziții, conținând compusul cu formula generală I ca ingredient activ, prin dispersarea compozițiilor pe plante sub formă de soluții apoase sau în apă/solvent organic, sau dispersii sau suspensii în apă sau în apă/solvent organic, de preferință prin dizolvarea în apă a pungilor, conform revendicării 16, care conține, cantitatea eficientă de ingrediente nehigroscopice active.

107950

(51) Int.Cl.⁵: C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

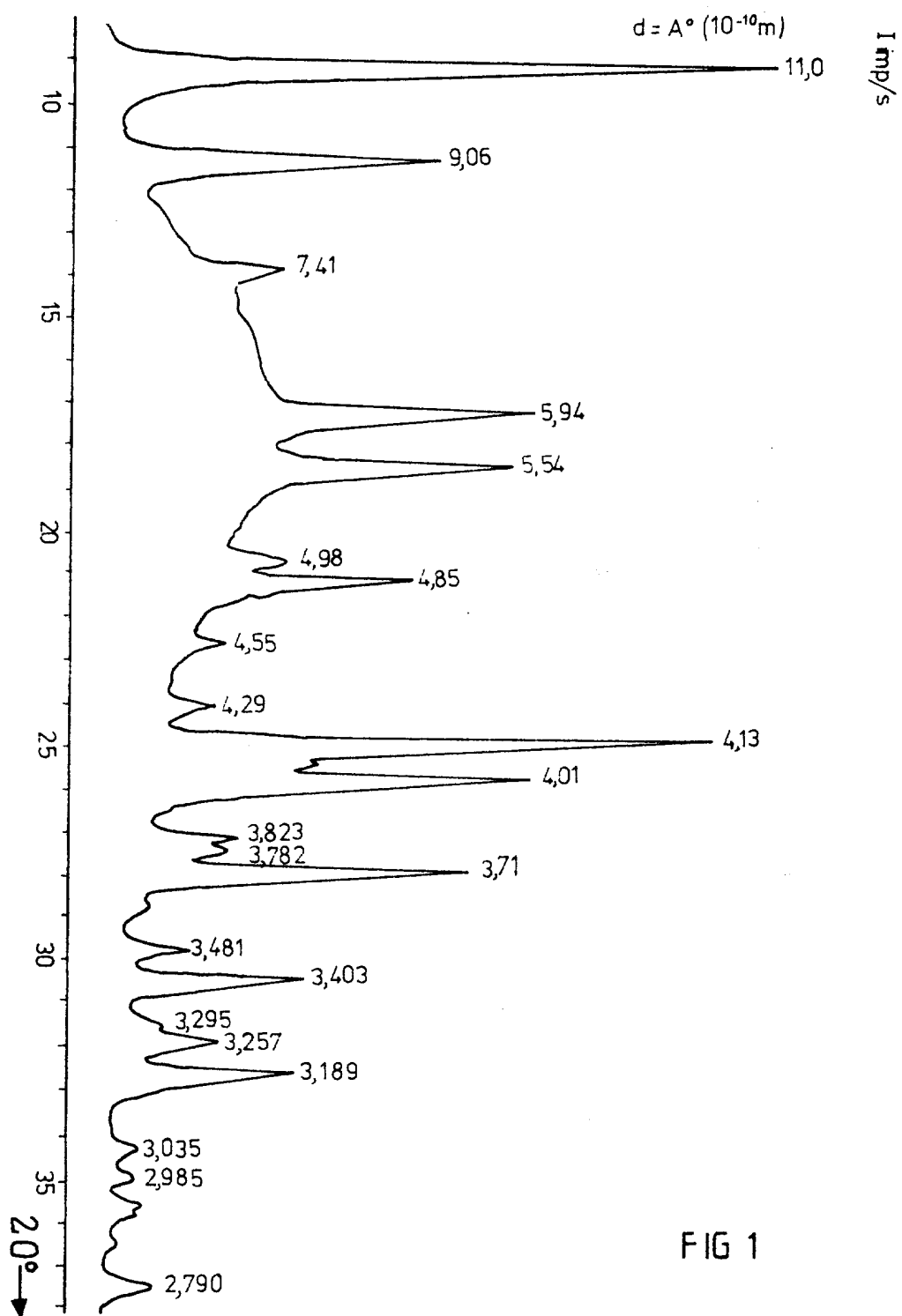


FIG 1

107950

(51) Int.Cl.⁵: C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

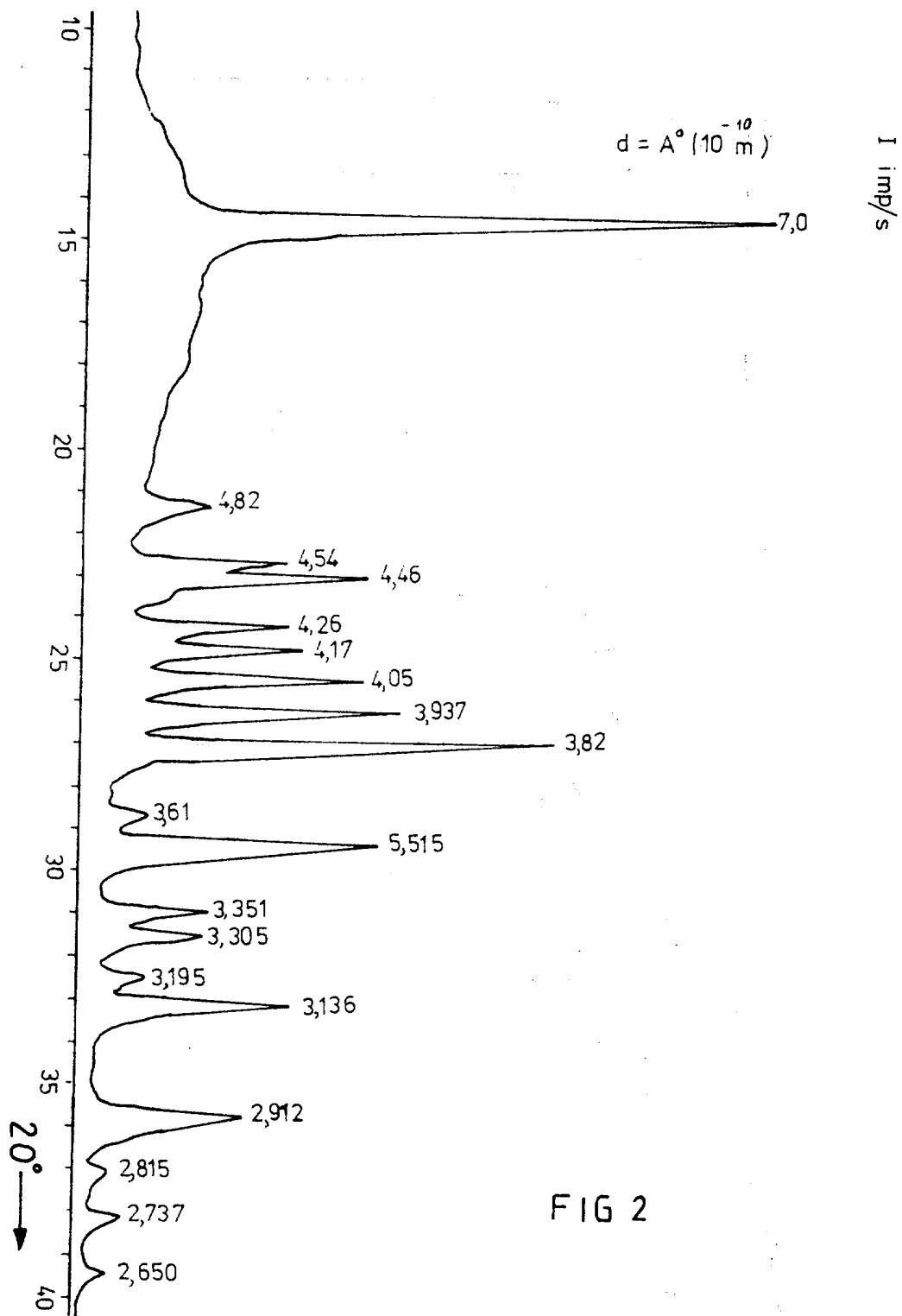


FIG 2

107950

(51) Int.Cl.⁵: C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

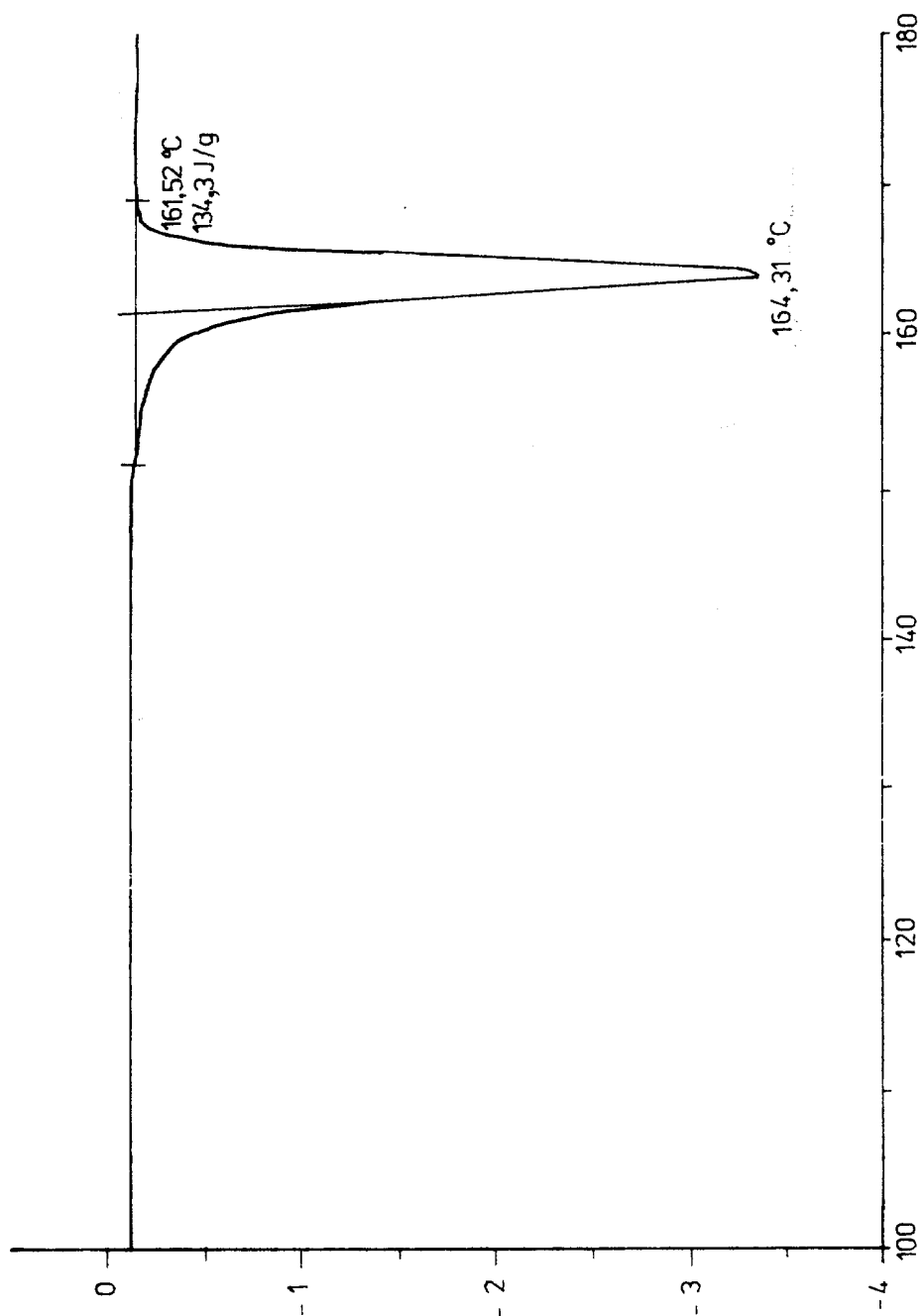


FIG 3

107950

(51) Int.Cl.⁵: C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

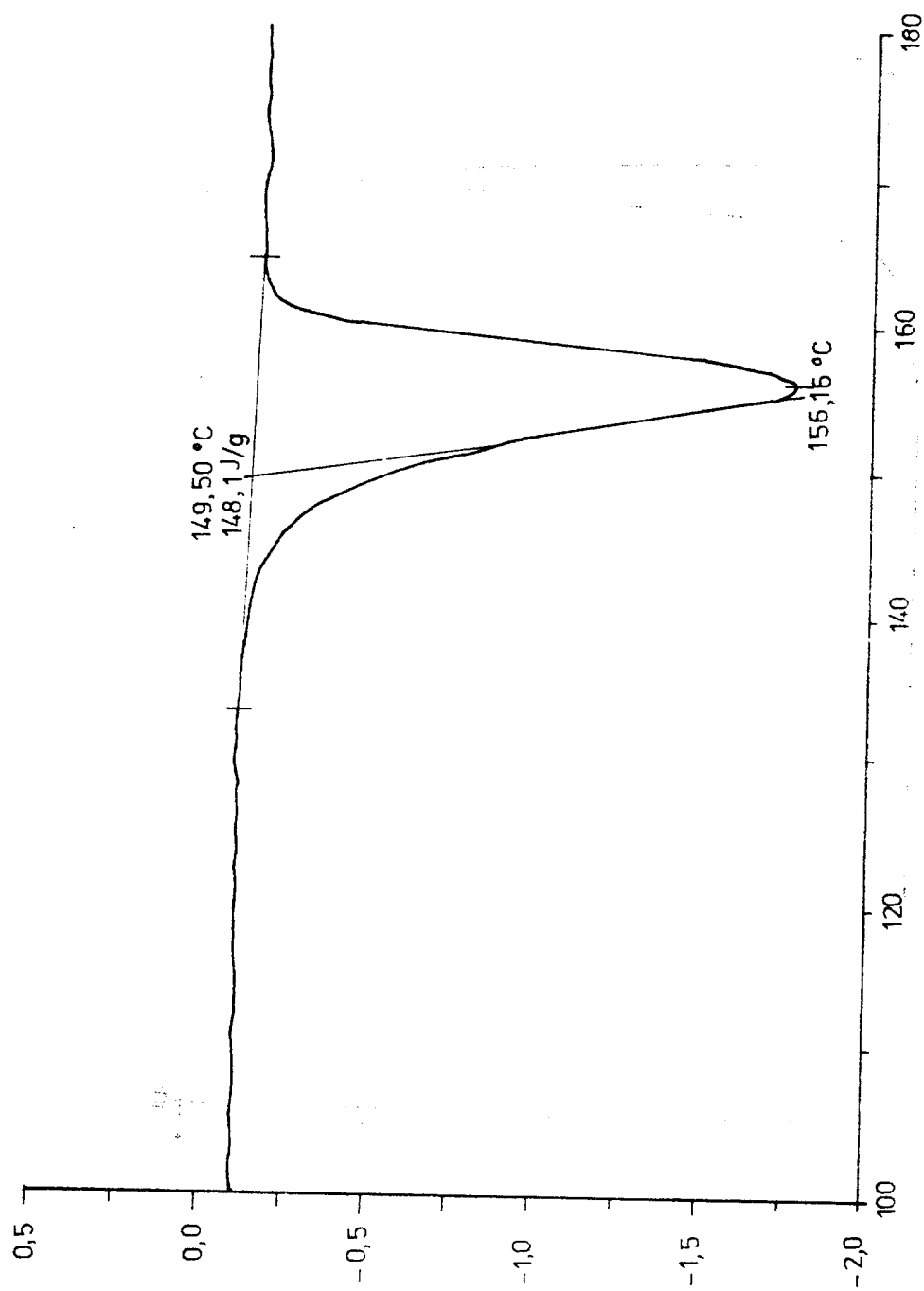


FIG 4

107950

(51) Int.Cl.⁵: C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

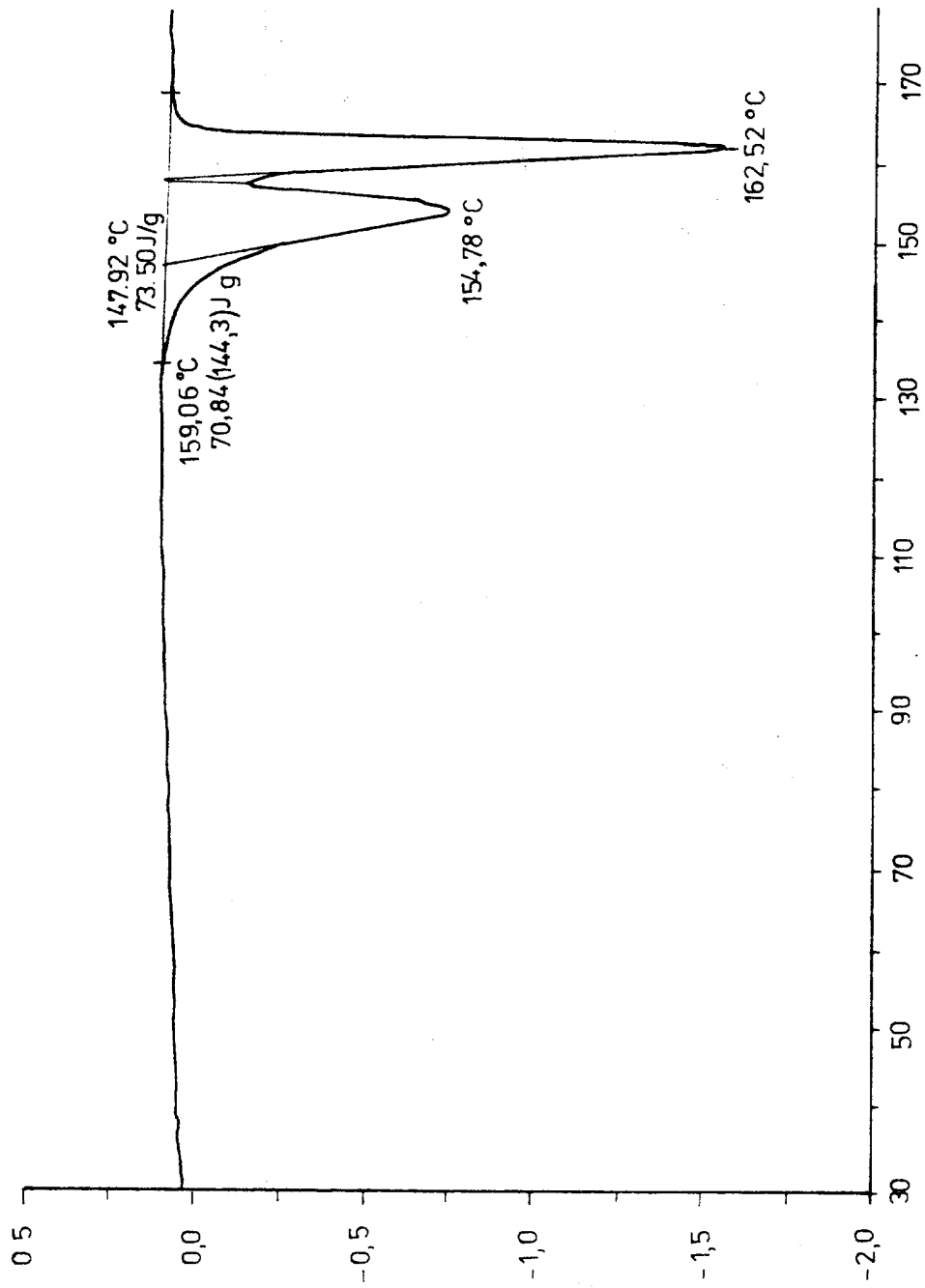


FIG 5

107950

(51) Int.Cl.⁵: C 07 F 9/38//
A 01 N 57/20

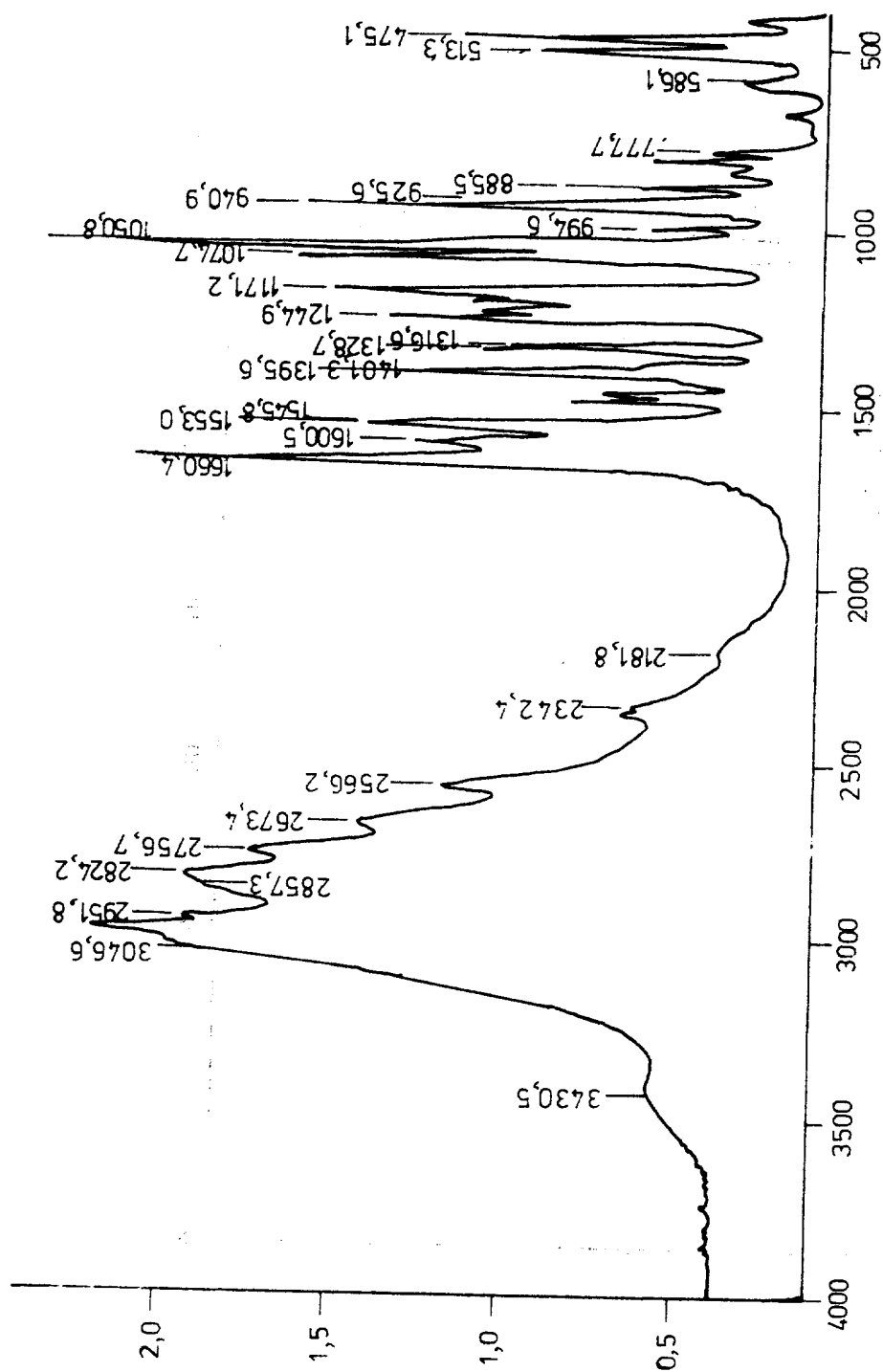


FIG 6

Grupa 12

Preț lei 6320



Editare și tehnoredactare computerizată: Editura OSIM
Tipărit la: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" SRL