



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑤① Int. Cl.³: A 01 N 25/22
A 01 N 25/02
A 01 N 47/30

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

⑪

641 931**⑫①** Numero della domanda: 567/80**⑫②** Data di deposito: 24.01.1980**⑫③** Priorità: 05.02.1979 IT 19883/79**⑫④** Brevetto rilasciato il: 30.03.1984**⑫⑤** Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 30.03.1984**⑫⑥** Titolare/Titolari:
Montedison S.p.A., Milano (IT)**⑫⑦** Inventore/Inventori:
Anacleto Dal Moro, Milano (IT)
Franco Pinamonti, Milano (IT)**⑫⑧** Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano**⑫⑨** Soluzioni a base di N-feniluree N'-alcossi, N'-alchil sostituite erbicide stabili a temperature da +54 °C a -10 °C.

⑫⑩ Soluzioni a base di N-feniluree-N' alcossi-N' alchil sostituite erbicide stabili allo stoccaggio e a temperature fino a -10 °C, utili a preparare formulati vengono realizzate sciogliendo le N-feniluree in quantitativi fino al 40% in peso del totale in dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido in quantitativi fino al 24% in peso del totale, e aggiungendo poi un solvente miscibile con dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido fino al 100% p. (esclusi alcoli, acidi e idrocarburi alifatici).

RIVENDICAZIONI

1. Soluzioni a base di N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchil sostituite stabili allo stoccaggio e a temperature fino a -10°C utili a preparare formulati costituite da:

N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchil sostituite	0,05-40%
Solvente A	99,9 -24%
Solvente B	0,05-36%

in cui:

il solvente A è costituito da dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido,

il solvente B può essere ogni solvente miscibile con A esclusi alcoli, acidi e idrocarburi alifatici.

2. Soluzioni come dalla rivendicazione 1, in cui il solvente B è costituito da idrocarburi aromatici come xilolo, toluolo, dimetil-etilbenzene, tetrametilbenzene e in genere alchilbenzene; oppure chetoni alifatici come isoforone, metil-etilchetone, etilamilchetone; o ciclici come cicloesanone, acetofenone; oppure eteri ciclici come il diossano; oppure esteri di acidi organici aromatici o alifatici, come benzoato di metile, acetato di benzile, acetato di 2-etossi-etile; oppure di idrocarburi clorurati come 1,2,3-tricloropropano, o ancora miscele delle classi sopra indicate come il Shellsol (composizione di base dimetil-etil e tetrametilbenzene) o il Solvesso (composizione di base dimetil-etil e tetrametilbenzene).

3. Soluzioni come dalla rivendicazione 1, cui vengono aggiunti tensioattivi ionici o non ionici per farne formulati.

La presente invenzione riguarda soluzioni a base di N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchil sostituite erbicide liquide anche a temperature inferiori a 0°C . Più precisamente riguarda soluzioni come sopra descritte stabili allo stoccaggio e che non solidificano o non lasciano depositare solidi a temperature fino a -10°C .

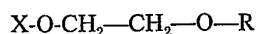
Le N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchil sostituite sono una classe nota di erbicidi studiati dalla Farbwerke Hoechst A.G. e dalla E.I. Du Pont de Nemours & Co. Fra di esse, alcuni composti come ad esempio il «Linuron»-N-(3,4-diclorofenil)-N'-metossi-N'-metilurea- sono entrati in commercio e vengono impiegati come erbicidi in pre- e post-emergenza.

Questi composti sono pochissimo solubili in acqua, poco solubili in idrocarburi alifatici e aromatici, abbastanza solubili in etanolo e in acetone, ma la soluzione in questi solventi non è stabile nel tempo e a basse temperature dà luogo a precipitati.

Ciò rende difficile fare mormulazioni liquide a base di Linuron che, in particolare, siano stabili alle basse temperature.

Nel brevetto inglese 1 449 768 della Società svizzera Ciba-Geigy viene descritta una formulazione liquida costituita da:

A) almeno un composto erbicida di formula generale:



in cui X è un alchile o un alcossietile, R è H, un alchile o alcossialchile;

B) un altro erbicida differente da A in forma di soluzione omogenea;

ed eventualmente un propellente per aerosol, diluenti, tensioattivi, coloranti, anticorrosivi, ecc.

Nella tabella a pag. 6 del citato brevetto viene descritta una composizione contenente 2-butossi-etanolo come com-

ponente A, Linuron e Bromacil come componente B e Sudan red (C. I. Solvent Red 1) come coadiuvante.

Tra i diluenti (rivendicazioni 10 e 11) vengono ricordati: l'acqua, il dimetilsolfossido, gli alcoli inferiori, i chetoni, gli idrocarburi aromatici, i derivati alchilati della naftalina, il benzolo, il toluolo, lo xilolo, gli idrocarburi alifatici, gli idrocarburi clorurati, i composti eterociclici ossigenati, le amidi alifatiche carbossiliche e gli esteri di acidi alcanici con alcanoli a $\text{C}_3\text{—C}_{15}$.

Noni viene fatto cenno specifico, nel brevetto citato, alla stabilità di soluzioni di Linuron a temperature inferiori a 0°C ; nè è deducibile la solubilità del Linuron o di altre N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchilsostituite nei solventi indicati.

Per esempio, è noto che il Linuron è in generale le N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchilsostituite sono solubili in dimetilsolfossido in quantitativi fino al 55% in peso; a temperature basse, però, la soluzione solidifica e a 0°C è una massa cristallina.

Una buona stabilità anche alle basse temperature è riscontrabile nelle soluzioni di N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchilsostituite in dimetilformamide o in dimetilacetamide: in queste ultime le N-feniluree sono solubili fino al 40% in peso e le soluzioni sono stabili anche a basse temperature: tali solventi sono tuttavia troppo cari per essere usati, se si voglia formulare le N-feniluree in forma di soluzioni.

Noi abbiamo ora trovato, e formano oggetto della presente invenzione, soluzioni stabili anche a temperature di -10°C costituite da:

N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchilsostituite	0,05-40%
Solvente A	99,90-24%
Solvente B	0,05-36%

in cui il solvente A può essere dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido;

il solvente B può essere: idrocarburi clorurati come ad esempio l'1,2,3-tricloropropano; o aromatici come toluolo, xilolo, etilbenzene, stirolo; chetoni come isoforone, metil-etilchetone, etilamilchetone, cicloesanone, acetofenone; eteri ciclici come il diossano; esteri di acidi organici alifatici o aromatici come benzoato di metile, acetato di benzile, acetato di 2-etossi etile, dietilmaleato, miscele di idrocarburi come il Solvesso 200 (marchio della Società Esso: miscela a base di dimetil-etil- e tetrametilbenzene), Shellsol AB (marchio della Società Shell; miscela a base di dimetil-, etil-, e tetrametilbenzene) da soli o in miscela fra di loro; e, in generale, B può essere ogni solvente miscibile con A anche se non è solvente di N-feniluree, esclusi alcoli, acidi e idrocarburi alifatici.

La stabilità di tali soluzioni è sorprendente in quanto la presenza del solvente B, nel quale le N-feniluree-N'-alcossi-N'-alchil sostituite sono poco o nulla affatto solubili, non deprime affatto la solubilità, che risulta circa uguale a quella della N-fenilurea come se tutta la miscela di solventi fosse solvente A non mescolato. Inoltre mentre nel solvente B puro e N-feniluree si alterano con lo stoccaggio, o tendono a lasciar separare cristalli, con la miscela di solventi A e B questi fenomeni non avvengono.

La seguente tabella mostra la stabilità del Linuron in vari solventi e nelle miscele di solventi dell'invenzione dopo 7, 14 e 30 giorni a 54°C . I titoli è stato determinato per cromatografia gas-liquido.

TABELLA I

Prove di stabilità di Linuron in vari solventi e in miscele di solventi secondo l'invenzione, a 54°C.

Soluzione		7 gg	14 gg	30 gg
Linuron (*)	40%	26,6% (-32%)	22,7% (-42%)	9,8% (-75%)
Isoforone	60%			
Linuron	40%	36,1% (-7,7%)	34,6% (-11,5%)	32,4% (-17,1%)
Cicloesanone	60%			
Linuron	40%	39,8%	40,3%	39,3%
DMF				
Linuron	40%	39,7%	40,1%	40,1%
DMF	24%			
Xilolo	36%			
Linuron	40%	39,4%	39,8%	39,4%
DMSO	60%			
Linuron	40%	39,4%	40,9%	40,1%
DMSO	24%			
Xilolo	36%			

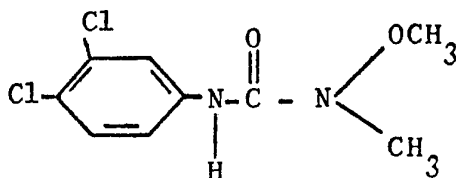
(*) Linuron tecnico al 97,7% corrispondente a 39,1% puro.

Ovviamente alle soluzioni secondo l'invenzione, possono venire aggiunti gli usuali tensioattivi ionici e non ionici e/o propellenti; esse possono venire impiegate per preparare polveri bagnabili, sospensioni acquose, ecc., secondo le tecniche note per le formulazioni. È così possibile stoccare queste formulazioni o impiegarle in condizioni di temperatura in cui non era possibile impiegarle in passato.

Allo scopo di meglio illustrare l'invenzione vengono forniti i seguenti esempi.

Esempio 1

0,05 g di LINURON di formula:



sono sciolti in una miscela composta da 99 g di dimetilformamide (DMF) e 0,05 g di xilolo agitando per 20 minuti alla temperatura di 25°C. Si ottiene una soluzione limpida completa, 50 g della quale sono termostatati per 30 giorni a 54°C e 50 g sono tenuti in cella frigorifera a -10°C. Alla fine del periodo di riscaldamento e di raffreddamento entrambe le soluzioni si presentano inalterate.

L'analisi dei due campioni, eseguita direttamente sulla soluzione, con tecnica cromatografica gas-liquido, rivela che il Linuron è presente allo 0,05% in entrambi i casi.

Esempio 2

40 g di Linuron sono sciolti in una miscela composta da 24 g di DMF e 36 g di xilolo agitando per 20 minuti alla temperatura di 25°C. (Si nota che la dissoluzione della sostanza è molto endotermica per cui è favorita fornendo calore). Si ha una soluzione limpida completa. 50 g di questa sono posti per 30 giorni in termostato a 54°C e 50 g sono posti in cella frigorifera a -10°C. Alla fine del periodo di riscaldamento e di raffreddamento le soluzioni si presentano inalterate. L'analisi dei due campioni eseguita

direttamente sulle soluzioni con tecnica cromatografica gas-liquido rivela che il Linuron è presente al 40% in entrambi i casi.

Esempio 3

40 g di Linuron sono sciolti in una miscela composta da 24 g di dimetilsolfossido (DMSO) e 36 g di xilolo agitando per 20 minuti alla temperatura di 25°C. (Si nota che la dissoluzione della sostanza è molto endotermica per cui è favorita fornendo calore). Si ha una soluzione limpida completa. 50 g di questa sono posti per 30 giorni in termostato a 54°C e 50 g sono posti in cella frigorifera a -10°C. Alla fine del periodo di riscaldamento e di raffreddamento le soluzioni si presentano inalterate. L'analisi dei due campioni eseguita direttamente sulle soluzioni con tecnica cromatografica gas-liquido rivela che il Linuron è presente al 40% in entrambi i casi.

Esempio 4

Con le modalità degli esempi 1, 2, 3, sono preparate le soluzioni elencate nella tabella II.

Di ogni soluzione vengono posti 50 g in termostato a 54°C e 50 g vengono posti a -10°C. Alla fine del periodo di riscaldamento e di raffreddamento le soluzioni si presentano inalterate. L'analisi dei campioni eseguita direttamente sulle soluzioni con tecnica cromatografica gas-liquido rivela che il Linuron è presente in concentrazione pari a quella iniziale.

TABELLA II

Componenti	Composizioni (g)																			
Linuron	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
DMF	30	30	24	24	24	24	30	24	24	24										
DMSO											30	30	24	24	24	24	30	24	24	24
Solvesso 200	30										30									
Shellsol AB		30										30								
Benzoato di metile			36										36							
Benzile acetato				36										36						
Cello solve acetato					36										36					
Diossano						36										36				
1,2,3-Tricloropropano							30										30			
Metil etil chetone								36										36		
Cicloesanone									36										36	
Acetofenone										36										36

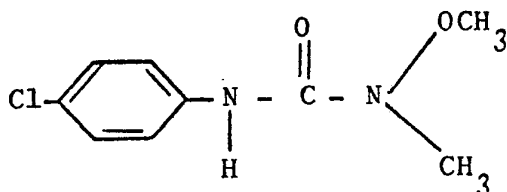
Esempio 5

Con le modalità degli esempi 1, 2, 3, è stata preparata la soluzione composta da: Linuron 40 g, dimetilacetamide 25 g, xilolo 36 g.

Dopo termostatazione per 30 giorni a 54°C e per 48 ore a -10°C della soluzione (divisa in due parti da 50 g) questa si presenta inalterata e il Linuron analizzato con tecnica cromatografica gas-liquido è presente al 40% in peso.

Esempio 6

40 g di Monolinuron di formula:

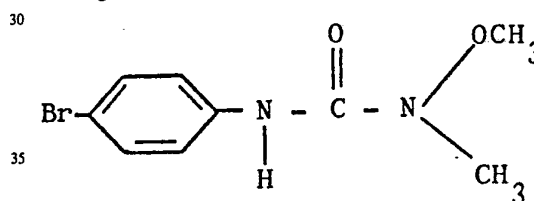


sono sciolti in una miscela costituita da 24 g di dimetilformamide e 36 g di xilolo agitando per 20' alla temperatura di 25°C. Si ottiene una soluzione limpida completa, 50 g della quale sono termostatati a 54°C per 30 giorni e 50 g a -10°C. Dopo il riscaldamento e il raffreddamento le soluzioni si presentano inalterate.

In entrambi i casi 10 g di soluzione vengono tirati a secco sotto vuoto con una pompa meccanica a temperatura compresa tra 70-75°C. Si ottengono 4,1 g di residuo secco che ricristallizzato ha punto di fusione 70-72°C (Monolinuron p.f. 72°C) e il cui spettro IR coincide con lo spettro IR del Monolinuron di partenza, confermando la percentuale del 40% di sostanza attiva introdotta inizialmente.

Esempio 7

40 g di Metabromuron di formula:



sono sciolti in una miscela costituita da 24 g di dimetilformamide e 36 g di xilolo agitando per 20' alla temperatura di 25°C. Si ottiene una soluzione limpida completa, 50 g della quale sono termostatati a 54°C per 30 giorni e 50 g a -10°C. Dopo il riscaldamento e il raffreddamento le soluzioni si presentano inalterate.

In entrambi i casi 10 g di soluzione vengono tirati a secco sotto vuoto con pompa meccanica a temperatura compresa tra 70° e 75°C. Si ottengono 4,2 g di residuo secco che, ricristallizzato, ha punto di fusione 94-96°C (Metabromuron p.f. 95,5-96°C) e il cui spettro IR coincide con lo spettro IR del Metabromuron di partenza, confermando la percentuale del 40% di sostanza attiva introdotta inizialmente.

Esempio 8

Con le stesse modalità dell'esempio 2, viene preparata la seguente formulazione di tipo concentrato emulsionabile.

Linuron	g 35,6
DMSO	g 21,4
Xilolo	g 32,0
Emulson TBF (*)	g 11,0

(*) Emulson TBF = marchio della società ROL-ME per una miscela costituita da: a) polialchilietere solfato, b) polialchilietere fosfato, c) polialchilietere.

Tale formulato (chiamato da noi OE 35,6) si presenta inalterato dopo 48 ore di termostatazione a -10°C .

Con esso si è proceduto alla verifica dell'attività della sostanza attiva formulata nel modo descritto. La prova è stata condotta in serra climatizzata (vedi tabella III):

Temperatura: $20-25^{\circ}\text{C}$

Luce artificiale: intensità 2000lux per 12 ore alternate a 12 ore di buio.

Infestanti: seminati singolarmente in vaso da 10 cm di diametro contenente terreno costituito per il 60% da parte argillosa e per il 40% da sabbia sterile con bagnatura a intervalli di 3 giorni.

L'applicazione del formulato era eseguita con la consueta metodologia richiesta per i concentrati emulsionabili sia nella prova di pre- che di post-emergenza.

Infestanti:

- 1) Echinochloa Crusgalli
- 2) Avena Fatua
- 3) Alopecurus Hyosuroides
- 5 4) Sorgum
- 5) Setaria Glauca
- 6) Digitaria Sanguinalis
- 7) Lolium Italicum
- 8) Stellaria Media
- 10 9) Convolvulus Sepium
- 10) Rumex Acetosella

I rilievi erano eseguiti periodicamente e la valutazione veniva eseguita con una scala di valori da 0 a 4 in cui 0 indica assenza di attività e 4 completa distruzione.

Come riferimento veniva usato una formulazione tradizionale di polvere bagnabile al 50% (PB 50) in s.a.

TABELLA III

Prova di post-emergenza

Formulato	Dose kg/ha di p.a.	Rilievo dopo 10 giorni										Rilievo dopo 17 giorni										Rilievo dopo 21 giorni									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OE 35,6	0,5	1	1	1	2	4	2	1	3	1	3	2	2	2	2	4	4	2	4	1	4	4	3	3	4	4	4	4	4	2	4
(esempio 8)	0,25	1	0	0	2	3	2	1	2	1	2	2	1	2	2	4	4	1	2	1	4	3	2	3	3	4	4	2	3	1	4
PB 50	0,5	1	0	1	2	3	2	1	3	1	3	2	1	2	3	3	3	2	4	1	3	4	2	3	3	4	4	3	4	2	4
tradizionale	0,25	1	0	0	2	3	2	0	3	1	2	2	1	2	2	3	3	1	2	1	3	3	2	2	3	4	4	1	4	1	4

Prova di pre-emergenza

Formulato	Dose kg/ha di p.a.	Rilievo dopo 20 giorni										Rilievo dopo 29 giorni									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OE 35,6	0,5	0	0	0	0	0	2	0	2	1	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
(esempio 8)	0,25	0	0	0	0	0	2	0	2	1	2	2	3	3	2	3	2	4	4	3	4
PB 50	0,5	0	0	0	0	0	2	0	2	0	2	3	2	2	3	3	4	4	4	3	4
tradizionale	0,25	0	0	0	0	0	2	0	1	0	2	2	2	2	2	3	2	4	3	2	3

Nelle prove di attività non si sono avuti risultati sostanzialmente diversi dai risultati ottenibili con i tradizionali formulati in polvere, notando anzi un certo anticipo sulla attività esplicata su alcuni infestanti come ad esempio su Setaria Glauca, Digitaria Sanguinalis, Rumex Acetosella in post-emergenza e Stellaria Media, Convolvulus Sepium, Rumex Acetosella in pre-emergenza.