



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102015000014840
Data Deposito	13/05/2015
Data Pubblicazione	13/11/2016

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	P		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		

Titolo

FORMULAZIONI EC COMPRENDENTI INSETTICIDI ORGANOFOSFATI

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:
SIPCAM S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Via Carroccio 8.

* * * *

La presente invenzione riguarda composizioni liquide comprendenti come attivo uno o più composti ad attività insetticida della classe degli organofosfati, le quali dopo diluizione in acqua alla dose applicativa non sviluppano l'odore sgradevole dovuto alla presenza di questi composti o, in alternativa, esso risulta molto ridotto.

Più in particolare la presente invenzione riguarda l'uso di additivi per ridurre l'odore associato alla distribuzione in campo delle composizioni comprendenti organofosfati.

E' noto che gli insetticidi della classe degli organofosfati quando vengono distribuiti in campo alle dosi applicative previste, sviluppano odori sgradevoli. Questo rappresenta uno svantaggio per gli utilizzatori che eseguono l'applicazione in campo.

Sono noti nell'arte metodi per eliminare l'odore degli attivi organofosfati come tali, in cui si impiegano diversi additivi.

USP 2.879.284 descrive un processo in cui un estere ditiofosfato viene trattato con un perossido o idroperossido organico o inorganico. Dopo aver messo a contatto i composti sotto agitazione, viene recuperato il composto ditiofosfato estere inodore.

USP 2.962.521 descrive un processo in cui un estere ditiofosfato viene emulsionato in una soluzione acquosa di un idrossido o carbonato metallico alcalino. Dopo agitazione e stratificazione della fase liquida, lo strato oleoso viene separato, lavato ed essiccato ottenendo il composto ditiofosfato estere incolore ed inodore.

Con questi processi é possibile eliminare, come detto, l'odore dell'attivo tal quale, ma non quello delle formulazioni di organofosfati in fase di applicazione. In pratica secondo l'insegnamento di questi brevetti occorre purificare l'attivo organofosfato prima che venga formulato. Questo rappresenta uno svantaggio dal punto di vista industriale in quanto nell'impianto occorre predisporre un'unità per purificare il prodotto ottenuto nella sintesi. In USP 3.714.301 l'odore dei composti organofosfati viene ridotto mediante trattamento con un composto contenente azoto, scelto tra ossido di azoto (NO), N_2O_3 , nitriti organici o inorganici. Il trattamento può venire effettuato mettendo a contatto, sotto agitazione, questi composti contenenti azoto con il composto organofosfato allo stato liquido.

Questo brevetto, come i precedenti, descrive un processo di purificazione che viene effettuato sul composto organofosfato. Pertanto anche il metodo di questo brevetto non è applicabile per ridurre l'odore delle formulazioni contenenti i pesticidi organo fosfati utilizzati senza nessuna preventiva purificazione. Nel background del brevetto viene inoltre riportato che i composti organofosfati nel tempo si decompongono formando sottoprodotti della classe dei mercaptani, a cui è dovuto l'odore sgradevole di questi insetticidi. Viene inoltre riportato che l'impiego di agenti ossidanti, come avviene nel processo del brevetto US 2,879,296, in molti casi porta alla sostituzione nel composto organofosfato dell'atomo di zolfo con un atomo di ossigeno. Quindi secondo l'arte nota il trattamento con agenti ossidanti come i perossidi può pregiudicare la stabilità chimica dei composti organofosfati. Il trattamento descritto in USP 3,714,301 sembra essere molto efficace per purificare l'attivo.

Infatti nel brevetto si afferma che l'attivo rimane sostanzialmente inodore anche dopo qualche settimana dal trattamento, anche se il composto viene mantenuto a 50°C.

Nel brevetto US 4,851,217 viene descritta una composizione acquosa di organofosfati contenente un tensioattivo non ionico, in cui viene aggiunta urea per ridurre l'odore della formulazione.

Tuttavia è noto che nei formulati acquosi questi insetticidi hanno tendenza a cristallizzare e di conseguenza la stabilità delle composizioni acquose di organofosfati non è generalmente soddisfacente.

Nel campo agro era sentita l'esigenza di avere a disposizione composizioni comprendenti come ingredienti attivi composti ad attività insetticida scelti nella classe degli organofosfati, che fossero nella forma EC, quindi essenzialmente anidre, e in cui fosse ridotto in maniera sostanziale o eliminato l'odore durante la fase di applicazione in campo, dopo diluizione della formulazione con acqua alla dose applicativa, ma allo stesso tempo mantenendo la stabilità chimico fisica e l'attività biologica della formulazione, nonché le sue caratteristiche di maneggevolezza (handling) e sicurezza per l'utilizzatore. In questo modo, durante la fase di applicazione della formulazione, l'utilizzatore potrebbe effettuare in sicurezza la distribuzione della composizione se alla dose applicativa fosse possibile ridurre sostanzialmente l'odore sgradevole degli organofosfati.

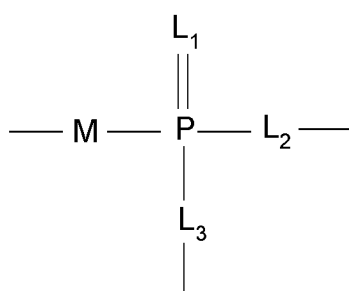
Inoltre si otterrebbero notevoli vantaggi anche dal punto di vista industriale in quanto in fase di produzione verrebbe eliminata l'unità di purificazione del principio attivo.

E' stato sorprendentemente ed inaspettatamente trovato dalla Richiedente che questo problema tecnico può essere risolto aggiungendo a una composizione EC contenente composti ad

attività insetticida scelti nella classe degli organofosfati, additivi come qui di seguito indicati.

Costituiscono un oggetto della presente invenzione formulati a base solvente nella forma EC (concentrato emulsionabile) comprendenti (% peso):

- 10-40% di uno o più composti ad attività insetticida scelti nella classe degli organofosfati, comprendenti il seguente gruppo (formula (I)):



(I)

in cui

L₁ è scelto tra ossigeno e zolfo,

L₂ e L₃, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra ossigeno, zolfo oppure un gruppo NH,

con la condizione che almeno uno tra L₁, L₂ e L₃ è zolfo ed almeno uno tra L₁, L₂ e L₃ è ossigeno,

M è scelto tra ossigeno, zolfo oppure NH;

- 1-20% di un additivo costituito da esteri metilici o etilici di acidi vegetali aventi lunghezza di catena C₁₀-C₂₀, saturi o insaturi, o loro miscele;

- 3-15% di uno o più tensioattivi scelti tra tensioattivi non ionici ed anionici, o loro miscele;

il complemento a 100% essendo costituito da uno o più solventi organici aventi le seguenti caratteristiche:

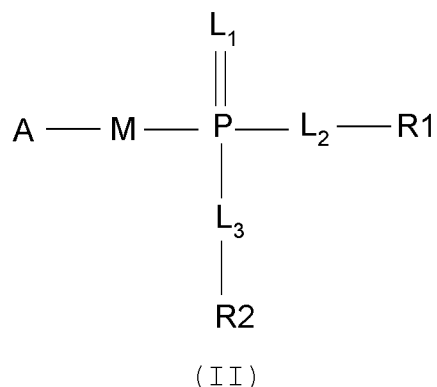
- capacità di solubilizzare il principio attivo, espressa come % in peso, a temperatura ambiente (20-25°C) per almeno il 5%;
- sostanziale immiscibilità con acqua.

Per sostanziale immiscibilità in acqua si intende che il solvente è insolubile in acqua a temperatura ambiente (20-25°C) a concentrazioni superiori al 3% in peso.

I composti ad attività insetticida della classe degli organofosfati possono essere utilizzati singolarmente o in miscela. Essi sono caratterizzati dal fatto di contenere il gruppo di formula (I) sopra riportato.

Questi insetticidi sono ben noti in commercio.. Si veda ad esempio il "Pesticide Manual" Ed. 2013, Index 4, pagina 1436, che riporta le formule dei composti appartenenti alla classe degli organofosfati ed i riferimenti ai metodi per la loro preparazione.

Preferibilmente i composti organofosfati che si utilizzano nella formulazione EC hanno la seguente formula (II):



in cui:

L_1 , L_2 , L_3 ed M sono come sopra definiti,

A è scelto tra uno dei seguenti gruppi:

- alchile C_1 - C_{10} , lineare o ramificato quando possibile, la catena alifatica potendo contenere quando possibile uno o più eteroatomi, preferibilmente uno o due, scelti tra O, S

oppure un gruppo scelto tra C=O e S=O; in cui gli atomi di idrogeno della catena sono opzionalmente sostituiti con uno o più dei seguenti gruppi: alogeno; un gruppo $-\text{CH}(\text{COOR}_3)$; un radicale di un estere dell'acido succinico avente formula $-\text{CH}(\text{COOR}_3)-\text{CH}_2(\text{COOR}_3)$, essendo R_3 alchile C_1-C_4 ;

quando alchile è C_1 un atomo di idrogeno dell'alchile è sostituito con uno dei seguenti gruppi:

$-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_3)$; 1,3,4-thiadiazol-2(3H)-one-il, in cui un atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione 5 è sostituito con un gruppo $\text{R}_3\text{O}-$; ftalimido; 3,4-diidro-4-oxobenzod-[1,2,3]-triazinil; 2,3-diidro-2-oxo-1,3-

benzoxazolil in cui l'atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione 6 è sostituito con alogeno; 2-oxo[1,3]-oxazolo[4,5-b]piridin-(2H)-il in cui l'atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione 6 è sostituito con alogeno; l'alchile C_1 può anche essere bisostituito, i sostituenti essendo rispettivamente un gruppo etossicarbonile e fenile; la catena alchilica C_1-C_{10} , quando è lineare, ha opzionalmente uno o più atomi di alogeno sull'atomo di carbonio in posizione terminale;

- gruppo aromatico con anello a 6 atomi di carbonio con uno o due sostituenti sull'anello aromatico scelti tra i seguenti: alogeno; CN; NO_2 ; SCH_3 ; R_3 e COOR_3 , in cui R_3 è come sopra definito;

- un sostituito scelto tra i seguenti: piridinile sostituito con uno o più atomi di alogeno; $-(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$; 2-oxo-2H-chromenil in cui due atomi di idrogeno di due atomi di carbonio diversi sono rispettivamente sostituiti con un gruppo alogeno e un gruppo R_3 come sopra definito; pirimidinile in cui in uno o due atomi di carbonio dell'anello un atomo di idrogeno è sostituito con un gruppo scelto tra alogeno, R_3 come sopra definito o dietilammino; 1,2-oxazolil in cui un atomo di idrogeno di un atomo di

carbonio dell'anello è sostituito con un gruppo fenile;
 pirazolil sostituito con un fenile a sua volta
 opzionalmente sostituito con un atomo di alogeno;

1,6-diidro-6-oxo-pyridazinil in cui un atomo di idrogeno di
 un atomo di carbonio dell'anello è sostituito con un gruppo
 fenile;

R1 ed R2, uguali o diversi, hanno i seguenti significati:
 idrogeno, alchile C₁-C₁₀ lineare o quando possibile
 ramificato, ad esempio -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉; opzionalmente
 quando l'alchile è lineare uno o due gruppi COOR₃ sono
 presenti sull'atomo di carbonio terminale.

Quando A è alchile preferibilmente l'alchile è C₁-C₄ e
 nella catena l'eteroatomo opzionale è zolfo e il gruppo
 opzionale è S=O; l'alogeno è preferibilmente cloro e
 l'alchile R₃ del gruppo estere è C₂H₅.

Quando A è alchile C₁ il sostituyente ftalimide è legato
 all'alchile tramite l'azoto; un atomo di idrogeno dell'atomo
 di carbonio in posizione 5 del gruppo [1,3,4-thiadiazol-
 2(3H)-one-il] è OCH₃ e l'atomo di azoto in posizione 3 è
 legato a C₁; in 3,4-diidro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazinil
 l'atomo di azoto in posizione 3 della triazina è legato a
 C₁; l'alogeno legato all'atomo di carbonio in posizione 6 di
 2,3-dihydro-2-oxo-1,3-benzoxazolil e di 2-oxo[1,3]-
 oxazolo[4,5-b]piridin-3(2H)-il è cloro; l'atomo di azoto in
 posizione 3 di 2,3-diidro-2-oxo-1,3-benzoxazolil è legato a
 C₁; l'atomo di azoto in posizione 3 di 2-oxo[1,3]-
 oxazolo[4,5-b]piridin-(2H)-il è legato a C1.

In A alchile lineare gli uno o più atomi di alogeno
 sull'atomo di carbonio in posizione terminale sono
 preferibilmente uguali tra di loro e uguali a cloro; quando
 la catena alchilica è etile sull'atomo di carbonio adiacente
 ad M (formula II) preferibilmente un atomo di idrogeno è

sostituito con cloro e sull'altro atomo di carbonio tre atomi di idrogeno sono sostituiti con cloro.

Quando A è un gruppo aromatico con anello a sei atomi di carbonio, il sostituyente alogeno è scelto tra cloro e bromo; un atomo di idrogeno in posizione para dell'anello aromatico può essere sostituito con un gruppo scelto tra alogeno, CN, NO₂, SCH₃; quando in posizione para vi è un gruppo alogeno, esso è scelto tra cloro e bromo e un atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione orto è sostituito con cloro; quando in posizione para vi è un gruppo NO₂ è opzionalmente presente un sostituyente R₃=metile in posizione meta; quando in posizione para vi è un gruppo SCH₃ in posizione meta è presente R₃=metile; il gruppo COOR₃ preferibilmente è in posizione orto dell'anello aromatico. L'alchile R₃ dell'estere preferibilmente è C₃H₇, più preferibilmente è isopropile.

Quando A ha il significato di piridinile, l'atomo di carbonio legato ad M è in posizione 2 dell'anello e un atomo di idrogeno rispettivamente degli atomi di carbonio in posizione 3, 5 e 6 dell'anello è sostituito con un gruppo alogeno, preferibilmente cloro.

Quando A ha il significato di -(C=O)CH₃, M=NH.

Quando A è un sostituyente 2-oxo-2H-chromenil, radicale della cumarina, l'atomo di carbonio in posizione 7 è legato a M, un atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio in posizione 3 è sostituito con un atomo di cloro e un atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio in posizione 4 è sostituito con metile.

Quando A il significato di pirimidinile, l'atomo di carbonio legato ad M è in posizione 2, 4 o 5 dell'anello pirimidinico; preferibilmente il gruppo sostituyente alogeno è cloro; quando in posizione 6 vi è un gruppo R₃ preferibilmente esso ha il significato di C₃H₇ e in

posizione 4 è opzionalmente presente un gruppo CH_3 ; più preferibilmente C_3H_7 è isopropile; quando in posizione 6 vi è un gruppo CH_3 in posizione 2 è opzionalmente presente un gruppo dietilammino; preferibilmente un atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio in posizione 2 è sostituito con $\text{R}_3=\text{C}_4\text{H}_9$, preferibilmente $\text{C}_4\text{H}_9=\text{tert-butile}$.

Quando A è un sostituyente 1,2-oxazolil, l'atomo di carbonio dell'anello in posizione 3 è legato a M, il sostituyente fenile è legato all'atomo di carbonio in posizione 5 dell'anello oxazolo.

Quando A è un sostituyente pirazolil, il sostituyente fenile è legato all'atomo di azoto in posizione 1; il sostituyente alogeno del fenile preferibilmente è cloro ed è in posizione para; l'atomo di carbonio dell'anello in posizione 4 è legato ad M.

Quando A è un sostituyente 1,6-diidro-6-oxo-piridazinil, l'atomo di carbonio in posizione 3 dell'anello è legato a M; il gruppo fenile è legato all'azoto in posizione 1 dell'anello.

In particolare i composti organofosfati preferiti sono i seguenti: Acephate, azamethiphos, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, cadusafos, chlorethoxyfos, chlorfenvinphos, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, coumaphos, cyanophos, demeton-S-methyl, diazinon, dichlofenthion, dichlorvos, dicrotophos, dimethoate, dimethylvinphos, disulfoton, ethoprophos, famphur, fenamiphos, fenitrothion, fenthion, heptenophos, isofenphos-methyl, isopropyl-O-(methoxyamino thiophosphoryl) salicylate, isoxathion, malathion, methamidophos, methidathion, mevinphos, monocrotophos, naled, omethoate, oxydemeton-methyl, parathion, parathion-methyl, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, pyraclofos, pyridaphenthion, quinalphos,

tebupirimfos, temephos, terbufos, thiometon, triazophos, trichlorfon, vamidothion.

I più preferiti sono chlorpyrifos, chlorpyrifos methyl, dimethoate, phosmet.

Preferibilmente la quantità dei composti organofosfati nella formulazione, espressa come per cento in peso, è compresa tra 20 e 25%.

Gli esteri metilici e/o etilici di acidi vegetali C_{10} - C_{20} sono commercialmente noti anche con la denominazione biodiesel. Preferibilmente questi esteri vengono ottenuti per transesterificazione di oli vegetali con alcol metilico o etilico. Preferibilmente gli oli vegetali che si utilizzano sono olio di colza, soia, olio di girasole, canola, ecc.

La catena di detti acidi vegetali C_{10} - C_{20} può contenere uno o più insaturazioni di tipo etilenico, preferibilmente in numero non superiore a tre e preferibilmente alternate lungo la catena. Ancora più preferibilmente le insaturazioni non sono adiacenti.

Gli acidi vegetali che vengono esterificati preferibilmente hanno lunghezza di catena C_{12} - C_{18} .

Gli esteri etilici e/o metilici degli acidi vegetali C_{10} - C_{20} noti con la denominazione biodiesel e che vengono utilizzati nella presente invenzione sono caratterizzati dai seguenti parametri analitici:

Valore di acido (mg KOH/g)	≤ 1
Valore di iodio (g I_2 /100g)	105-120
Acqua residua (% peso)	$\leq 0,2$
Densità a 25°C (g/ml)	0,875-0,877

Preferibilmente come additivo A) si utilizzano gli esteri metilici degli acidi vegetali C_{10} - C_{20} .

In genere i solventi organici che si utilizzano sono poco volatili, ad esempio hanno volatilità inferiore a 0,10

secondo ASTM D3539 (rif. butilacetato=1); oppure la volatilità è superiore a 100 se espressa secondo DIN 53170 (rif. etere etilico =1).

Esempi di solventi organici sono i seguenti:

- alchilbenzeni aventi un numero di atomi di carbonio da 7 a 20, preferibilmente da 7 a 16, e loro miscele, in cui l'alchile può essere lineare o ramificato. Si possono citare, ad esempio, xilene, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND, preferibilmente detti alchilbenzeni sono esenti da residui naftalenici, come per esempio gli alchilbenzeni noti con il nome commerciale di Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND;
- esteri alchilici C₇-C₉ dell'acido acetico, lineari o ramificati, preferibilmente lineari. Ad esempio eptilacetato (Exxate® 700, Exxate® 900).

Nel formulato EC si possono anche utilizzare miscele dei solventi organici sopra indicati.

Preferibilmente il solvente organico utilizzato nella formulazione della presente invenzione solubilizza il principio attivo per il 10%, più preferibilmente per almeno il 20% in peso.

Preferibilmente la quantità totale di tensioattivi nella formulazione della presente invenzione è compresa tra 5 e 12%.

I tensioattivi non ionici che si possono utilizzare nella formulazione della presente invenzione sono ad esempio scelti tra i seguenti: alcoli grassi C₁₀-C₁₈ polietossilati, lineari o ramificati, in cui preferibilmente il numero di etossile (EO) varia da 5 a 10; olio di ricino polietossilato, in cui preferibilmente il numero di etossile varia da 15 a 40, più preferibilmente 25-35; distirilfenoli polietossilati aventi numero di etossile preferibilmente compreso tra 12-25, più preferibilmente 15-20;

tristirilfenoli polietossilati aventi numero di etossile compreso tra 15-40, preferibilmente 16-25; mono- di e tri-esteri C_{12} - C_{18} di sorbitano polietossilato, in cui il numero di etossile varia da 4 a 20, ad esempio sorbitan monolaurato 4-20 EO, sorbitan monopalmitato 20 EO, sorbitan monostearato 4-20 EO, sorbitan trioleato 20 EO, sorbitan tristearato 20 EO, sorbitan monooleato 20 EO, commercialmente noto come Tween-80®; C_{10} - C_{16} alchil poliglicosidi (eteri di piranosidi o loro oligomeri), opzionalmente polietossilati o popliprossilati, generalmente disponibili in miscele in cui detti alchilpoliglicosidi hanno diverso grado di etossile o propossile, generalmente compreso tra 10 e 25; alcoli alifatici C_8 - C_{14} polietossilati-polipropossilati; poliaril fenolietossilati, in cui il numero di etossile/propossile è compreso tra 15 e 40.

I tensioattivi anionici sono preferibilmente scelti tra i seguenti: sali alcalini o alcalino terrosi di C_8 - C_{16} alchilbenzensolfonati, ad es. dodecilbenzensolfonato di calcio; sali alcalini o alcalino terrosi di C_{10} - C_{14} alchilsolfati, preferibilmente i corrispondenti sali di calcio o sodio.

Preferibilmente nella formulazione della presente invenzione si utilizzano miscele di tensioattivi non ionici ed anionici.

In queste miscele di tensioattivi non ionici ed anionici la percentuale di tensioattivi non ionici è compresa tra 40 e 70% riferito al per cento in peso totale dei tensioattivi nella formulazione EC.

Il formulato EC può opzionalmente contenere, in aggiunta agli insetticidi organofosfati, altri pesticidi di classi diverse degli organofosfati, in funzione dell'applicazione a cui il formulato è destinato, con la condizione che i pesticidi opzionali aggiunti siano solubili nel solvente

organico che viene utilizzato nella preparazione del concentrato emulsionabile. In questo caso la percentuale di solvente nella formulazione viene diminuita di una quantità uguale a quella dei pesticidi opzionali aggiunti. Le quantità degli opzionali pesticidi che vengono aggiunti sono quelle note nell'arte.

Costituisce un altro oggetto della presente invenzione un processo per preparare la formulazione EC, comprendente i seguenti step:

- a) solubilizzazione del principio attivo e dell'opzionale pesticida nel solvente organico utilizzato per la preparazione dell'EC,
- b) aggiunta di uno o più tensioattivi scelti tra tensioattivi non ionici ed anionici, o loro miscele,
- c) aggiunta dell'additivo costituito da esteri metilici e/o etilici di acidi vegetali, come sopra definiti.

Costituisce un altro oggetto della presente invenzione l'uso di un additivo costituito da esteri etilici e/o metilici di acidi vegetali come sopra definiti, o loro miscele, per ridurre l'odore che si sviluppa a seguito della distribuzione in campo di formulati a base solvente nella forma EC, diluiti con acqua alla dose applicativa, e contenenti come attivo uno o più composti ad attività insetticida scelti nella classe degli organofosfati.

Come detto, la Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che l'aggiunta dell'additivo della presente invenzione, costituito da esteri di acidi vegetali come sopra definiti a formulati a base solvente nella forma EC, contenenti come attivo uno o più composti organofosfati come sopra definiti, diluiti con acqua alla dose applicativa, consente di ridurre o di eliminare l'odore che si sviluppa durante la distribuzione in campo di questi insetticidi.

Inoltre la Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che la stabilità chimico fisica, l'attività biologica, le caratteristiche di maneggevolezza (handling) e di sicurezza vengono sostanzialmente mantenute quando alle formulazioni EC viene aggiunto l'additivo come sopra definito degli esteri di acidi vegetali.

I seguenti esempi vengono dati a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPI

Caratterizzazione

Valore di acido

La determinazione viene eseguita secondo AOCS cd 3d-63.

Valore di iodio

La determinazione viene eseguita secondo Oleon OA-020.

Acqua residua

La determinazione viene eseguita secondo AOCS Ca 2e-84.

Densità

La determinazione viene eseguita secondo ISO 3675.

Valutazione dell'odore

E' stata simulata un'applicazione in campo (frutteto) utilizzando un atomizzatore. 300 ml del prodotto formulato sono stati diluiti in 100 L (litri) di acqua. Si sono utilizzati circa 1500 L/ha.

E' stato istruito un gruppo di 9 persone per la valutazione dell'odore utilizzando la seguente scala numerica a punteggio: (score):

- 0 Nessun odore
- 1 L'operatore avverte un odore insolito, ma non riesce a definire con certezza se esso è legato o meno al trattamento
- 2 L'operatore avverte un odore insolito, ma non sgradevole, che è ritenuto provenire dal trattamento

- 3 L'operatore avverte un odore insolito, leggermente
sgradevole, che ritiene dovuto al trattamento
- 4 L'operatore avverte un odore sgradevole e prova disagio
a sostare in prossimità della zona trattata
- 5 L'operatore avverte un odore molto sgradevole e l'aria
risulta poco respirabile al punto che non si può
rimanere a lungo sul posto
- 6 L'odore è estremamente sgradevole al punto che risulta
impossibile rimanere sul posto.

In totale sono state effettuate tre sedute di valutazione (assessments) rispettivamente a 2, 6 e 24 ore dall'applicazione in campo. I valori numerici sono stati analizzati mediante calcolo statistico utilizzando un software ARM. L'analisi statistica è stata basata sul Bartlett's test e Student-Newman-Keuls (S-N-K) multiple comparison test.

ESEMPIO 1

Preparazione EC contenente chlorpyrifos-metil

22,1 g di chlorpyrifos-metil tecnico avente purezza 97% vengono miscelati con 52,9 g di Solvesso® 150 ND sotto agitazione. Vengono poi aggiunti 5,0 g di Geronol® FF6E (miscela di calcio dodecilbenzenesolfonato e poliarilfenolo etossilato in cui il dodecilbenzene solfonato <15% peso e il poliarilfenolo etossilato è compreso tra circa 25% e circa 65% peso, la differenza a 100 essendo una miscela di solventi) e 5,0 g di Geronol® FF4E (miscela di calcio dodecilbenzene solfonato e poliarilfenolo etossilato in cui il dodecilbenzene solfonato è compreso tra 25% e circa 50% e il poliarilfenolo etossilato <25%, la differenza a 100 essendo una miscela di solventi). Successivamente vengono aggiunti, sotto agitazione, scaldando a 40°C 15,0 g di additivo biodiesel, costituito da esteri metilici di oli vegetali C₁₀-C₂₀.

ESEMPIO 2

E' stata utilizzata la formulazione dell'esempio 1 ma comprendente una quantità di biodiesel inferiore, pari al 10% sul totale della composizione (inizialmente 15% in peso), ed aggiungendo una corrispondente quantità (5% in peso) di solvente.

ESEMPIO 3

E' stata utilizzata la formulazione dell'esempio 1 ma comprendente una quantità di biodiesel pari al 20% e diminuendo la quantità di solvente di 5% in peso.

ESEMPIO 4 Confronto

E' stata ripetuta la preparazione dell'esempio 1 ma omettendo l'aggiunta dell'additivo dell'invenzione ed aumentando di una pari quantità il solvente utilizzato.

ESEMPIO 5Valutazione dell'odore della formulazione dell'Esempio 1 e dell'Esempio 4 Confronto

E' stato utilizzato il metodo descritto nella caratterizzazione impiegando la composizione dell'esempio 1 e la composizione dell'esempio 4 confronto.

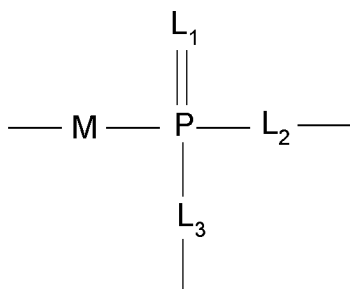
Utilizzando la composizione dell'esempio 1 dopo due ore dall'applicazione in campo non è stato rilevato alcun odore significativo dovuto a chlorpyriphos-metil.

Utilizzando la composizione dell'esempio 4 confronto dopo lo stesso periodo di tempo l'odore aveva intensità confrontabile a quello iniziale.

RIVENDICAZIONI

1. Formulazioni a base solvente nella forma EC comprendenti (% peso):

- 10-40% di uno o più composti ad attività insetticida scelti nella classe degli organofosfati, comprendenti il seguente gruppo (formula (I)):



(I)

in cui:

L₁ è scelto tra ossigeno e zolfo,

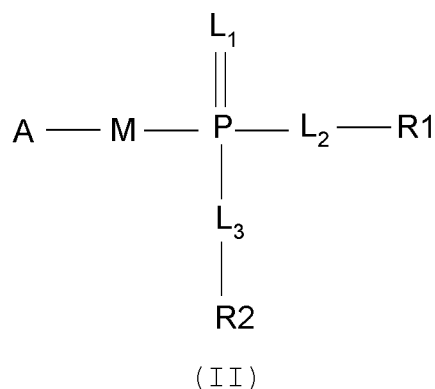
L₂ e L₃, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra ossigeno, zolfo oppure un gruppo NH,

con la condizione che almeno uno tra L₁, L₂ e L₃ è zolfo ed almeno uno tra L₁, L₂ e L₃ è ossigeno,

M è scelto tra ossigeno, zolfo oppure NH;

- 1-20% di un additivo costituito da esteri metilici o etilici di acidi vegetali aventi lunghezza di catena C₁₀-C₂₀, saturi o insaturi, o loro miscele;
 - 3-15% di uno o più tensioattivi scelti tra tensioattivi non ionici ed anionici, o loro miscele;
- il complemento a 100% essendo costituito da uno o più solventi organici aventi le seguenti caratteristiche:

- capacità di solubilizzare il principio attivo, espressa come % in peso, a temperatura ambiente (20-25°C) per almeno il 5%;
 - sostanziale immiscibilità con acqua.
2. Formulazioni secondo la riv. 1, in cui i composti organofosfati hanno la seguente formula (II):



in cui:

L_1 , L_2 , L_3 ed M sono come sopra definiti,

A è scelto tra uno dei seguenti gruppi:

- alchile C_1 - C_{10} , lineare o ramificato quando possibile, la catena alifatica potendo contenere quando possibile uno o più eteroatomi, preferibilmente uno o due, scelti tra O, S oppure un gruppo scelto tra C=O e S=O; in cui gli atomi di idrogeno della catena sono opzionalmente sostituiti con uno o più dei seguenti gruppi: alogeno; un gruppo $-CH(COOR_3)$; un radicale di un estere dell'acido succinico avente formula $-CH(COOR_3)-CH_2(COOR_3)$, essendo R_3 alchile C_1 - C_4 ; quando alchile è C_1 un atomo di idrogeno dell'alchile è sostituito con uno dei seguenti gruppi:

- (C=O)-NH(CH₃); 1,3,4-thiadiazol-2(3H)-one-il, in cui un atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione 5 è sostituito con un gruppo R_3O- ; ftalimido; 3,4-diidro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazinil; 2,3-diidro-

2-oxo-1,3-benzoxazolil in cui l'atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione 6 è sostituito con alogeno; 2-oxo[1,3]-oxazolo[4,5-b]piridin-(2H)-il in cui l'atomo di idrogeno dell'atomo di carbonio in posizione 6 è sostituito con alogeno; l'alchile C₁ può anche essere bisostituito, i sostituenti essendo rispettivamente un gruppo etossicarbonile e fenile; la catena alchilica C₁-C₁₀, quando è lineare, ha opzionalmente uno o più atomi di alogeno sull'atomo di carbonio in posizione terminale;

- gruppo aromatico con anello a 6 atomi di carbonio con uno o due sostituenti sull'anello aromatico scelti tra i seguenti: alogeno; CN; NO₂; SCH₃; R₃ e COOR₃, in cui R₃ è come sopra definito;

- un sostituito scelto tra i seguenti: piridinile sostituito con uno o più atomi di alogeno; -(C=O)CH₃; 2-oxo-2H-chromenil in cui due atomi di idrogeno di due atomi di carbonio diversi sono rispettivamente sostituiti con un gruppo alogeno e un gruppo R₃ come sopra definito; pirimidinile in cui in uno o due atomi di carbonio dell'anello un atomo di idrogeno è sostituito con un gruppo scelto tra alogeno, R₃ come sopra definito o dietilammino; 1,2-oxazolil in cui un atomo di idrogeno di un atomo di carbonio dell'anello è sostituito con un gruppo fenile; pirazolil sostituito con un fenile a sua volta opzionalmente sostituito con un atomo di alogeno;

1,6-diidro-6-oxo-pyridazinil in cui un atomo di idrogeno di un atomo di carbonio dell'anello è sostituito con un gruppo fenile;

R₁ ed R₂, uguali o diversi, hanno i seguenti significati: idrogeno, alchile C₁-C₁₀ lineare o quando possibile ramificato, ad esempio -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉;

opzionalmente quando l'alchile è lineare uno o due gruppi COOR_3 sono presenti sull'atomo di carbonio terminale.

3. Formulazioni secondo le rivv. 1-2 in cui i composti organofosfati sono scelti tra i seguenti: Acephate, azamethiphos, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, cadusafos, chlorethoxyfos, chlorfenvinphos, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, coumaphos, cyanophos, demeton-S-methyl, diazinon, dichlofenthion, dichlorvos, dicrotophos, dimethoate, dimethylvinphos, disulfoton, ethoprophos, famphur, fenamiphos, fenitrothion, fenthion, heptenophos, isofenphos-methyl, isopropyl-O-(methoxyamino thiophosphoryl) salicylate, isoxathion, malathion, methamidophos, methidathion, mevinphos, monocrotophos, naled, omethoate, oxydemeton-methyl, parathion, parathion-methyl, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, pyraclofos, pyridaphenthion, quinalphos, tebupirimfos, temephos, terbufos, thiometon, triazophos, trichlorfon, vamidothion.
4. Formulazioni secondo la riv. 3 in cui i composti organofosfati sono scelti tra chlorpyrifos, chlorpyrifos methyl, dimethoate e phosmet.
5. Formulazioni secondo le rivv. 1-4 in cui gli esteri metilici e/o etilici di acidi vegetali C_{10} - C_{20} vengono ottenuti per transesterificazione di oli vegetali scelti tra olio di colza, soia, girasole e canola con alcol metilico o etilico e la catena di detti acidi C_{10} - C_{20} opzionalmente contiene una o più insaturazioni di tipo etilenico, preferibilmente non superiori a tre e alternate lungo la catena.

6. Formulazioni secondo la riv. 5 in cui gli esteri etilici o metilici di acidi vegetali C₁₀-C₂₀ sono caratterizzati dai seguenti parametri analitici:
- | | |
|--|-------------|
| Valore di acido (mg KOH/g) | ≤1 |
| Valore di iodio (g I ₂ /100g) | 105-120 |
| Acqua residua (% peso) | ≤0,2 |
| Densità a 25°C (g/ml) | 0,875-0,877 |
7. Formulazioni secondo le rivv. 1-6 in cui i solventi organici che si utilizzano sono scelti tra i seguenti:
- alchilbenzeni aventi un numero di atomi di carbonio da 7 a 20 e loro miscele, essendo l'alchile lineare o ramificato;
 - esteri alchilici C₇-C₉ dell'acido acetico, lineari o ramificati.
8. Formulazioni secondo le rivv. 1-7 in cui i tensioattivi non ionici sono scelti tra i seguenti: alcoli grassi C₁₀-C₁₈ polietossilati, lineari o ramificati, in cui il numero di etossile (EO) varia da 5 a 10; olio di ricino polietossilato, in cui il numero di etossile varia da 15 a 40; distirilfenoli polietossilati aventi numero di etossile compreso tra 12-25; tristirilfenoli polietossilati aventi numero di etossile compreso tra 15-40; mono- di e tri-esteri C₁₂-C₁₈ di sorbitano polietossilato, in cui il numero di etossile varia da 4 a 20; C₁₀-C₁₆ miscele di alchil poliglicosidi opzionalmente polietossilati o poliprossilati, in cui detti alchilpoliglicosidi hanno diverso grado di etossile o propossile, compreso tra 10 e 25; alcoli alifatici C₈-C₁₄ polietossilati-polipropossilati; poliaril fenolietossilati, in cui il numero di etossile/propossile è compreso tra 15 e 40.
9. Formulazioni secondo le rivv. 1-7 in cui i tensioattivi anionici sono scelti tra i seguenti: sali

alcalini o alcalino terrosi di C₈-C₁₆ alchilbenzensolfonati; sali alcalini o alcalino terrosi di C₁₀-C₁₄ alchilsolfati.

10. Formulazioni secondo le rivv. 1-9 in cui si utilizzano miscele di tensioattivi non ionici ed anionici.
11. Formulazioni secondo la riv. 10, in cui la percentuale di tensioattivi non ionici è compresa tra 40 e 70% riferito al per cento in peso totale dei tensioattivi nella formulazione EC.
12. Formulazione secondo le rivv. 1-11 contenenti, in aggiunta agli insetticidi organofosfati, pesticidi di classi diverse con la condizione che siano solubili nel solvente organico della formulazione EC, la percentuale di solvente essendo diminuita di una quantità uguale a quella dei pesticidi opzionali aggiunti.
13. Processo per preparare la formulazione delle rivv. 1-12 comprendente i seguenti step:
 - a) solubilizzazione del principio attivo e dell'opzionale pesticida nel solvente organico utilizzato per la preparazione dell'EC,
 - b) aggiunta di uno o più tensioattivi scelti tra tensioattivi non ionici ed anionici, o loro miscele,
 - c) aggiunta dell'additivo costituito da esteri metilici e/o etilici di acidi vegetali, come sopra definiti.
14. Uso di un additivo costituito da esteri etilici e/o metilici di acidi vegetali, o loro miscele, delle rivv. 1-12 per ridurre l'odore che si sviluppa a seguito della distribuzione in campo di formulati a base solvente nella forma EC delle rivv. 1-12, diluiti con acqua alla dose applicativa, e contenenti come attivo uno o più composti ad attività insetticida scelti nella classe degli organofosfati.