

## Epreuve du candidat (Epreuve A/1992 Chimie)

### Note annexe

On suppose que la demande de brevet européen désigne tous les pays Etats contractants de la CBE.

Conformément à l'article 167(2) CBE, l'Espagne a émis une réserve pour la protection des produits chimiques (valable jusqu'en octobre 1992).

Il faudra déposer un jeu de revendications pour l'Espagne à part où :

Les revendications 3 et 4 seront supprimées et peuvent être remplacées par des revendications de procédés de préparation des composés (art. 167(2)). En fait, les composés de formule (A) seraient couverts par les revendications actuelles 5 et 6.

Il suffit juste de supprimer les revendications 3 et 4 pour le jeu espagnol.

### Description

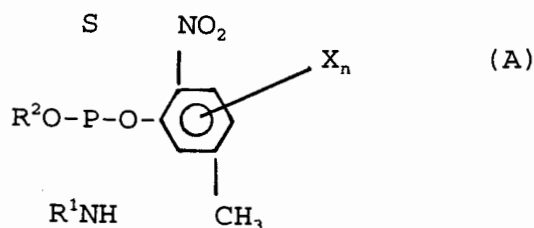
La présente invention concerne l'utilisation comme substances actives herbicides des composés du type ester de l'acide amidothionophosphorique, les composés utilisés qui sont nouveaux, les formulations herbicides les contenant ainsi que les procédés de traitement herbicide des surfaces cultivées.

On connaît dans l'état de la technique, certains composés esters de l'acide amidothionophosphorique chlorés tels que ceux décrits dans le document I. Ils sont utilisés pour inhiber la croissance des plantes indésirables. Ils présentent l'inconvénient d'être toxiques à l'égard des plantes utiles à partir de certaines doses relativement élevées.

D'autres composés de ce type ont été mis en oeuvre pour lutter contre les mauvaises herbes. Le document II décrit des composés comportant un groupement 4-nitrophényl-oxy. Ils doivent, pour être efficaces, être utilisés à des doses relativement élevées (10 à 15 kg/ha) pour empêcher complètement la croissance des mauvaises herbes.

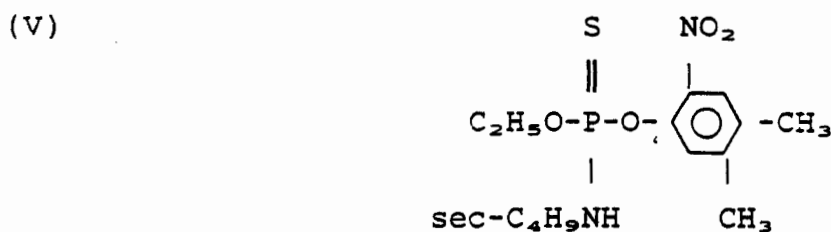
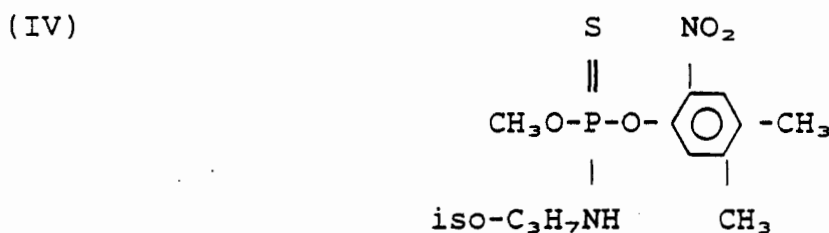
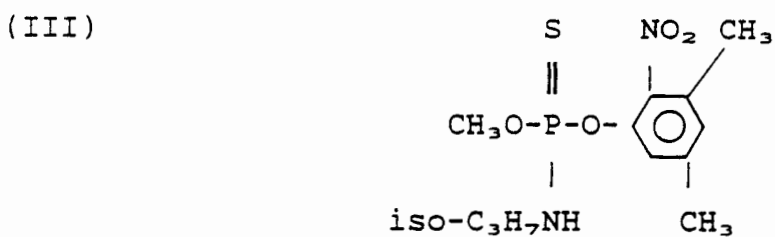
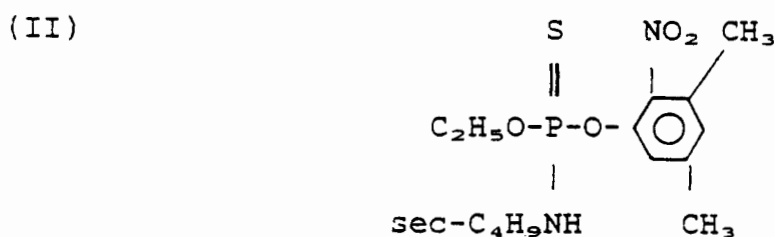
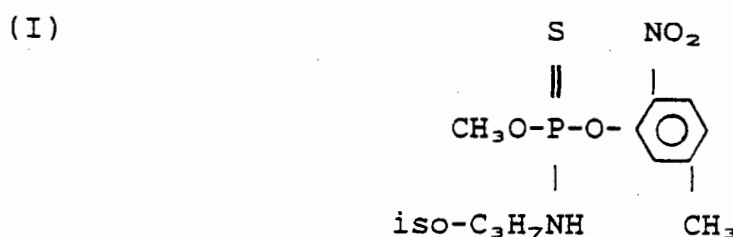
La demanderesse vient de découvrir d'une manière surprenante, qu'il était possible d'utiliser comme substance active herbicide, des composés esters de l'acide amidothionophosphorique particuliers présentant une très faible phytotoxicité à l'égard des plantes cultivées, une grande efficacité à de faibles concentrations, par exemple, de 0,5 à 5 kg/ha. Ils ne sont pas par ailleurs toxiques pour les mammifères.

Les composés utilisés selon l'invention comme substances actives herbicides répondent à la formule suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup> est un groupe alkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, R<sup>2</sup> un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, X un groupe méthyle et n un nombre entier de 0 à 3.

Les composés préférentiels utilisés selon la présente invention sont choisis parmi ceux de formule suivante :

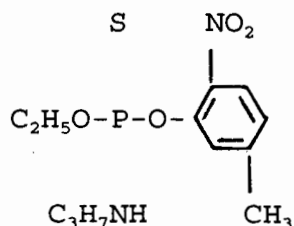


Parmi ces composés ce sont les composés IV et V qui ont une activité herbicide particulièrement élevée.

....

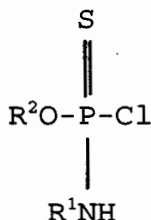
Parmi ces composés ce sont les composés IV et V qui ont une activité herbicide particulièrement élevée.

Les composés de formule (A) selon la présente invention sont nouveaux à l'exception du composé particulier de formule

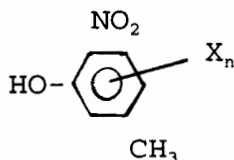


qui a été décrit dans le document III comme agent de modification de résines synthétiques ou comme additif dans les huiles utilisées sous pression.

Les composés de l'invention de formule (A) telle que définie précédemment peuvent être préparés de manière appropriée par réaction d'un chlorure de l'acide thionophosphorique de formule



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les mêmes significations que dans la formule indiquée plus haut, avec un nitrophénol répondant à la formule



(dans laquelle X et n ont les significations indiquées ci-dessus). La réaction est effectuée dans un solvant organique en présence d'un agent neutralisant l'acide.

En tant que solvants organiques on peut avoir recours à de nombreux hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou d'autres solvants polaires aprotiques, tels que le benzène, le toluène, le chlorure de méthylène et le dioxane. Toutefois, des nitriles aliphatiques inférieurs, de préférence ceux dont la température d'ébullition ne dépasse pas environ 100° C, tels que l'acétonitrile et le propionitrile, ont été particulièrement efficaces. En tant qu'agent neutralisant l'acide, on peut utiliser aussi bien des composés minéraux, tels que le carbonate de potassium, que des bases organiques, telles que la triéthylamine ou la pyridine.

La réaction est effectuée habituellement entre la température ambiante et 120° C, et de préférence à des températures de 40 à 70° C. La conversion nécessite, selon la température choisie, de 2 à 5

heures environ. Si l'on souhaite obtenir à l'issue de la réaction le produit exempt de solvant, on élimine celui-ci de préférence par distillation sous pression réduite. On obtient ainsi un produit brut huileux. Ce produit brut peut être purifié ensuite par des lavages répétés, par exemple à l'aide de benzène et d'eau et par chromatographie sur colonne avec de l'alumine active.

Nos composés peuvent être utilisés sans crainte pour le traitement de surfaces cultivées. Ils ont un fort effet herbicide à l'égard d'un grand nombre de mauvaises herbes.

Ils sont particulièrement appropriés au traitement sélectif des mauvaises herbes, surtout lorsque l'herbicide est appliqué aux surfaces cultivées avant la germination des plantes utiles ou avant celle des mauvaises herbes.

Les mauvaises herbes qui peuvent être traitées avec succès à l'aide de notre herbicide, sont celles qui appartiennent à la famille des graminées, comme le panic pied-de-coq (*Echinochloa crus-galli*), la sanguinette (*Digitaria sanguinalis*), la miliasse (*setaria viridis*), mais également à la famille des mauvaises herbes latifoliées, comme le pourpier commun (*Portulaca oleracea*), le chénopode blanc commun (*Chenopodium album*), la monochoria et la stellaire (*Stellaria media*).

Les herbicides contenant l'un des nouveaux composés comme substance active peuvent, selon la concentration utilisée, inhiber complètement la croissance des mauvaises herbes mentionnées ci-dessus sans aucune phytotoxicité significative à l'égard des plantes cultivées telles que le riz, le soja, les petits pois ou le coton. Comme indiqué plus haut, c'est lorsqu'elles ont été utilisées avant la germination des mauvaises herbes, dans les quantités mentionnées ci-dessus, que les substances se sont avérées les plus efficaces.

Nos composés peuvent être utilisés tels qu'on les obtient lors de la fabrication, mais, de préférence, sont mis en oeuvre sous une formulation appropriée. On retiendra notamment l'application sous forme de poudres mouillables, de granulés, de compositions pulvérisables à base d'huile ou de concentrés émulsifiables. Ces formulations sont préparées par mélange de la substance active avec des additifs, par exemple des charges solides et/ou des solvants. Avantagusement on utilisera aussi des substances tensio-actives, des agents dispersants ou des agents émulsifiants. En tant que charges solides on peut envisager par exemple le kaolin moulu ou l'argile de fine granulométrie. En tant que solvants on utilisera par exemple le benzène ou le toluène et plus particulièrement la cyclohexanone.

De telles formulations seront bien évidemment adaptées au but envisagé et au procédé de mise en oeuvre retenu. Par ailleurs, il est également possible d'appliquer la substance active herbicide ou une formulation la contenant en mélange avec des fongicides et des insecticides ainsi qu'avec des engrais. Il s'est avéré particulièrement avantageux de fournir l'herbicide en tant que concentré émulsifiable pouvant être dilué avec de l'eau.

Pour préparer un tel concentré émulsifiable, on dissout les composés dans l'un des solvants cités et on les mélange avec un agent émulsifiant. En tant qu'agent émulsifiant on ajoute au mélange liquide par exemple un éther de polyéthylèneglycol ou un mélange d'un acide gras polyéthoxylé et d'un alkylphénol polyéthoxylé.

Un concentré herbicide émulsifiable, utilisable avantageusement comme formulation liquide, présente la composition suivante :

10 à 30% en poids d'une substance active sous forme d'un composé répondant à la formule indiquée plus haut,  
50 à 70% en poids de cyclohexanone en tant que solvant, et  
10 à 20% en poids d'éther de polyéthylèneglycol en tant qu'émulsifiant.

Pour garantir une bonne aptitude à la répartition de la substance active, il est avantageux d'ajouter à la formulation également un agent d'étalement. En tant qu'agent d'étalement on peut utiliser des alcools gras ou des esters d'un acide gras. Le myristate et le palmitate d'isopropyle se sont révélés particulièrement efficaces en tant qu'agent d'étalement. Ils sont ajoutés avantageusement en une proportion de 5 à 10% en poids par rapport au concentré émulsifiable.

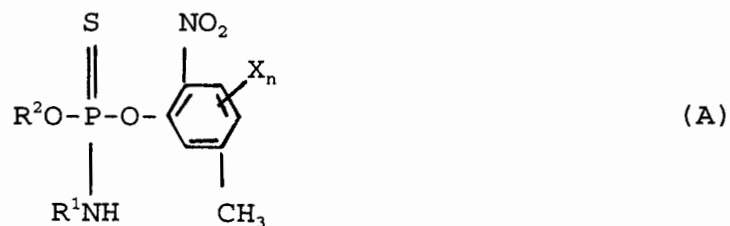
Toutefois, la présence d'une quantité relativement importante d'agent d'étalement dans la formulation peut dans certains cas donner lieu à des problèmes de stabilité. Lors du stockage, les formulations peuvent se décomposer plus ou moins fortement. Ce processus peut être évité en particulier par l'addition d'un agent stabilisant. On peut envisager d'utiliser en tant qu'agent stabilisant de l'acide méthane-sulfonique, l'acide benzène-sulfonique, l'acide tétrapropylène-benzène-sulfonique, et en particulier l'acide 2-nitrobenzoïque. Lesdits agents stabilisants sont ajoutés au concentré émulsifiable, le cas échéant, en une quantité de 0,5 à 1% en poids.

Un tel concentré stabilisé est particulièrement approprié dans le cas de la lutte contre les mauvaises herbes dans les cultures de riz repiqué ou semé en cultures submergées, étant donné que même un concentré non dilué peut être répandu directement à la surface de l'eau.

L'excellente activité herbicide des composés répondant aux formules I à V indiquées plus haut est illustrée à l'aide des exemples suivants.

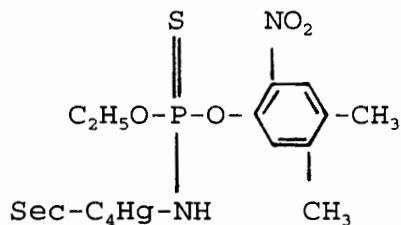
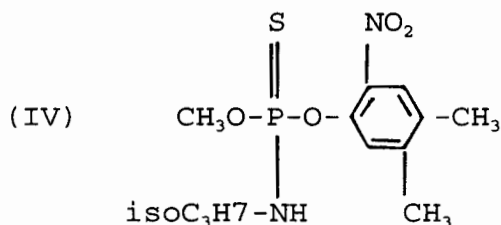
## Revendications

1. Utilisation comme agents actifs herbicides des composés répondant à la formule suivante :



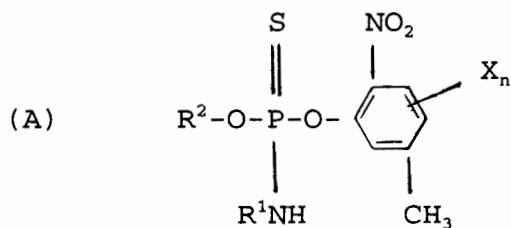
dans laquelle R<sup>1</sup> est un groupe alkyle ayant de 3 à 4 atomes de carbone, X est un groupe méthyle, et n est un nombre entier de 0 à 3 et R<sup>2</sup> désigne un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

2. Utilisation selon la revendication 1 du composé de formule suivante (IV) ou (V) :



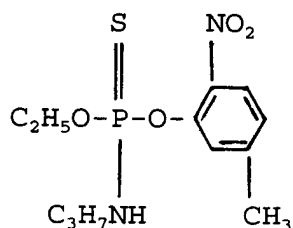
(V)

3. Composés répondant à la formule suivante :

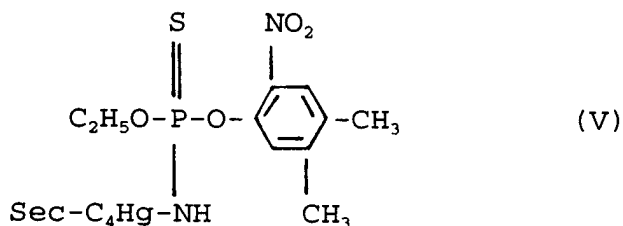
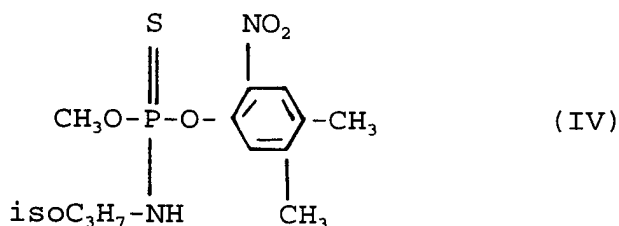


dans laquelle R<sup>1</sup> est un groupe alkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, R<sup>2</sup> est un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de

carbone, X désigne méthyle et n est un nombre entier de 0 à 3, à l'exception du composé de formule :



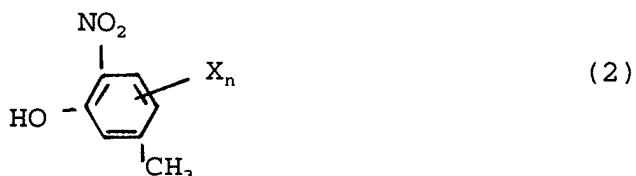
4. Composés selon la revendication 3, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi ceux de formules suivantes :



5. Procédé de préparation des composés de formule (A) telle que définie dans la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir un chlorure de l'acide thionosphorique de formule :



dans laquelle R<sup>1</sup> est un groupe alkyle ayant 3 à 4 atomes de carbone et R<sup>2</sup> est un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone avec un nitrophénol de formule :



où X désigne méthyle et n est un nombre entier de 0 à 3, dans un solvant organique en présence d'un agent neutralisant ledit acide.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le solvant organique est un nitrile aliphatique inférieur.
7. Composition herbicide caractérisée par le fait qu'elle contient à titre de substance active herbicide, au moins un composé de formule (A) telle que définie dans la revendication 1.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une poudre mouillable, de granules, d'une formulation à base d'huile pulvérisable ou d'un concentré émulsifiable diluable dans l'eau.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des agents tensio-actifs, des agents émulsifiants, des solvants, des agents dispersants, des charges solides, des fongicides, des insecticides, des engrais ou leurs mélanges.
10. Concentré émulsifiable diluable dans l'eau selon la revendication 8 ou 9, caractérisé par le fait qu'il contient un solvant organique et un agent émulsifiant.
11. Concentré selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'il contient :
  - 10 à 30% en poids de composé de formule (A) telle que définie dans la revendication 1 ;
  - 50 à 70% en poids de cyclohexanone ;
  - 10 à 20 % en poids d'éther de polyéthylène glycol.
12. Concentré selon la revendication 11, caractérisé par le fait qu'il contient au plus un agent d'étalement.
13. Concentré selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il contient comme agent d'étalement le myristate ou le palmitate d'isopropyle.
14. Concentré selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il contient en plus un agent stabilisant dans une quantité de 0,5 à 1% en poids.
15. Procédé de traitement herbicide, sur des surfaces cultivées, caractérisé par le fait qu'on applique sur la surface cultivée une composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 14.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait qu'on applique la composition herbicide sur la surface cultivée avant la germination des plantes utiles ou avant celle des mauvaises herbes.
17. Procédé de traitement herbicide dans les cultures de riz repiqué ou semé en cultures submergées caractérisé par le fait

qu'on applique sur lesdites cultures un concentré émulsifiable dilué ou non dans l'eau tel que défini dans les revendications 10 à 14.