

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 624 761

②1 N° d'enregistrement national :

87 17634

⑤1 Int Cl⁴ : B 01 J 2/06; A 01 N 25/12; C 07 C 69/743.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 décembre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 23 juin 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ROUSSEL-UCLAF, Société anonyme ré-
gie par les articles 118 à 150 de la loi sur les Sociétés
commerciales.* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Colette Meinard ; Jean-Claude Suglia ; C.
Taranta.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marie-José Tonnellier.

⑤4 Granulés à base de polymères hydrophiles sur lesquels sont absorbés une formulation aqueuse renfermant un ou plusieurs principes actifs.

⑤7 Granulés, caractérisés en ce qu'ils sont préparés en ajoutant à des granulés de polymères hydrophiles, une émulsion aqueuse renfermant un ou plusieurs principes actifs, puis en séchant pour obtenir ainsi les granulés recherchés.

Les granulés de l'invention trouvent leur application dans le domaine phytosanitaire et dans le domaine pharmaceutique humain et animal.

FR 2 624 761 - A1

La présente invention concerne des granulés à base de polymères hydrophiles, sur lesquels sont absorbés une formulation aqueuse renfermant un ou plusieurs principes actifs.

L'invention a pour objet des granulés, caractérisés en ce qu'ils
5 sont préparés en ajoutant à des granulés de polymères hydrophiles, une émulsion aqueuse renfermant un ou plusieurs principes actifs, puis en séchant pour obtenir ainsi les granulés recherchés.

Le ou les principes actifs peuvent être des produits du domaine phytosanitaire ou du domaine pharmaceutique humain ou animal.

10 Les polymères utilisés comme supports des granulés de l'invention sont des produits connus. Ils sont utilisés, par exemple, comme rétenteurs d'eau en agriculture, comme supports pour culture in vitro, comme supports de prégermination des semences, comme réserves d'eau séparées pour plantes, comme fixateurs d'engrais, comme support pour
15 culture de champignons.

Certains de ces granulés sont vendus, par exemple, sous la marque AQUASORB[®] (copolymère acide acrylique, acrylamide 50/50) ; il peut s'agir de l'AQUASORB PR 3005 type A ou PR005 type A de granulométrie 2-3 mm, ou de l'AQUASORB PR 3005 type B ou PR005 type B
20 de granulométrie 1 mm.

On sèche de préférence en utilisant du talc. Il s'agit, par exemple, du talc de LOZENAC qui sert à la fois d'agent et de lubrifiant ou tout autre agent facilitant la fluence du granulé.

L'invention a plus particulièrement pour objet les granulés
25 caractérisés en ce qu'ils sont constitués de polymères d'acide acrylique, ou d'acrylamide, ou de polymères d'acide acrylique et d'acrylamide.

Les granulés, objet de la présente invention, sont particulièrement intéressants parce qu'ils permettent un relargage
30 aisé et régulier du principe actif entraîné par un vecteur aqueux, comme le montrent les résultats d'essais biologiques résumés ci-après dans la partie expérimentale.

L'invention a plus précisément pour objet les granulés caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse utilisée renferme :

- 35 - un solvant du ou des principes actifs,
- de l'eau,
- un tensio-actif,
- un cosolvant,
- un agent filmogène épaississant,

40 et de préférence les granulés caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse

utilisée renferme de 25 à 60 % d'eau, comme par exemple de 30 à 50 % d'eau.

Le solvant utilisé présente une solubilité faible dans l'eau, il doit être un bon solvant de la matière active, il peut s'agir par exemple d'un phtalate comme les phtalates de diméthyle, de diéthyle ou de dibutyle, utilisé seul ou bien couplé avec un solvant de type aromatique.

Le tensio actif utilisé est en général un ester phosphorique.

L'ester phosphorique est utilisé sous forme acide ou sous forme neutre, il peut s'agir par exemple d'alkyl éther phosphate acide ou neutre commercialisé sous le nom d'AGRIMUL[®] DMF539 ou sous le nom de AGRIMUL DMF395 ; il peut s'agir de sel d'amine ester phosphorique commercialisé sous le nom d'AGRILAN F535 ou AGRILAN F546, il peut aussi s'agir d'ester phosphorique de nonylphénol éthoxylé commercialisé sous le nom de BEYCOSTAT Q A.

Le cosolvant est de préférence un diol, comme par exemple le propanediol.

L'agent filmogène épaississant est de préférence une résine constituée par des alcools vinyliques. L'agent filmogène utilisé assure simultanément la double fonction d'agent épaississant et d'agent filmogène.

L'invention a plus précisément pour objet des granulés caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse utilisée renferme :

- de 1 à 5 % de principe actif,
- 25 - de 30 à 50 % d'eau,
- de 10 à 30 % de diméthylphtalate,
- de 0 à 10 % d'ester phosphorique,
- de 5 à 20 % de propanediol,
- de 5 à 10 % de résine d'alcools vinyliques.

30 L'invention a plus particulièrement pour objet les granulés caractérisés en ce que le principe actif utilisé est un produit phytosanitaire comme par exemple un pesticide ou encore un herbicide ou un régulateur de croissance ou bien des semences.

Le pesticide utilisé est de préférence un pyréthrianoïde, comme 35 par exemple la deltaméthrine ou encore un produit choisi dans le groupe constitué de la perméthrine, de la cyperméthrine, de l'alphaméthrine, de la tralométhrine, de la cyhalothrine, du fenvalénate de la cyfluthrine, du flucythrinate, du fluvalinate, de la fenpropathrine, de la téfluthrine et de la bifanthrine, ou encore tout autre dérivé de l'acide 40 cyclopropanecarboxylique doué de propriétés biologiques.

Les granulés de l'invention sont intéressants, par exemple pour lutter contre les parasites sensibles aux principes actifs utilisés ; ils en améliorent la persistance d'action et la régularité de l'activité : ils permettent notamment de lutter efficacement contre les insectes, les acariens et les nématodes.

Lorsqu'ils trouvent leur application dans le domaine phytosanitaire, les granulés de l'invention peuvent être épandus sur le sol avec des machines agricoles, puis mélangés au terrain.

Les granulés sont donc placés sous divers systèmes d'irrigation, soit naturels (pluies), soient provoqués. Ils vont alors stocker de l'eau. Au fur et à mesure du dessèchement du sol. Les granulés restitueront cette eau et par la même, la formulation phytosanitaire par capillarité. Ce cycle de rétentions et relargages successifs peut se répéter de nombreuses fois.

De réalisation aisée, ces granulés imprégnés semblent être un type idéal de formulation adaptée au traitement sol. Ils présentent un double avantage, c'est-à-dire une protection assurée de la matière active et une disponibilité de celle-ci.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 : préparation de granulés conformes à l'invention

On a préparé des comprimés en mélangeant une solution renfermant :

- 30 g de deltaméthrine,
- 270 g de diméthylphtalate,
- 50 g d'AGRIMUL DMF 539[®] (alkyl éther phosphate),
- 5 g de EHEC,

dans une solution renfermant 65 g de MOWIOL 30/88[®]
 160 g de propanediol-1,2
 1 g d'acide citrique
 419 g d'eau permutée.

On ajoute ensuite à la solution obtenue 200 g d'eau.

On pulvérise ensuite la suspension obtenue sur des granulés aquasorb de manière à obtenir une absorption homogène de la solution.

On ajoute ensuite 120 g de talc aux granulés ainsi obtenus, agite et obtient les granulés recherchés.

ESSAI BIOLOGIQUE :

a/. On a trouvé que les granulés de l'exemple 1 amélioraient très nettement la persistance d'action de la deltaméthrine sur l'insecte SCOTIA SEGETUM.

On a trouvé qu'à la dose de 0,25 ppm de principe actif, 45 jours après le début du traitement, la mortalité était de 45 % et qu'à la dose de 1,5 ppm de principe actif la mortalité était de 100 %.

b/. On a trouvé également une excellente activité de la deltaméthrine 5 granulé à 0,05 %, qu'il s'agisse de l'activité immédiate ou de l'activité à 50 jours sur les deux espèces SCOTIA SEGETUM et GRILLUS DOMESTICUS.

REVENDEICATIONS

- 1/. Granulés, caractérisés en ce qu'ils sont préparés en ajoutant à des granulés de polymères hydrophiles une émulsion aqueuse renfermant un ou plusieurs principes actifs, puis en séchant pour obtenir ainsi les granulés recherchés.
- 5 2/. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de polymères d'acide acrylique.
- 3/. Granulés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de polymère d'acrylamide.
- 4/. Granulés selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils sont
10 constitués de polymères d'acide acrylique et d'acrylamide.
- 5/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse utilisée renferme :
- un solvant du ou des principes actifs,
 - de l'eau,
- 15 - un tensio-actif,
- un cosolvant,
 - un agent filmogène épaississant.
- 6/. Granulés selon la revendication 5 caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse utilisée renferme de 25 à 60 % d'eau.
- 20 7/. Granulés selon la revendication 5 caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse utilisée renferme de 30 à 50 % d'eau.
- 8/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 caractérisés en ce que le solvant utilisé est un phalate.
- 9/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 caractérisés
25 en ce que le tensio actif est un ester phosphorique.
- 10/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 caractérisés en ce que le cosolvant est un diol.
- 11/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 caractérisés en ce que l'agent filmogène épaississant est une résine
30 constituée par des alcools vinyliques.
- 12/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 5 à 11 caractérisés en ce que l'émulsion aqueuse renferme.
- de 1 à 5 % de principe actif,
 - de 30 à 50 % d'eau,
- 35 - de 10 à 30 % de diméthylphtalate,
- de 0 à 10 % d'ester phosphorique,
 - de 5 à 20 % de propanediol,
 - de 5 à 10 % de résine d'alcools vinyliques.

- 13/. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisés en ce que le principe actif utilisé est un produit phytosanitaire.
- 14/. Granulés selon la revendication 13 caractérisés en ce que le
5 principe actif utilisé est un pesticide.
- 15/. Granulés selon la revendication 14 caractérisés en ce que le pesticide est un pyréthri-noïde.
- 16/. Granulés selon la revendication 15 caractérisés en ce que le pyréthri-noïde est la deltaméthrine.
- 10 17/. Granulés selon la revendication 15 caractérisés en ce que le pyréthri-noïde utilisé est choisi dans le groupe constitué de la perméthrine, de la cyperméthrine, de l'alphaméthrine, de la tralométhrine, de la cyhalothrine, du fenvalénate de la cyfluthrine, du flucythrinate, du fluvalinate, de la fenpropathrine, de la
15 téfluthrine et de la bifanthrine.