

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 24956 A1

(51) Cl. internationale :
C07D 239/00; C07C 13/48

(43) Date de publication :
01.04.2000

(21) N° Dépôt :
25727

(22) Date de Dépôt :
11.08.1999

(30) Données de Priorité :
11.08.1998 GB 9817354.5

(71) Demandeur(s) :
BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH, Alfred-Nobel-Str. 1040789 Monheim am Rhein (DE)

(72) Inventeur(s) :
GALIA DIMITROVA

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **FORMULATION LIQUIDE**

(57) Abrégé : L'INVENTION MET À DISPOSITION SC AQUEUSE COMPRENANT A) 50 À 80 POUR CENT EN POIDS/VOLUME DE PYRIMÉTHANIL ; B) 0,2 À 5 POUR CENT EN POIDS/VOLUME DE TENSIOACTIF COPOLYMÈRE SÉQUENCÉ POLYOXYÉTHYLÈNE/POLYOXYPROPYLÈNE ET C) 0,2 À 5 POUR CENT EN POIDS/VOLUME D'UN TENSIOACTIF PRODUIT DE CONDENSATION NAPHTALÈNE/FORMALDÉHYDE. ON A TROUVÉ DES FORMULATIONS SELON L'INVENTION, DE FAÇON SURPRENANTE, NE SE SODIFIENT PAS LORSQU'ELLES SONT BROYÉES DURANT LA FAÇON SURPRENANTE, NE SE SOLIDIFIENT PAS LORSQU'ELLES SONT BROYÉES DURANT LA FABRICQTION ET ÉGALEMENT PRÉSENTENT UNE FAIBLE PROPENSION À CRISTALLISER QUAND ELLES SONT STOKÉES SUR DES PÉRIODES PROLONGÉES.

Mémoire descriptif:

Joint à l'appui de la demande de brevet d'invention

et ayant pour titre : FORMULATION LIQUIDE

Déposée par : HOECHST SCHERING AGREVO GMBH
Société Allemande
Miraustr 54,
Berlin, Allemagne

PV/25.727

BE 24956
1 - AVRIL 2000

DE 24 956
=

8
ABREGÉ DESCRIPTIF

FORMULATION LIQUIDE

L'invention met à disposition une formulation SC aqueuse comprenant a) 50 à 80 % en poids/volume de pyriméthanil ; b) 0,2 à 5 % en poids/volume de tensioactif copolymère séquencé polyoxyéthylène/polyoxypropylène ; et c) 0,2 à 5 % en poids/volume d'un tensioactif produit de condensation naphthalène/formaldéhyde. On a trouvé que des formulations selon l'invention, de façon surprenante, ne se solidifient pas lorsqu'elles sont broyées durant la fabrication et également présentent une faible propension à cristalliser quand elles sont stockées sur des périodes prolongées.



5

FORMULATION LIQUIDE

10 Cette invention concerne des formulations liquides de pyriméthanil et des procédés pour leur préparation. En particulier, l'invention concerne des formulations de concentré en suspension (SC) qui contiennent de fortes proportions de pyriméthanil solide.

15 Les formulations SC du commerce comprenant le fongicide pyriméthanil englobent Mythos® et Scala®. De façon caractéristique, ces formulations ne contiennent pas plus de 40 % poids/volume de pyriméthanil. Une augmentation de la quantité de pyriméthanil dans ces formulations au-delà de 40 % serait avantageuse, puisqu'elle réduirait le coût de transport d'une quantité donnée d'ingrédient actif.

20 Ces économies seraient particulièrement significatives quand le pyriméthanil est transporté vers des endroits éloignés où la distribution est difficile, tels que les zones tropicales. Toutefois, une augmentation de la concentration de pyriméthanil dans ces formulations conduit à des problèmes de broyage durant la fabrication et à une cristallisation durant le stockage.


25

Par conséquent, un objet de l'invention est de mettre à disposition un système de formulation SC contenant des concentrations de pyriméthanil significativement supérieures à 40 % sans rencontrer les problèmes susmentionnés.

30

Selon un premier aspect, l'invention met à disposition une formulation SC aqueuse comprenant a) 50 à 80 % en poids/volume et de préférence 60 à 80 % en poids/volume de pyriméthanil ; b) 0,2 à 5 % et de préférence 0,3 à 1,5 % en poids/volume de tensioactif copolymère séquencé polyoxyéthylène/polyoxypropylène ; et c) 0,2 à 5 % et de préférence 0,3 à 1,5 %

35 en poids/volume d'un tensioactif produit de condensation naphtalène/formaldéhyde.



On a trouvé que des formulations selon l'invention, de façon surprenante, ne se solidifient pas quand elles sont broyées durant la fabrication et aussi qu'elles présentent une faible propension à cristalliser quand elles sont stockées sur des périodes prolongées.

5

Dans toute cette description, à moins que le contexte ait une autre signification, le mot "comprendre" ou ses variations telles que "comprend" ou "comprenant" doit être compris comme impliquant l'inclusion d'un entier ou groupe d'entiers indiqué, mais pas l'exclusion de tout autre entier ou groupe d'entiers, y compris les étapes de traitement.

10

De préférence, le composant b) a une masse moléculaire de 6 000 à 14 000, en particulier de 9 000 à 13 000. En outre, le composant b) contient 20 à 80 % et tout spécialement 40 à 80 en poids de polyoxyéthylène. En particulier, la masse moléculaire du composant b) est nominalement de 12 000 et la quantité de polyoxyéthylène est nominalement de 70 % en poids.

15

De préférence, le composant c) est un sel, en particulier le sel de sodium.

20

De préférence, la formulation comprend aussi un dispersant, tel qu'un copolymère greffé poly(méthacrylate de méthyle)/polyéthylèneglycol, ayant de préférence une masse moléculaire de 20 000 à 30 000, en des quantités de 1 à 10 % et de préférence de 3 à 8 % en poids/volume.

25

Une formulation SC particulièrement préférée comprend a) approximativement 60 % en poids/volume de pyriméthanyl, b) approximativement 0,5 % en poids/volume d'un tensioactif copolymère séquencé oxyéthylène/oxypropylène, c) approximativement 1 % en poids/volume de tensioactif produit de condensation naphthalène/formaldéhyde sodique, d) approximativement 5 % en poids/volume de copolymère greffé poly(méthacrylate de méthyle)/polyéthylèneglycol, e) approximativement 6 % en poids/volume de propylèneglycol et f) approximativement 37,5 % en poids/volume d'eau.

30

Cette invention est illustrée, à titre d'exemple uniquement, par référence à ce qui suit.

35



Exemples

On prépare un certain nombre de formulation ayant différentes compositions. Le Tableau 1 montre les composants et leurs concentrations en poids/volume. Dans la plupart des cas, les composants sont indiqués par leur marque déposée. Leur composition chimique et leur fonction principale sont les suivantes.

Atlox 4894 est un alkyléther polyoxyéthyléné (sans NPE) ; il agit comme un dispersant et un mouillant.

10 Atlox 4913 est un copolymère greffé poly(méthacrylate de méthyle)/polyéthylèneglycol ; il agit comme un dispersant.

Atlox 5406B est un mélange de tensioactifs anioniques et non-ioniques ; il agit comme un dispersant et un mouillant.

15 Morwet D425 est un produit de condensation naphthalène/formaldéhyde sodique ; il agit comme un dispersant et un agent modifiant la viscosité.

Synperonic PF F127 est un copolymère séquencé polyoxyéthylène/polyoxypropylène ; il agit comme un dispersant et un mouillant.

Lauropal X1003 est un alcool éthoxylé ; il agit comme un mouillant.

Polyfon H est du ligninesulfonate de sodium ; il agit comme un dispersant.

20 Tegopren 5840 est un copolymère constitué de segments polyméthylsiloxane et polyoxyéthylène/polyoxypropylène ; il agit comme un mouillant.

Reax 85A est du ligninesulfonate de sodium ; il agit comme un dispersant.

Surfynol 104-E est un mélange de tétraméthyldécynediol et d'éthylèneglycol ; il agit principalement comme un mouillant.

25 Surfynol 420 est du tétraméthyldécynediol polyoxyéthyléné (1,3 moles) ; il agit comme un mouillant.

Arylan SBC25 est du dodécylbenzènesulfonate de sodium ; il agit comme un mouillant.

30 Witconol NS 500 LQ est un mélange de tensioactifs non-ioniques ; il agit comme un dispersant.

Synperonic 91/6 est mélange d'alcools en C₉/C₁₁ primaires synthétiques hexaoxyéthylénés ; il agit comme un mouillant.

Emcol CC9E est du chlorure de diéthylmonium nonaoxypropyléné ; il agit comme un dispersant et un agent modifiant la viscosité.

35 Aerosol OT/S est du dioctylsulfosuccinate de sodium ; il agit comme un mouillant.

On prépare chaque formulation comme suit.



Procédé

5 On disperse tous les composants (à l'exception du pré-gel aqueux Kelzan) en utilisant un mélangeur à grande vitesse. On fait passer la dispersion dans un broyeur à billes dans des conditions telles qu'on obtienne la distribution de granulométrie et la viscosité souhaitées. On ajoute le pré-gel aqueux Kelzan à la suspension broyée.

10 Les formulations 1 et 2 sont des formulations de l'invention. Les autres formulations servent de comparaisons. On analyse chaque formulation en termes de performances de broyage et d'ampleur de cristallisation après 2 semaines de stockage à 54°C. Les résultats sont les suivants.

Performances de broyage

15 Les formulations 3 à 6, 13 à 18, 20 et 24 se solidifient durant le broyage. Les formulations 1, 2, 7 à 12, 19, 21, 22 et 23 ne présentent pas de problèmes de broyage.

Ampleur de cristallisation après stockage à 54°C

20 Les formulations 7 à 12, 19, 21, 22 et 23 présentent une croissance cristalline après 2 semaines à 54°C ; ceci est particulièrement marqué pour les formulations 11, 19, 21 et 12.

La formulation 2 présente une cristallisation très légère.

La formulation 1 ne présente pas de croissance cristalline.

25

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.




Tableau 1

Formulation numéro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Pyriméthanol (à 99 %)	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606	606
Propylène glycol	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Anti-moussant DC 1520	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kelzan	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Proxel XL2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Atlox 4913	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	20	-	10	30	50	20	50	50	50	50	50
Tegopren 5840	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Reax 85 A	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Surfynol 104-E	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,5
Surfynol 420	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,5
Morwet D425	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	15	-	-	-	-
Synperonic PE F127	5	10	-	-	-	-	10	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
Arylan SBC 25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Witconol NS 500 LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Emcol CC 9E	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aerosol OT/S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atlox 4894	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	30	-	30	-	-	-	50	-	-	-	-
Atlox 5406B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	10	20	-	-	-	-	-	-	-
Lauropal X1003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
Polyfon H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
Synperonic 91/6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eau	366	366	366	366	366	366	371	370	376	366	365	366	381	381	381	381	381	366	345	366	366	366	366	366

REVENDICATIONS

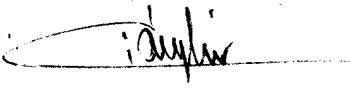
1. Formulation SC aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend a) 50 à 80 % en poids/volume de pyriméthanil ; b) 0,2 à 5 % en poids/volume de tensioactif copolymère séquencé polyoxyéthylène/polyoxypropylène ; et c) 0,2 à 5 % en poids/volume d'un tensioactif produit de condensation naphtalène/formaldéhyde.
2. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant b) a une masse moléculaire de 6 000 à 14 000.
3. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant b) a une masse moléculaire de 9 000 à 13 000.
4. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant b) contient 20 à 80 % en poids de polyoxyéthylène.
5. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant b) contient 40 à 80 % en poids de polyoxyéthylène.
6. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la masse moléculaire du composant b) est nominale de 12 000 et la quantité de polyoxyéthylène est nominale de 70 % en poids.
7. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant c) est un sel.
8. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi un dispersant copolymère greffé poly(méthacrylate de méthyle)/polyéthylèneglycol.
9. Formulation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le dispersant a une masse moléculaire de 20 000 à 30 000, en des quantités de 1 à 10 % en poids/volume.
10. Formulation, caractérisée en ce qu'elle comprend a) approximativement 60 % en poids/volume de pyriméthanil, b) approximativement 0,5 % en poids/volume d'un tensioactif copolymère séquencé oxyéthylène/oxypropylène, c)

approximativement 1 % en poids/volume de tensioactif produit de condensation naphthalène/formaldéhyde sodique, d) approximativement 5 % en poids/volume de copolymère greffé poly(méthacrylate de méthyle)/polyéthylèneglycol, e) approximativement 6 % en poids/volume de propylèneglycol et f) approximativement 37,5 % en poids/volume d'eau.

5

approximativement 1 % en poids/volume de tensioactif produit de condensation
(SEPT PAGES) approximativement 5 % en poids/volume de
(DEUX CENT UN LIGNES) copolymère greffé poly(méthacrylate de méthyle)/polyéthylèneglycol et
approximativement 6 % en poids/volume de propylèneglycol et
approximativement 37,5 % en poids/volume d'eau

HOECHST SCHERING AGREVO
GMBH
P.P. SABA & CO. CASABLANCA



Sept pages
Société dite HOECHST SCHERING AGREVO GMBH