

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 508 903

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 13249

(54) Cxinate de cuivre sous forme β' , procédé pour sa préparation, son application en tant qu'agent antifongique et compositions stabilisées le contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 215/30; A 01 N 55/02.

(22) Date de dépôt..... 6 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 7-1-1983.

(71) Déposant : LA QUINOLEINE ET SES DERIVES, résidant en France.

(72) Invention de : René Piat, Jean-Paul Trajin, Cornelius Rensing et Bernard Muller.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne l'application

de l'oxinate de cuivre sous forme β' à titre d'agent
antifongique et antibactérien notamment pour la
protection des semences, un procédé pour sa préparation
et des compositions aqueuses stabilisées le contenant.

On sait depuis longtemps que l'oxinate de
cuivre, c'est-à-dire le chelate de Cu(II) avec
l'hydroxy-8 quinoléine, présente des propriétés
biocides. Ce produit est utilisé notamment à titre
de fongicide dans le traitement des semences de
céréales.

Parmi les avantages de ce produit, il faut
citer le fait qu'il s'agit d'un produit non irritant,
dont la préparation ne pose pas de problème particulier
au niveau de l'hygiène industrielle ; en outre, ce
produit présente une très faible toxicité, une
volatilité pratiquement nulle et une grande stabilité.

Il s'agit donc d'un produit particulièrement
bien adapté pour des applications phytosanitaires.

Si l'oxinate de cuivre commercialisé jusqu'ici
présentait une activité intéressante sur les fusarioSES,
la septoriose et la carie ; ce qui avait justifié son
homologation ; son activité sur l'helminthosporiose

apparaissait assez faible. Depuis la venue sur le marché de composés plus actifs sur les maladies importantes transmises par les semences de céréales il deviendrait avantageux de trouver un composé présentant toutes les propriétés intéressantes de l'oxinate de cuivre mais associant à un niveau d'efficacité élevé un spectre d'activité élargi.

Or, la Demanderesse a découvert que ce composé n'était pas à rechercher parmi les dérivés de l'oxinate de cuivre mais bien plutôt au sein de l'oxinate de cuivre lui-même. En effet, on sait depuis les publications de PALENIK, Acta. Cryst., 1964, 17 (6), 687-95, et de SUITO, ARAKAWA, KOBAYASHI, Kolloid-z.z. Polym., 1966, 212 (2), 155-161, que l'oxinate de cuivre est un composé polymorphe, c'est-à-dire qu'il présente diverses formes cristallines.

On a recensé jusqu'ici 7 formes cristallines de l'oxinate de cuivre, les formes α , α' , β , β' , β'' , γ et γ' . Les formes α , α' , γ et γ' doivent être considérées comme des curiosités de laboratoire, alors que la forme β est la forme la plus stable dans les conditions normales et les plus générales d'application. En pratique, c'est donc sous cette dernière forme que l'oxinate de cuivre manifestait son efficacité.

Or, la Demanderesse a découvert de façon tout à fait étonnante que la forme β' , considérée comme instable et tout au plus comme une forme de transition entre la forme β stable dans les conditions normales et la forme β'' stable à plus haute

température, présentait en fait un spectre d'activité plus large que la forme β et une efficacité accrue en tant qu'agent antifongique.

Bien entendu, il était également nécessaire de mettre au point un procédé de préparation de l'oxinate de cuivre sous forme β' ainsi que des compositions stabilisées car, en présence d'humidité, et à plus forte raison en milieu aqueux, la forme β' se transforme en la forme β .

C'est pourquoi la présente invention propose un procédé de préparation de l'oxinate de cuivre sous forme β' , caractérisé en ce que :

- a) on fait réagir dans l'eau un sel de 8-quinoléinolium et un sel de Cu(II) ;
- b) on ajoute une base jusqu'à un pH compris entre 2 et 9, de préférence entre 2 et 3,5 ;
- c) on récupère le précipité ; et
- d) on déshydrate le précipité obtenu à une température comprise entre 40 et 220°C.

L'oxinate de cuivre sous forme β' est un composé de formule $(C_9H_6ON)_2Cu$ qui se présente sous forme d'un solide vert olive, fortement électrostatique, présentant une microstructure filamentuse.

Les principales raies de diffraction X en degrés décimaux sont : $(2\theta) = 7,15 ; 11,95 ; 13 ; 14,7$.

Il faut rappeler à ce propos que, à l'inverse de la grande majorité des produits organiques pour lesquels on accède aux espèces pures par des méthodes physiques de purification, les caractéristiques physicochimiques des chélates de l'oxine et notamment celui du cuivre (II) sont complètement déterminées : par la qualité de chacune des matières premières mises en oeuvre, par la composition des réactifs, par les conditions dans lesquelles se déroule la réaction y compris celles se rapportant au lavage et à la déshydratation.

La réaction se déroule en phase aqueuse et dans l'étape a) on fait de préférence réagir sur une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) une solution aqueuse de sulfaté d'oxine en léger excès stoechiométrique (par exemple moins de 5 % molaire).

La réaction est conduite, de préférence, à une température inférieure à 40°C, en particulier inférieure à 20°C et supérieure à 0°C, par exemple 10°C.

L'acidité résultante de cette réaction est ensuite neutralisée *in situ* par une base en opérant à la même température. Pour cette dernière phase, l'ammoniaque sera avantageusement utilisé, bien qu'il soit possible d'utiliser d'autres bases telles que les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux par exemple ou des bases organiques.

Le pH de fin de réaction a une importance décisive car, en réglant ce dernier dans l'intervalle 2,0 - 3,5, on peut s'affranchir, non seulement de l'oxine provenant de la neutralisation du sel de 8-quinoléinolium en excès, mais aussi de la plus grande partie des oxinates des autres métaux inévitablement présents dans les réactifs (Fe, Ni, Ca, Mg).

L'étape de déshydratation d) est conduite de préférence à une température comprise entre 60 et 160°C pendant une durée comprise entre 120 minutes et 0,5 seconde, en particulier de 80 à 140°C pendant une durée de 20 minutes à 0,5 seconde, étant entendu que plus la température est élevée plus la réaction doit être courte. En effet, si la forme β' est maintenue trop longtemps à température élevée, elle se transforme en la forme β'' qui à température ambiante se retransforme en la forme stable β . En effet, en 275 heures à 30°C, 80 % du polymorphe β'' se transforme en β en présence d'eau.

L'oxinate de cuivre sous forme β' ainsi obtenu présente une teneur en impuretés inférieure à 1 %, ce qui en fait un produit particulièrement intéressant sur le plan phytosanitaire.

5 Comme cela a déjà été mentionné, l'oxinate de cuivre sous forme β' se transforme en la forme β en présence d'eau. Or, indépendamment de la transformation spontanée de la forme β' en présence d'humidité, dans la majorité de ses applications, l'oxinate de cuivre 10 est utilisé en milieu aqueux, en particulier sous forme de bouillies aqueuses concentrées ou diluées, ce qui conduit à une transformation en la forme β très rapide.

15 Il est donc nécessaire pour une mise en oeuvre commode de l'oxinate de cuivre sous forme β' de disposer de compositions stabilisées, type poudre mouillable ou suspension aqueuse, pouvant être stockées sans problème et pouvant être diluées dans l'eau 24 heures au minimum à l'avance sans perte d'activité du produit.

20 C'est pourquoi la présente invention concerne des compositions stabilisées contenant à titre de principe actif au moins l'oxinate de cuivre sous forme β' et un inhibiteur d'hydratation de l'oxinate de cuivre sous forme β .

25 Parmi les inhibiteurs d'hydratation de l'oxinate de cuivre sous forme β' il faut citer les polycondensats du type phénoplaste de crésol et de formol de faible masse moléculaire, les polycondensats d'acides alkylnaphthalène sulfoniques avec le formaldéhyde appelés communément polyalkynaphthyl-30 méthanesulfonique et leurs sels, les acides et sels des acides arènesulfoniques (benzènesulfonique, toluènesulfonique, naphtalènesulfonique ...), les acides polyacryliques, leurs homologues et leurs sels, l'acide lignosulfonique et les lignosulfonates qui sont 35 des surfactifs dispersants ayant des propriétés stabilisatrices.

Sans pour autant prétendre accéder au mécanisme de stabilisation, les agents stabilisants peuvent être caractérisés, entre autres propriétés physico-chimiques propres, d'une part par le pouvoir tampon qu'ils communiquent à la solution, d'autre part par la présence dans leurs molécules de groupements fonctionnels, notamment OH et/ou NH₂ et/ou SO₃H, susceptibles d'établir une liaison fut-elle de faible énergie avec l'atome de cuivre. C'est ainsi que doivent être classés comme inhibiteurs d'hydratation particulièrement efficaces : le sulfoxine ou acide hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5 et ses sels, et les halogéno-sulfoxines et notamment l'acide iodo-7 hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5 et ses sels.

Par ailleurs, l'alcool polyvinyle, les alkyls et hydroxyalkylcelluloses, les carboxyalkyl-celluloses, le polyvinylpyrrolidone, les polyacrylamides, les glucides tels que amidons, hemicelluloses, gommes, les polypeptides et notamment la caséine et les caséinates y compris la poudre de lait qui communiquent de l'adhérence à la bouillie, ont aussi une action stabilisatrice marquée et inhibent partiellement l'hydratation de la forme β'.

La concentration en agents stabilisants dépend de la nature de celui-ci et varie également en fonction de la nature de la composition, on utilisera en général entre 0,1 et 20 % en poids d'agent stabilisant.

Les formulations suivantes illustrent certaines compositions selon la présente invention :

	- Formulation pour le traitement des parties aériennes des végétaux utilisable en bouillie aqueuse diluée :	
5	• oxinate de cuivre β'	50 %
	• polynaphtylméthane-sulfonate de soude	2 %
	• lignosulfonate de soude	3 %
	• sulfoxine	1 %
	• craie	19 %
	• kaolin	25 %
10	- Formulation triple pour le traitement des semences utilisable en bouillie aqueuse concentrée :	
	• oxinate de cuivre β'	15 %
	• lindane	25 %
	• anthraquinone	25 %
	• polynaphtylméthane-sulfonate de soude	1 %
15	• sulfoxine	0,2 %
	• kaolin	14,8 %
	• craie	10 %
	• alcool polyvinyle	5 %
	• rouge 53-1	4 %
20	- Formulation pour le traitement des parties aériennes des végétaux utilisable en bouillie aqueuse diluée :	
	• oxinate de cuivre β'	400 g
	• polynaphtylméthane-sulfonate de soude	15 g
25	• lignosulfonate de soude	25 g
	• sulfoxine	10 g
	• éthylène-glycol	50 g
	• silice colloïdale	25 g
	• antimousse silicone	2 g
30	• polysaccharide	2 g
	• eau, q.s.p.	1 litre

Il convient de signaler que l'oxinate de cuivre est une matière à la fois tendre et friable, c'est ainsi qu'en utilisant les modes de fragmentation de la matière, que sont la percussion et l'attrition, 5 on obtient régulièrement et avec un débit convenable des particules dont la taille se situe à la limite de détection du microscope optique, c'est-à-dire dans la zone 10^{-4} voire 10^{-5} cm. Pour cela, tous les types de broyeurs permettant de faire de l'ultramicronisation 10 peuvent être utilisés et principalement les microniseurs à jet (air ou vapeur). On préférera pour obtenir de tels résultats les broyeurs à boulets ou moulins à billes fonctionnant selon un axe horizontal ou vertical, en opérant sur une suspension aqueuse dont la concentration 15 en oxinate pourra être comprise entre 1 et 80 %, de préférence entre 20 et 50 %. A titre d'exemple, et en utilisant comme corps broyants des billes de 1,5 mm de diamètre, on obtient ce qu'il est convenu d'appeler une solution colloïdale. Naturellement, au cours de cette 20 opération de broyage, sont ajoutés tous les adjuvants nécessaires parce que conférant la stabilité à l'allotrope considéré, parce que favorisant la micronisation ou parce que communiquant à la suspension les caractéristiques optimums adaptées au type d'application envisagé. 25 La présente invention concerne également l'application de l'oxinate de cuivre sous forme β' et contenant de préférence moins de 1 % d'impuretés à titre d'agent antifongique et antibactérien, notamment pour la protection des plantes et surtout des semences. Ce produit 30 peut être également utilisé dans la protection des aliments pour animaux et des cuirs et la protection des matières cellulosiques telles que la pâte à papier, les bois, les peintures, les colles, les tissus et également pour la protection des hydrocarbures.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la présente invention mais ne la limitent en aucune façon.

EXEMPLE 1

Préparation du polymorphe β ($C_9H_{16}ON$)₂Cu, 2(OH₂)

5 A une solution, maintenue à 10°C, constituée de 142 g (0,5688 mole) de sulfate de cuivre penta-hydrate et de 1200 ml d'eau, on ajoute en 30 minutes et sous agitation énergique une solution faite à 10 partir de 232,11 g (0,5688 mole + 0,5 %) de sulfate d'oxine et de 1000 ml d'eau. Pour les rinçages, on utilise au total 200 ml d'eau. L'oxinate de cuivre, d'un vert tendre, apparaît dès l'introduction de la 15 première goutte du réactif et l'on peut, par examen au microscope suivre la transformation polymorphique $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$.

Le mélange des réactifs se fait sans exothermicité. Tout en maintenant la température initiale, on introduit goutte à goutte 85 % de la 20 quantité théorique d'ammoniaque (170 ml, d_{20/4} = 0,924), puis en suivant le pH on poursuit la neutralisation jusqu'à 2,5 < pH < 2,8 (= 10 ml). Sous légère agitation on laisse remonter la température jusqu'à atteindre l'ambiente. On sépare par filtration le 25 chélate qui se présente sous la forme de lamelles hexagonales de 20 μ et on lave à l'eau (350 ml), on essore et on laisse sécher à l'air libre, ou en utilisant un appareil à lit fluide convenablement réglé. On obtient 250 g de produit humide et 219,12 g 30 (Rdt : 0,994) de produit sec aux caractéristiques suivantes :

$(C_9H_6ON)_2Cu$ % = 90,45 ; H_2O % = 9,45 ;
 teneur totale en impuretés (autres oxinates métalliques, sulfate d'ammonium, oxine, eau) : < 0,30 % ;
 pureté polymorphique par diffraction X : 100 % ;
 5 position des principales raies de diffraction X en degrés décimaux : (2θ) = 6,95 ; 15,75 ; 16,00.

- Avant rejet, le mélange des liqueurs mères et des eaux de lavage (3 l) est neutralisé jusqu'à pH 7-8 (\approx 50 ml) et abandonné 12 heures au repos.
- 10 Le précipité principalement constitué d'oxinate de fer, soit environ 0,450 g, peut être éliminé difficilement par filtration mais plus commodément par centrifugation.

EXEMPLE 2

15 Préparation du polymorphe β' $(C_9H_6ON)_2Cu$

- Le processus de dessication de l'oxinate de cuivre polymorphe β humide met en jeu les deux étapes successives suivantes :
- (I) oxinate β humide \rightarrow oxinate β + humidité ;
 20 (II) oxinate β + oxinate β' + $2(OH_2)$.
- Comme déjà dit, le séchage (I) s'effectue remarquablement bien déjà à l'air libre. Dans un séchoir à lit fluidisé dont la température d'entrée d'air est réglée à $40^\circ C$, l'eau d'humidité est complètement éliminée en 10 minutes, alors que le taux de transformation de la seconde étape est imperceptible. En effet, cette dernière nécessite, pour se produire dans le temps raisonnable de 25 10 minutes, une température de $85^\circ C$.

On peut également opérer en utilisant une pulvérisation en continu de l'oxinate de cuivre sous forme β sec dans un courant d'air chaud, l'oxinate étant porté à la température de 135-145°C pendant un temps de l'ordre de la seconde.

En ce qui concerne la pureté polymorphique, il est courant d'obtenir β : non décelable ; β'' : < 1 %. Le solide de couleur vert olive, fortement électrostatique, présente à la microscopie électronique par balayage une microstructure filamenteuse.

Position des principales raies de diffraction X en degrés décimaux : $(2\theta) = 7,15$; $11,95$; 13 ; $14,7$.

15

EXEMPLE 3

Afin de mettre en évidence l'influence des agents stabilisants sur la conservation de l'oxinate de cuivre sous forme β' les compositions suivantes ont été testées :

20 Composition A : Oxinate de cuivre β' contenant 1 % en poids de sulfoxine.

(Le sulfoxine est l'acide oxine 5 sulfonique libre ou sous forme de sel de Na).

25 Composition B : Oxinate de cuivre β' contenant 10 % en poids de lignosulfate de Na.

Composition C : Oxinate de cuivre β' contenant 5 % en poids de polyéthoxyéther d'alcool tridécylique (composition non stabilisée).

Les compositions sont utilisées sous forme de suspensions aqueuses à 5 % en poids d'oxinate de cuivre β' .

<u>Pourcentage de transformation en β</u> <u>à température ambiante</u>							
<u>Temps</u>	0h15	1h	2h30	7h	20h	90h	190h
Suspension aqueuse d'oxinate de cuivre β' à 5 %	4	22	52	92	100		
Composition A	0				0		
Composition B	0					0	
Composition C			92				

<u>Pourcentage de transformation en β</u> <u>à 60°C</u>				
<u>Temps</u>	0h15	1h	2h30	7h
Suspension aqueuse d'oxinate de cuivre β' à 5 %	0	100		
Composition A	0	0		0

On constate que l'adjonction d'un agent stabilisant augmente très nettement les possibilités de conservation de l'oxinate de cuivre sous forme β' en suspension aqueuse alors que la seule addition normale d'un mouillant classique accélère considérablement la transformation en β .

EXEMPLES 4 à 6

Les essais suivants sont destinés à mettre en évidence l'activité de l'oxinate de cuivre β' dans la protection des semences.

Les essais et les résultats ont été établis selon les protocoles de la Commission des Essais Biologiques de la Société Française de Phytiatrie et de Phytopharmacie.

Exemple 4

Les formules utilisées étaient de type commercial et avaient les compositions suivantes :

	<u>Composition D</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	Oxinate de cuivre β	16,60
20	Polyéthoxyéther d'alcool tridécylique	0,75
	Craie	29,20
	Kaolin	53,45

	<u>Composition E</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	Oxinate de cuivre β'	15,00
25	Polyéthoxyéther d'alcool tridécylique	0,75
	Craie	29,20
	Kaolin	55,05

Les compositions ont été utilisées à la dose équivalente à 30 g/quintal d'oxinate de cuivre exprimé en $(C_9 H_6 NO)_2 Cu$.

Le traitement des semences a suivi immédiatement la préparation de la bouillie.

Comparaison d'efficacité des polymorphes
 β et β' sur Fusariose, septoriose
et carie

Les résultats observés dans la protection des semences à l'égard de ces maladies sont rassemblés dans le tableau I.

		Pourcentage de plantules saines		
<u>Nature de l'essai</u>	<u>TERRINES</u>	<u>PLEIN CHAMP</u>		<u>Récolte</u>
		<u>Fusariose (1)</u>	<u>Septoriose (2)</u>	
<u>Maladie</u>				
<u>Date de comptage</u>	<u>S + 53</u>	<u>S + 83</u>		
<u>Composition</u>				
Composition D	74	25	92,8	
Composition E	85	68,5	97	
Témoin non traité	48	6	49,3	

- (1) Seigle contaminé à 32 % par Fusarium nivalé
 (2) Blé Clément contaminé à 81 % par Septoria nodorum
 (3) Blé Clément contaminé artificiellement par Carie à 3 %

On constate une activité très supérieure de la forme β' par rapport à la forme β .

Exemple 5

5 Les formules utilisées ont la composition suivante :

Composition G

Oxinate de cuivre β à 5,55 % en poids/volume dans l'eau

Composition H

Oxinate de cuivre β' à 5 % en poids/volume dans l'eau

10 Composition I

Oxinate de cuivre β' 5 g

Lignosulfonate de Na 0,5g

Eau, q.s.p. 100 ml

15 Les compositions ont été utilisées à la dose équivalente à 30 g/quintal d'oxinate de cuivre exprimé en $(C_9 H_6 NO)_2 Cu$.

Sauf indications contraires, le traitement des semences a suivi immédiatement la préparation de la bouillie.

20 Compte tenu des résultats de l'exemple 4 qui ont mis en évidence l'efficacité du polymorphe β' supérieure à celle de β , il convenait de rechercher l'effet stabilisant sur le polymorphe β' après 24 heures et en présence d'eau.

25 Comparaison d'efficacité des polymorphes β et β' sur fusariose, septoriose, carie et helminthosporiose

Effet du stabilisant

30 Les résultats observés dans la protection des semences à l'égard de ces maladies sont rassemblés dans le tableau II.

ESSAIS SUR FUSARIOSE, SEPTORIOSE, CARIE et HELMINTHOSPORIOSE
EFFET DU STABILISANT

<u>Nature de l'essai</u>		<u>TERRINES</u>		<u>PLEIN CHAMP</u>	
<u>Maladie</u>	<u>Fusariose (1)</u>	<u>Septoriose (2)</u>	<u>Carie (3)</u>	<u>Helminthosporiose (4)</u>	
<u>Date de comptage</u>	<u>S + 23</u>	<u>S + 55</u>	<u>Récolte</u>	<u>Épiaison</u>	
<u>Composition</u>					
Composition G	69,3	14,7	94,9	80,4	
Composition H	82	81,3	99,6	97,8	
Composition H après 24 h	75,3	40	-	-	
Composition I	80	78,3	98,9	98,8	
Composition I après 24 h	82,7	76,7	99,6	99,1	
Rémoir non traité	63,3	5,3	80,6	63,6	

(1) Seigle contaminé à 26 % par Fusarium nivalis

(2) Blé Talent contaminé à 75 % par Septoria nodorum

(3) Blé Clement contaminé artificiellement par Carie 3 °/oo

(4) Orge d'hiver Astrix contaminé à 56 % par Helminthosporium gramineum

Du tableau II, il ressort nettement que les compositions aqueuses contenant l'oxinate de cuivre sous forme β' , non stabilisées, perdent une grande partie de leur activité après 24 heures, alors que 5 les compositions stabilisées conservent une activité pratiquement inchangée.

Exemple 6

Les formules utilisées ont la composition suivante :

	<u>Composition D</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
10	Oxinate de cuivre β	16,60
	Polyéthoxyéther d'alcool tridécylique	0,75
	Craie	29,20
	Kaolin	53,45
15	<u>Composition E</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	Oxinate de cuivre β'	15,00
	Polyéthoxyéther d'alcool tridécylique	0,75
	Craie	29,20
	Kaolin	55,05
20	<u>Composition J</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	Oxinate de cuivre β'	15,00
	Polynaphtylméthane sulfonate de soude	1,00
	Sulfoxine	0,2
	Craie	29,2
25	Kaolin	54,6

	<u>Composition K</u>	<u>Gramme/litre</u>
	Oxinate de cuivre β	133,3
	Lindane	200
	Anthraquinone	200
5	Polyéthoxyéther d'alcool tridécylique	10
	Polyéthoxyéther de nonylphénol	15
	Rouge 53-1	35
	Ethylène-glycol	50
	Eau, q.s.p. à	1 litre
10	<u>Composition L</u>	<u>Gramme/litre</u>
	Oxinate de cuivre β'	120
	Lindane	200
	Anthraquinone	200
	Rouge 53-1	35
15	Sulfoxine	10
	Polynaphytyméthane sulfonate de soude	20
	Alcool polyvinyle	50
	Ethylène glycol	50
	Eau, q.s.p. à	1 litre
20	Les compositions ont été utilisées à la dose équivalente à 30 g/quintal d'oxinate de cuivre exprimé en $(C_9 H_6 NO)_2 Cu$.	
25	Sauf indications contraires, le traitement des semences a suivi immédiatement la préparation de la bouillie.	
	<u>Etude de l'efficacité de l'oxinate de cuivre β' en présence ou non de stabilisant dans des formules de type commercial pouvant contenir d'autres matières actives</u>	
30	Les résultats observés dans la protection des semences à l'égard de la septoriose sont rassemblés dans le tableau III.	

TABLEAU III

ESSAIS SUR SEPTORIOSE
EFFET DU STABILISANT

Pourcentage de plantules saines

<u>NATURE DE L'ESSAI</u>		<u>TERRINES</u>
Formules simples	<u>Maladie</u>	<u>Septoriose</u> (1)
	<u>Composition</u>	
Formules simples	Composition D	69,8
	Composition E après 24 h	65,3
	Composition J après 24 h	91,6
Formules triples	Témoin non traité	9,8
	Composition K	40,4
	Composition L après 24 h	81,2
	Témoin non traité	9,5

(1) Blé Talent contaminé à 90 % par Septoria nodorum

Les résultats du tableau III confirment l'efficacité du stabilisant à l'égard du polymorphe β' . Elle n'est pas modifiée par la présence d'autres matières actives.

5 Ces essais montrent également une activité nettement améliorée de la forme β' par rapport à la forme β .

10 L'ensemble des essais démontre l'intérêt considérable de la forme β' et son activité sur les maladies transmises par les semences de céréales.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation de l'oxinate de cuivre sous forme β' , caractérisé en ce que

- a) on fait réagir dans l'eau un sel de δ -quinoléinolium et un sel de Cu (II) ;
- 5 b) on ajoute une base jusqu'à un pH compris entre 2 et 9 ;
- c) on récupère le précipité ; et
- d) on déshydrate le précipité obtenu à une température comprise entre 40 et 220°C.

10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH à l'étape b) est compris entre 2,0 et 3,5.

15 3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'étape d) est conduite à une température comprise entre 60 et 160°C pendant une durée comprise entre 120 minutes et 0,5 seconde.

20 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape d) est conduite à une température comprise entre 80 et 140°C pendant une durée comprise entre 20 minutes et 0,5 seconde.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans l'étape a) on fait réagir le sulfate de cuivre (II) sur le sulfaté d'oxine.

25 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la base utilisée dans l'étape b) est l'ammoniaque.

7) L'oxinate de cuivre sous forme β' obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

8) Application de l'oxinate de cuivre sous forme β' à titre d'agent antifongique.

9) Application selon la revendication 8 à la protection des semences.

5

10) Compositions stabilisées d'oxinate de cuivre sous forme β' , caractérisées en ce qu'elles comportent au moins un inhibiteur d'hydratation de l'oxinate de cuivre sous forme β' .

10

11) Compositions selon la revendication 10 caractérisées en ce que l'inhibiteur d'hydratation est choisi parmi : les polycondensats du type phénoplaste de crésol et de formol de faible masse moléculaire, les polycondensats d'acides alkylnaphtalène sulfoniques avec le formaldéhyde appelés communément polyalkyl-naphtylméthane-sulfonique et leurs sels, les acides et sels des acides arènesulfoniques, les acides polyacryliques, leurs homologues et leurs sels, l'acide lignosulfonique et les lignosulfonates.

20

12) Compositions selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisées en ce que l'inhibiteur d'hydratation est choisi parmi : le sulfoxine ou acide hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5 et ses sels, et les halogéno-sulfoxines et notamment l'acide iodo-7 hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5 et ses sels.

13) Compositions selon l'une des revendications
10 à 12, caractérisées en ce que l'inhibiteur
d'hydratation est choisi parmi : l'alcool poly-
vinyle, les alkyls et hydroxyalkylcelluloses,
5 les carboxyalkylcelluloses, le polyvinylpyrrolidone,
les polyacrylamides, les glucides tels que amidons,
hemicelluloses, gommes, les polypeptides et notamment
la caséine et les caséinates .