



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 650 002 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 07 F 9/40
A 01 N 57/20

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑰ Numéro de la demande: 7469/81

⑦ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Agrochimie, Lyon (FR)

⑱ Date de dépôt: 20.11.1981

⑳ Priorité(s): 21.11.1980 US 209093
21.11.1980 US 209094
31.12.1980 US 221642

⑧ Inventeur(s):
Fahmy, Mohamed Abdel Hamid, Princeton/NJ
(US)

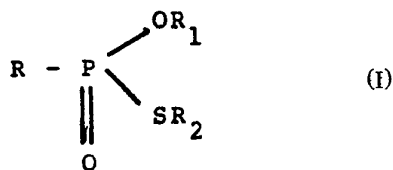
㉔ Brevet délivré le: 28.06.1985

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 28.06.1985

㉖ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Dérivés organophosphonés, procédé pour leur préparation et compositions insecticides et nématicides les contenant.

⑤⑦ On décrit de nouveaux dérivés organophosphonothioiques de formule:



dans laquelle:

-R est un (halo) alcoyle (C₁-C₈), (halo) alcényle (C₂-C₈)
ou (halo) alcynyle (C₂-C₈),

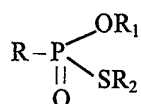
-R₁ est un alcoyle (C₁-C₈) ou aryle,

-R₂ est un alcoyle tertiaire (C₄-C₈).

Ces produits sont utiles comme matière active de compositions insecticides ou nématicides pour l'agriculture.

REVENDECATIONS

1. Dérivés organophosphonés de formule



dans laquelle:

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, haloalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, haloalcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, alcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou haloalcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone

- R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle, et

- R₂ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule, R est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

3. Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, dans la formule, R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

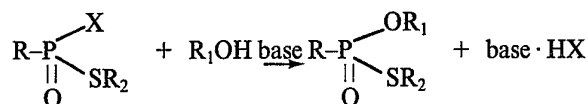
4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule, R₁ est un radical phényle ou phényle substitué par au moins un substituant, identique ou différent, choisi dans le groupe comprenant un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl-sulfinyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl-sulfonyl contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un atome de chlore, de brome ou de fluor, un groupe nitro, cyano ou trifluorométhyle.

5. Composé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la formule, R₂ est un radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

6. Composé selon l'une des revendications 1, 2 et 5, caractérisé en ce que dans la formule, R est le radical éthyle, R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone et R₂ est le radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

7. Composé selon l'une des revendications 1, 2 et 4, caractérisé en ce que, dans la formule, R est le radical méthyle ou éthyle, R₁ est un radical phényle ou phényle substitué par un atome de chlore ou de fluor, ou par un radical méthyle ou méthoxy ou trifluorométhyle et R₂ est le radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

8. Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure d'acide d'alcoylphosphonothioïque avec un alcool ou phénol selon le schéma:



dans lequel X est un atome d'halogène et les radicaux R, R₁ et R₂ ont les significations ci-dessus.

9. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on fait réagir un chlorure d'acide alcoylphosphonothioïque.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'on opère entre 0 et 100 °C, dans un solvant organique, en présence d'une amine tertiaire ou d'une base minérale.

11. Composition insecticide et/ou nématicide, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active, au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 7.

12. Procédé pour la protection des plantes contre les insectes, caractérisé en qu'on utilise un composé selon l'une des revendications 1 à 7.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés O-alcoyl et O-aryl-S-(tertio-alcoyl) alcoyl phosphonothioates, leur préparation, leur utilisation comme matières actives de compositions insecticides et nématicides, notamment pour la protection des plantes ainsi que les intermédiaires de ces dérivés.

Certains O-alcoyl et O-aryl-phosphonothioates insecticides sont connus, notamment dans le brevet américain 3 209 020. Cependant aucun des composés décrits dans ce brevet ne comporte dans sa formule de groupe S-tertioalcoyle.

On a maintenant découvert que des composés de formule:



dans laquelle:

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, haloalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, haloalcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, alcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou haloalcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone,

- R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle, et

- R₂ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone, présentent un large spectre d'activité insecticide et nématicide. Ils sont particulièrement intéressants pour la lutte contre *Diabrotica* sp en raison de leur excellente efficacité et de leur rémanence résiduelle dans le sol.

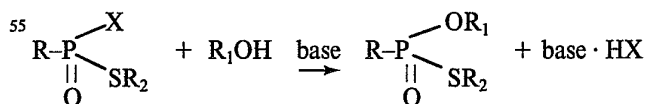
Un groupe de composés préférés a la formule générale I dans laquelle:

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle,

- R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, le radical phényl ou le radical phényl substitué par au moins (et de préférence un) un membre choisi dans le groupe comprenant un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone (de préférence méthyle), alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone (de préférence méthoxy), alcoylthio contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylsulfinyl contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylsulfonyl contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome de chlore, de brome ou fluor ou un groupe nitro ou cyano ou un groupe nitro ou cyano ou trifluorométhyle,

- R₂ est un radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés selon des procédés en soi connus dans ce domaine. De préférence ces composés sont préparés à partir d'un halogénure d'acide de S-(alcoyl) alcoylphosphonothioïque, par action de l'halogénure d'acide S-(tertioalcoyle) alcoylphosphonothioïque sur un alcool en présence d'une base, selon le schéma réactionnel préféré suivant:



dans lequel:

- R, R₁ et R₂ ont les significations indiquées ci-dessus, - X est un atome d'halogène, de préférence de chlore.

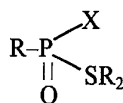
La réaction est de préférence effectuée à une température d'environ 0 °C à 100 °C, dans un solvant organique, en présence d'une amine tertiaire ou d'une base aqueuse, telle que hydroxyde de sodium aqueux, ou, quand on veut obtenir l'alcoolate ou le phénate alcalin, de sels de métaux alcalins tels que le sodium.

Comme solvants organiques convenables, on peut citer

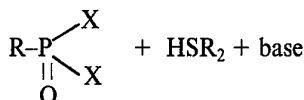
par exemple, le benzène, le toluène, le cyclohexane et le butanone-2 ou l'acool lui-même.

Comme amines tertiaires convenables on peut citer la triméthylamine, la triéthylamine, la diméthylaniline, la diéthylaniline et la pyridine.

Les composés intermédiaires de formule:



dans laquelle R, R₂ et X ont les significations indiquées ci-dessus, peuvent être préparés selon un procédé simple par addi-



dans lequel:

– R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, halogénoalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, halogénoalcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou halogénoalcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone.

De préférence, R est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier méthyle ou éthyle.

– R₁ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone, de préférence les radicaux tertibutyle et tertioamyle, et

– X est un atome d'halogène, de préférence de chlore.

Comme solvants convenables pour la réaction, on peut citer l'eau et les solvants organiques. Dans le cas de l'eau, la base est avantageusement minérale, comme l'hydroxyde de sodium. Dans le cas des solvants organiques, la base est avantageusement une amine tertiaire telle que la triméthylamine, la triéthylamine, la pyridine, la diméthylaniline ou la diéthylaniline.

Comme solvants organiques convenables, on peut citer le benzène, le toluène, le cyclohexane, l'acétone et la butanone-2.

D'une manière générale, la réaction est effectuée à une température comprise entre environ 20 °C et 100 °C: en fait la température n'est pas critique à condition qu'elle soit suffisante pour que la réaction se déroule avec un rendement raisonnable et ne soit pas excessive. On préfère ajouter l'amine tertiaire aux autres réactifs à une température d'environ 20 à 30 °C puis chauffer l'ensemble du milieu réactionnel à une température d'environ 70 à 80 °C pour achever la réaction.

Celle-ci est normalement effectuée en utilisant un rapport molaire sensiblement égal d'halogénure d'acide alcoylphosphonique, de thiol et de base. Cependant, un excès d'environ 10 à 20% d'halogénure d'acide alcoylphosphonique par rapport aux autres réactifs peut être utilisé. Par contre, un léger excès (5-10%) de thiol et de la base par rapport au dihalogénure d'acide alcoylphosphonique ne modifie pas sensiblement le rendement.

Les exemples suivants illustrent la préparation des intermédiaires des composés selon l'invention des composés eux-mêmes ainsi que les propriétés insecticides de ces derniers. Il est clair que tous les composés décrits dans cette demande peuvent être préparés par des procédés analogues à ceux décrits ci-dessous.

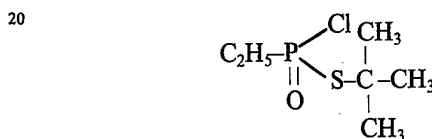
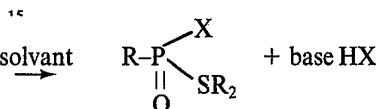
Exemple 1

Chlorure d'acide S-tert-butyl ethylphosphonothioïque

tion directe de thiols sur des dihalogénures alcoylphosphoniques.

La synthèse des halogénures d'acides S-alcoyle alcoylphosphonothioïques est habituellement effectuée selon des méthodes différentes de l'addition directe des thiols sur des halogénures alcoylphosphoniques car cette réaction s'accompagne d'une réaction secondaire indésirable, dans laquelle les deux atomes d'halogènes sont substitués par l'alcoylthiol. La réaction secondaire pose un problème particulier lorsqu'on utilise des alcoylthiols.

On a maintenant découvert que les alcoylthiols tertiaires réagissent doucement avec les dichlorures alcoylphosphoniques pour donner l'addition d'un thiol avec des bons rendements, selon le schéma:



A une solution de 32,0 g (soit 0,22 mole) de dichlorure d'acide éthylphosphonique dans 300 ml de toluène, on ajoute 18 g (soit 0,2 mole) de méthyl-2 propane-2 thiol. On ajoute sous agitation et goutte à goutte 22 g (soit 0,22 mole) de triéthylamine, la température de la réaction étant maintenue à 30-35 °C pendant l'addition de l'amine, le mélange est maintenu sous agitation jusqu'au lendemain, à température ambiante. Le chlorhydrate d'amine est filtré et la solution toluénique concentrée sous vide. On ajoute 200 ml d'hexane et la solution est à nouveau filtrée.

Les solvants sont éliminés par strippage sous vide et le liquide résiduel distillé, le produit (25 g soit avec un rendement de 72,5%) est distillé à 72-73 °C sous 0,7 mm de mercure. La structure indiquée ci-dessous est confirmée par spectrographie RMN protonique dans CDCl₃ avec comme référence le tétraméthylsilane

Exemple 2

Préparation de l'O-ethyl S-tert-butyl ethylphosphonothioate
A une solution de 8,0 g (soit 0,048 mole) de chlorure d'acide S-tert-butyl ethylphosphonothioïque, obtenu à l'exemple 1, dans 50 ml de toluène, on ajoute une solution d'éthylate de sodium (0,04 mole) dans 40 ml d'éthanol. L'addition est effectuée goutte à goutte et sous agitation, la réaction étant maintenue sous azote. L'agitation est poursuivie jusqu'au lendemain à température ambiante, puis environ 80% des solvants sont éliminés sous vide. On ajoute 100 ml de toluène et le chlorure de sodium formé par la réaction est filtré. Le toluène est strippé sous vide et le liquide résiduel distillé. Le produit (5,8 g soit avec un rendement de 69,6%) est distillé à 69-72 °C sous 0,2 mm de mercure. L'analyse par RMN protonique de ce composé confirme la structure indiquée ci-dessus.

Exemples 3 à 6

On procède de manière analogue à l'exemple 2 par préparation des composés suivants de formule:



dont la signification des radicaux ainsi que le point d'ébullition sont consignés dans le tableau ci-dessous:

| Exem- ple | R | R ₁ | R ₂ | Point d'ébullition °C/mm Hg |
|--------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| 3 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | tert-butyl | 64-67/0,7 |
| 4 | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₇ | tert-butyl | 61-63/0,05 |
| 5 | C ₂ H ₅ | (CH ₃) ₂ CH | tert-butyl | 42-43/0,05 |
| 6 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | tert-amyl | 56-58/0,07 |

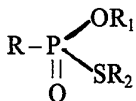
Exemple 7**Préparation de l'O-phényle S-tertiobutyle éthylphosphonothioate**

A une solution de 5,0 g, soit 0,025 mole, de chlorure de l'acide S-tertiobutyle éthylphosphonothioïque obtenu à l'exemple 1 et de 2,35 g (soit 0,025 mole) de phénol dans 20 ml d'acétone, on ajoute, en une fois, 2,5 g (soit 0,025 mole) de triéthylamine. Le mélange est maintenu sous azote, sous agitation et à température ambiante.

Le mélange réactionnel est dilué avec 100 ml de toluène et lavé une fois avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5% et deux fois à l'eau. La solution est séchée sur sulfate de sodium anhydre et le solvant éliminé par strippage sous vide. Le liquide résiduel est soumis à un grand vide (0,2 mm de Hg) à 60 °C, pendant 15 minutes. On obtient le produit désiré, dont la structure est confirmée par spectrographie R.M.N protonique dans CDCl₃ avec, comme référence, le tétraméthylsilane.

Exemples 8 à 15

On procède de manière analogue à l'exemple 7 pour la préparation des composés suivants de formule:



dont la signification des radicaux ainsi que le point d'ébullition sont consignés dans le tableau ci-dessous:

| Exem- ple | R | R ₁ | R ₂ |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
| 8 | C ₂ H ₅ | o-méthyl-phényle | tert-butyle |
| 9 | C ₂ H ₅ | p-chloro-phényle | tert-butyle |
| 10 | C ₂ H ₅ | phényle | tert-amyle |
| 11 | C ₂ H ₅ | m-trifluorométhyle phényle | tert-amyle |
| 12 | C ₂ H ₅ | p-fluoro-phényle | tert-amyle |
| 13 | C ₂ H ₅ | p-chloro-phényle | tert-amyle |
| 14 | C ₂ H ₅ | o-chloro-phényle | tert-amyle |
| 15 | C ₂ H ₅ | phényle | tert-amyle |

Exemple 16

On dissout 4,6 g de métacrésol dans 100 ml d'acétone et on ajoute du carbonate de potassium. Le mélange est maintenu sous agitation à température pendant 30 minutes, puis additionné de 7,5 g de chlorure d'acide S-tert-butyl methylphosphonothioïque. L'agitation est poursuivie jusqu'au lendemain, le milieu est filtré et le solvant évaporé.

Après addition de 100 ml d'eau, on soumet le milieu à une extraction à l'éther (100 ml). L'extrait est lavé avec de la potasse à 5% puis à l'eau et finalement séché et évaporé à sec pour donner 4,0 g de 0-3 tolyl-S-tert-butyl methylphosphonothioate. Le produit est identifié par spectrographie R.M.N. Sa pureté est supérieure à 90%.

Exemple 17**Test d'efficacité intrinsèque sur Diabrotica (Corn rootworm) et arpenteuse du hêtre (Southern armyworm)****A) Efficacité intrinsèque sur Diabrotica (CRW)**

Le composé à tester est mis en solution à 1% dans l'acéto-

ne ou l'éthanol. La solution mère est ensuite diluée avec une solution aqueuse de Tween-20 à la concentration désirée (c'est-à-dire): 100, 10, 1, 0,1, 0,005 ppm). On pipette deux millilitres de cette solution dans une boîte de Pétri de 9 cm contenant deux couches de papier filtre. Des larves au second stade sont introduites dans la boîte qui est ensuite fermée. Au bout de 2 jours (48 heures) d'exposition, on compte les larves mortes et moribondes.

L'activité insecticide est d'abord une action de contact et par vapeur et très peu par ingestion. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

B) Efficacité intrinsèque sur arpenteuse du hêtre (Spodoptera eridania) (SAW)

Une solution mère à 1% du composé à tester est préparée dans l'acétone puis diluée à la concentration désirée avec une solution aqueuse contenant 500 ppm de Tween-20. Des feuilles de haricot Lima (Lima bean) sont trempées dans la solution et transférées dans des boîtes de Pétri (100 × 15 mm) contenant deux papiers filtre humidifiés avec 2 ml d'eau. Chaque boîte de Pétri contient une feuille et est laissée ouverte pour que la solution sèche sur la feuille. Cinq larves au troisième stade d'arpenteuse du hêtre (Spodoptera Eridania) sont disposées sur la feuille et la boîte de Pétri finalement fermée.

Les insectes sont maintenus pendant 72 heures à 25 °C, après quoi on effectue le comptage de la mortalité. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1
% de mortalité

| Exemple n° | C R W | | | S A W | |
|------------|-------|-----|------|-------|-----|
| | 1 | 0,1 | 0,05 | 500 | 100 |
| 40 | 100 | 95 | 75 | 100 | 100 |
| 2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 |
| 3 | 100 | 70 | - | 100 | 15 |
| 4 | 100 | 45 | - | 80 | 15 |
| 5 | 100 | 95 | 100 | 100 | 50 |
| 45 | 100 | 100 | 90 | 100 | 95 |
| 6 | 100 | 100 | 15 | 100 | 100 |
| 7 | 100 | 35 | 40 | 100 | 95 |
| 8 | 100 | 100 | 70 | 100 | 80 |
| 9 | 100 | 100 | 85 | 100 | 80 |
| 50 | 100 | 100 | 90 | 100 | 60 |
| 12 | 100 | 85 | 55 | 100 | 75 |
| 13 | 95 | 95 | 15 | 100 | 80 |
| 14 | 100 | 100 | - | - | - |
| 16 | 100 | 100 | - | - | - |

Ces résultats montrent l'excellente activité insecticide des composés selon l'invention qui peuvent être utilisés pour lutter contre de nombreux types d'insectes parasites des plantes tels que coléoptères (notamment Diabrotica sp), et lépidoptères (notamment arpenteuse du hêtre). En outre, on n'a observé, dans ces tests, aucune phytotoxicité sur les plantes traitées.

Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention ne sont pas utilisés seuls. Le plus souvent, ils font partie de compositions, comprises dans le cadre de la présente invention, qui comprennent en général, en plus de la matière active selon l'invention, un support et/ou un agent tensioactif compatible avec la matière active.

De façon générale, ces compositions contiennent habituel-

lement de 0,001% à 95% en poids de matière active. Leur teneur en agent tensioactif est généralement comprise entre 0,1 et 20% en poids.

Le terme «support» au sens de la présente description désigne une matière, organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application ou son transport, ou sa manipulation. Ce support doit donc être inerte et acceptable en agriculture. Le support peut être solide (par exemple argiles, silicates naturels ou synthétiques, carbonates de calcium ou de magnésium, sulfate de calcium) ou liquide (par exemple eau, alcools, cétones, éthers-oxydes, esters, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures halogénés, fractions de pétrole, gaz liquéfiés etc. . .).

Lorsque le support est l'eau ou un solvant organique usuel, la composition comprend de préférence, en plus de la matière active, un autre composé tel que, par exemple un agent tensioactif, un pesticide (par exemple un insecticide ou fongicide).

L'agent tensioactif (ou agent de surface), utilisable dans les compositions selon l'invention, peut être un agent mouillant, dispersant ou émulsifiant, pouvant être ionique ou non ionique. On peut citer, par exemple, des non ioniques, comme les condensats d'oxyde d'éthylène avec les alcools gras ou avec les acides gras, ou avec les amides ou amines grasses, les alkylphénols, les esters d'acides gras et du sorbitol, dérivés du saccharose, des anioniques, comme les sels d'acides lignosulfoniques, d'acides alkylarylsulfoniques, d'alkylsulfosuccinates et sulfosuccinamates, des dérivés d'aminoacides, des cationiques comme des acétates d'alkylamines ou d'imidazoline, des amphotères comme les alcoylbétaines ou sulfobétaines.

En plus de la matière active, du support et de l'agent tensioactif, les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres additifs tels que des agents dispersants non tensioactifs, des peptisants, colloïdes protecteurs, des épaississants, des adhésifs augmentant la résistance à la pluie, des stabilisants, des agents conservateurs, des inhibiteurs de corrosions, des colorants, des séquestrants, des anti-mousses, anti-motants, anti-gels etc. . .

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées sous la forme de poudres mouillables, de poudres pour poudrage, de granulés, de solutions, de concentrés émulsionnables, d'émulsions, suspensions, concentrées ou non, et d'aérosols.

Les poudres mouillables contiennent habituellement de 10 à 95% en poids de matière active et elles contiennent habituellement, en plus de la matière active et d'un support inerte, de 0 à 5% en poids d'un agent mouillant, de 3 à 10% en poids d'un agent dispersant, et, lorsque nécessaire, de 0 à 10% en poids de un ou plusieurs stabilisants et/ou d'autres additifs tels que des agents de pénétration, des adhésifs, des agents antimotants ou des colorants.

Elles sont habituellement préparées par pré-mélange de la matière active avec un support solide et des agents mouillants et dispersants. Ce pré-mélange est ensuite broyé soit dans un broyeur, par exemple à broches équipé d'un sélecteur à poudre, soit dans un broyeur «Air Jet», ce dernier appareil étant préféré pour les matières actives à bas point de fusion.

A titre d'exemple, voici la composition pondérale d'une poudre mouillable selon l'invention:

| | |
|---|-----|
| – matière active (composé no 1) | 30% |
| – lignosulfonate de calcium (défloculant) | 5% |
| – isopropyl-naphthalène sulfonate de sodium (mouillant) | 1% |
| – silice antimottante | 30% |
| – kaolin | 34% |

Les poudres pour poudrages peuvent être préparées com-

me les poudres mouillables mais sans les tensioactifs, dispersants, colloïdes protecteurs inutiles dans ces formulations. Dans ce cas, le support solide est choisi spécialement pour faciliter le broyage, absorber si la matière active est liquide et garantir la fluence.

Les granulés et micro-granulés, généralement à faible titre de matière active, peuvent être pré-fabriqués puis imprégnés ou fabriqués dans la masse par exemple par atomisation ou par extrusion. Dans ce dernier cas, ils nécessitent l'adjonction de liants et de produits hygroscopiques pour assurer leur délitage rapide au sol. Ils contiennent en général de 0,5 à 25% en poids de matière active, de 0 à 10% en poids d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Les concentrés émulsionnables contiennent la matière active dissoute dans un solvant (généralement un hydrocarbure aromatique) et en plus, quand c'est nécessaire, un solvant auxiliaire ou cosolvant pouvant être une cétone, un ester, un éther-oxyde, etc. . . En général, ils contiennent de 5 à 60% en poids/volume de matières actives, de 2 à 20% en poids/volume d'agent émulsifiant et peuvent être préparés, par exemple, par dissolution de matière active, dans le solvant ou dans le mélange de solvants et émulsifiant, dans une cuve équipée d'une bonne agitation et d'une circulation de fluide pour le chauffage ou le refroidissement.

A titre d'exemple, voici la composition d'un concentré émulsionnable, les quantités étant exprimées en g/l:

| | |
|---|----------------|
| – matière active (composé no 1) | 400 g/l |
| – dodécylbenzène sulfonate alcalin | 24 g/l |
| – nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyde d'éthylène | 16 g/l |
| – cyclohexanone | 200 g/l |
| – hydrocarbures aromatiques | q.s.p. 1 litre |

Les suspensions concentrées appelées «flowables», également applicables en pulvérisation après dilution dans l'eau, sont préparées de manière qu'on obtienne un produit fluide, stable, ne se déposant pas. Elles contiennent habituellement de 10 à 50% en poids de matière active, de 0,5 à 15% en poids d'agents tensioactifs, de 0,5 à 10% en poids de colloïdes protecteurs ou agents antisédiments, de 0 à 10% d'additifs divers, comme des anti-mousses, épaississants, stabilisants, adhésifs, anti-gels et comme support de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est insoluble ou un mélange des deux. Certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour retarder la sédimentation ou comme anti-gel pour l'eau.

Ces suspensions concentrées peuvent être préparées, par exemple, par dispersion de la matière active pré-broyées dans un support liquide pouvant être de l'eau, une huile végétale ou minérale ou le mélange émulsionné des deux contenant les ingrédients auxiliaires comme l'agent de viscosité, le conservateur et l'antigel, puis broyage de la dispersion dans un broyeur à billes.

Des dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Ces émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou du type huile-dans-l'eau, et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une «mayonnaise». Pour une application dite «à très bas volume», avec pulvérisation en très fines gouttelettes, on prépare des solutions dans des solvants organiques, contenant de 70% à 99% de matière active.

En plus des composés répondant à la formule (I), de la préparation de ces composés et des compositions insecticides et/ou nématocides les contenant, la présente demande de brevet concerne un procédé de lutte contre les insectes, caracté-

sé en ce qu'il consiste à mettre les insectes en contact avec une quantité efficace d'un composé répondant à la formule (I). Ce traitement insecticide peut, si désiré, être effectué à titre préventif, c'est-à-dire avant qu'il y ait présence d'insectes, en appliquant le composé selon l'invention sur les parties aériennes des plantes à protéger ou sur le sol, ou en incorporant le produit dans le sol.

La dose de matière active à utiliser peut toutefois varier selon le composé utilisé et l'insecte à combattre. D'une manière générale des doses de matière active allant de 10^4 à 10^{-2} g/cm³ conviennent bien. Lorsque les composés sont utilisés comme nématocides, ils sont efficaces à des doses de 0,5 à 5 kg/hectare. Bien entendu, dans des cas difficiles, des doses supérieures peuvent être utilisées.