



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 660 365 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 F 7/22
A 01 N 55/04

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

⑳ Numéro de la demande: 1438/84	㉔ Titulaire(s): Rhône-Poulenc Agrochimie, Lyon (FR)
㉒ Date de dépôt: 21.03.1984	
㉓ Priorité(s): 22.03.1983 FR 83 04884	㉗ Inventeur(s): Grabber, Gérard, Lyon (FR) Marcoux, Bernard, Saint-Etienne (FR)
㉔ Brevet délivré le: 15.04.1987	
㉕ Fascicule du brevet publié le: 15.04.1987	㉘ Mandataire: Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Benzoate de tricyclohexylétain comme dérivé organique de l'étain.**

⑤⑦ Le nouveau dérivé organique de l'étain est préparé par l'action de l'acide benzoïque sur l'hydroxyde de tricyclohexylétain en milieu solvant organique avec élimination de l'eau formée. Le composé est acaricide et utilisable pour la protection des plantes. Il est utilisé, éventuellement en présence d'une matière active insecticide, comme matière active dans des compositions insecticides et/ou acaricides, de préférence sous forme de concentré émulsionnable.

REVENDEICATIONS

1. Dérivé organique de l'étain, caractérisé en ce qu'il est constitué par le benzoate de tricyclohexylétain.
2. Procédé de préparation du composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir de l'hydroxyde de tricyclohexylétain avec de l'acide benzoïque, en milieu solvant organique avec élimination de l'eau formée.
3. Composition insecticide et/ou acaricide, caractérisée en ce qu'elle contient, comme matière active, au moins le composé selon la revendication 1.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient en outre une matière active insecticide.
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de concentré émulsionnable.
6. Procédé de traitement des plantes contre les insectes et acariens phytophages, caractérisé en ce qu'on leur applique un composé selon la revendication 1.

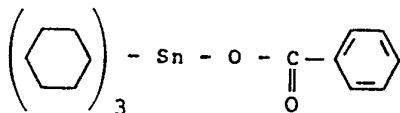
La présente invention concerne un nouveau dérivé organique de l'étain ainsi que son mode de préparation, les compositions insecticides et acaricides le contenant et un procédé de traitement des plantes avec ces compositions pour leur protection contre les insectes et acariens phytophages.

L'hydroxyde de tricyclohexylétain, plus connu sous son nom commun cyhexatin, est un acaricide connu remarquable par son efficacité spécifique contre les acariens phytophages notamment en arboriculture, en culture légumière ou ornementale. Ce produit est utilisé sous forme de poudre mouillable et plus récemment de concentré émulsionnable. Cependant cette dernière formule est difficile à obtenir en raison de l'insolubilité du cyhexatin dans la plupart des solvants usuels en agrochimie. On est donc conduit à utiliser des systèmes émulsifs compliqués et qui n'assurent pas à la formule une stabilité vraiment satisfaisante.

On a maintenant découvert une nouvelle matière active constituée par un dérivé organique de l'étain qui présente également une excellente activité acaricide et qui se prête de plus, et de manière surprenante, très facilement à une formulation sous forme de concentré émulsionnable en raison de sa solubilité remarquable dans les solvants usuels en agrochimie.

L'invention a donc pour objet un nouveau dérivé organique de l'étain constitué par le benzoate de tricyclohexylétain. Elle concerne également les compositions acaricides contenant ce produit comme matière active, et en particulier les concentrés émulsionnables, utilisables pour le traitement des plantes contre les acariens phytophages.

Le benzoate de tricyclohexylétain est un composé de formule:



On peut le préparer par action de l'acide benzoïque sur l'hydroxyde de tricyclohexylétain. Cette réaction s'effectue en milieu solvant organique tel que toluène, xylène, chlorobenzène, polychlorobenzène ou encore cyclohexanone, à une température généralement au plus égale à 60° C. L'eau formée au cours de la réaction est éliminée, au fur et à mesure de sa formation, par exemple par absorption avec un sel hydrosoluble tel que sulfate de sodium ou de magnésium ou par distillation azeotropique du mélange solvant-eau. Le produit obtenu et isolé se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée de point de fusion 111° C.

Les exemples suivants illustrent d'une part la préparation et les propriétés physicochimiques du composé selon l'invention, en parti-

2

culier son excellente solubilité dans la plupart des solvants organiques, d'autre part ses excellentes propriétés acaricides.

Exemple 1:

Dans un réacteur de 20 litres, on charge 2326 g (6,04 moles) d'hydroxyde de tricyclohexylétain, 9 litres de toluène anhydre et 737 g (6,04 moles) d'acide benzoïque. On chauffe sous agitation vers 50-60° C pendant 1 h 30 min, puis on refroidit à la température ambiante. On ajoute alors 1500 g de sulfate de sodium anhydre et on prolonge l'agitation pendant une heure. On filtre et on concentre sous pression réduite (6 mm de Hg = 789 Pa) à 50° C. Un produit solide blanc précipite qui est recristallisé dans 3250 ml d'hexane à 50° C. Par refroidissement à 10-15° C, le produit précipite. On l'essore et rince avec 750 ml d'hexane froid. On obtient ainsi, après séchage à l'étuve à 30° C sous une pression réduite (6 mmHg = 789 Pa), 2185 g de benzoate de tricyclohexylétain. On concentre le filtrat hexanique et on obtient un second jet de 362 g du produit.

— Poids total obtenu:	2547 g
— Rendement:	86,8%
— Point de fusion:	111° C

La structure annoncée est confirmée par analyse spectrométrique infrarouge et RMN protonique.

Exemple 2:

On prépare un concentré émulsionnable ayant la composition suivante, pour un litre de formule:

— Benzoate de tricyclohexylétain	411 g
— Dodécyl benzène sulfonate de calcium en solution à 60% dans l'isopropanol	50 g
— Huile de ricin éthoxylée à 30-33 moles d'oxyde d'éthylène	50 g
— Xylène	498 g
Densité à 20° C: 1,008.	

Exemple 3:

On charge à 50° C sous agitation 546 g de cyclohexanone et 316 g d'hydroxyde de tricyclohexylétain à 94%. On n'obtient pas la dissolution du dérivé de l'étain. On ajoute alors 95 g d'acide benzoïque en maintenant la température à 50° C. Après 10 minutes d'agitation, on obtient une solution jaune qui, après filtration et séchage, conduit à une solution limpide. En ajoutant des émulsifs comme à l'exemple précédent, on obtient un concentré émulsionnable de densité à 20° C: 1,057.

Exemple 4:

En opérant comme à l'exemple précédent, on fait les mêmes constatations, en partant du mélange suivant:

— Benzoate de tricyclohexylétain	411 g
— Acétophénone	285 g
— Xylène	279 g
— Dodécyl benzène sulfonate de calcium en solution à 60% dans l'isopropanol	50 g
— Huile de ricin éthoxylée (30-33 moles)	50 g

On obtient un concentré émulsionnable de densité à 20° C égale à 1,075.

Exemple 5: Tests acaricides

On contamine des plants de haricots au stade 1 feuille trifoliée avec une population mixte de *Tetranychus urticae*.

Au bout de 48 heures, on traite les plants contaminés avec un pistolet de pulvérisation type FISCHER, jusqu'à la limite du ruissellement, avec des dilutions aqueuses des compositions à tester. Celles-ci sont constituées par:

a) à titre de référence une composition commerciale PLIC-TRAN 600 F, suspension aqueuse concentrée à 600 g/l de cyhexatin,

b) le concentré émulsionnable selon l'invention obtenu à l'exemple 3.

On utilise trois plants de haricots par produit et par dose. Les plants traités sont conservés pendant 14 jours en serre (température 20-25° C, humidité relative 40-60%, éclaircissement 5 à 10 000 lux). Les apports d'eau se font au pied de ces plants pour éviter tout lessivage des produits.

Pour chaque plant, la population d'acariens présente est estimée par rapport à la moyenne des 3 témoins, traités à l'eau uniquement, au bout de 2, 7 et 14 jours après le traitement. On en déduit un pourcentage d'efficacité.

$$\text{Exemple: } 100\% - \frac{\text{Population du plant traité}}{\text{Population du plant non traité}} \text{ en } \%$$

Dans ces conditions, on observe les résultats consignés dans le tableau suivant:

Produit	Matière active en g/hl	% d'efficacité à n jours		
		2	7	14
Référence	30	90	100	100
	15	70	90	100
	5	50	90	90
Invention	30	80	100	100
	15	80	100	100
	5	50	80	80
Témoin	0	0	0	0

De plus, aucune phytotoxicité n'a été constatée.

En opérant de la même manière sur une autre espèce d'acariens, *Polyphagotarsonemus*, on constate que la dose létale à 90%, en ppm, est de 10 pour le benzoate de tricyclohexylétain soit huit fois moins que pour la référence cyhexatin (utilisé en poudre mouillable).

Exemple 6: Test insecticide

Des disques en feuille de navet sont placés dans de la gélose dans des boîtes de Petri. Dans chacune on place 10 larves de *Plutella xylostella* sur chaque disque, qui est couvert par un couvercle ventilé. Le produit à tester est dissous dans un mélange eau-acétone 50/50 et les disques sont traités par pulvérisation avec cette solution à la tour de Potter à une dose équivalente à 675 litres/ha. On maintient les disques à 26° C. 48 heures après le traitement, on compte les larves vivantes et mortes et calcule le pourcentage de mortalité.

Dans ces conditions, on observe qu'à la dose de 100 g/hl le benzoate de tricyclohexylétain cause une mortalité d'au moins 95% tandis que, à la même dose, le cyhexatin pris en référence sous la forme d'une poudre mouillable est pratiquement inactif (< 10%).

Ces exemples montrent clairement:

— la solubilité remarquable du composé selon l'invention permettant de l'introduire facilement dans des formulations du type concentré émulsionnable, permettant l'association avec d'autres matières actives agrochimiques,

— l'excellente efficacité acaricide du composé selon l'invention, plus polyvalente que la référence,

— une activité insecticide complémentaire que ne possède pas la référence.

Ce composé est donc utilisable pour la lutte contre les insectes et plus particulièrement les acariens phytophages dans les cultures telles que notamment vigne, arboriculture, cultures légumières et ornementales.

Ils s'appliquent avantageusement à des doses de 0,05 à 5 kg/ha, de préférence de 0,1 à 2 kg/ha.

Pour son emploi pratique, le composé selon l'invention est rarement utilisé seul. Le plus souvent, il fait partie de compositions. Ces

compositions, utilisables pour la protection des végétaux contre les maladies fongiques, contiennent comme matière active le composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc., ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la croissance des plantes. Plus généralement, les composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

D'une manière générale, des compositions contenant 0,5 à 5000 ppm de substance active conviennent bien; ces valeurs sont indiquées pour les compositions prêtes à l'application («ppm» signifie «partie par million»). La zone de 0,5 à 5000 ppm correspond à une zone de $5 \times 10^{-5}\%$ à 0,5% (pourcentages pondéraux).

En ce qui concerne les compositions adaptées au stockage et au transport, elles contiennent plus avantageusement de 0,5 à 95% (en poids) de substance active.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir les matières actives selon l'invention dans de très larges limites, allant de $5 \cdot 10^{-5}\%$ à 95% (en poids).

Selon ce qui a déjà été dit, les composés selon l'invention sont généralement associés à des supports et éventuellement des agents tensio-actifs.

Par le terme «support», dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc.) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc.).

L'agent tensio-actif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acide polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénylsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés. La présence d'au moins un agent tensio-actif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Pour son application, le composé de l'invention se trouve donc généralement sous forme de compositions; ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100%) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 1 et 80% pour ces derniers cas).

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés émulsionnables, les formules

à très bas volume (ou ULV), les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes.

Les concentrés émulsionnables comprennent le plus souvent 10 à 80% de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20% de matière active. En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, 2 à 20% d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensio-actifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs. A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés :

— Matière active	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
— Solvant aromatique q.s.p.	1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

— Matière active	250 g
— Huile végétale époxydée	25 g
— Mélange de sulfonate d'alcoylaryle et d'éther de polyglycol et d'alcools gras	100 g
— Diméthylformamide	50 g
— Xylène	575 g

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

— Matière active	450 g
— Tristyrylphénol oxyéthylé	50 g
— Dodécylbenzènesulfonate alcalin	50 g
— Chlorobenzène q.s.p.	1 litre

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les feuilles.

Pour une application dite «à très bas volume» (U.L.V.) avec une pulvérisation en très fines gouttelettes, on prépare des solutions dans des solvants organiques contenant de 70 à 99% de matière active.

On prépare par exemple une formulation à très bas volume ayant la composition suivante :

— Matière active	200 g
— Huile paraffinique/aromatique	200 g
— Solvant aromatique q.s.p.	1 litre

Voici une autre formulation à très bas volume :

— Benzoate de tricyclohexylétain	150 g
— Cyperméthrine	30 g
— Triazophos	125 g
— Huile paraffinique/aromatique	150 g
— Bétapinène	19 g
— Anhydride acétique	15 g
— Cyclohexanone q.s.p.	1 litre

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75% de matière active, de 0,5 à 15% d'agents tensio-actifs, de 0,1 à 10% d'agents thixotropes, de 0 à 10% d'additifs appropriés, comme des antimousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95% de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5% d'un agent mouillant, de 3 à 10% d'un agent dispersant,

et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10% d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimousses, colorants, etc.

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables :

— Matière active	50%
— Lignosulfonate de calcium (défloculant)	5%
— Isopropylnaphtalène sulfonate (agent mouillant anionique)	1%
— Silice antimoussante	5%
— Kaolin (charge)	39%

Poudre mouillable à 70% :

— Matière active	700 g
— Dibutylnaphtylsulfonate de sodium	50 g
— Produit de condensation en proportions 3/2/1 d'acide naphtalène sulfonique, d'acide phénylsulfonique et de formaldéhyde	30 g
— Kaolin	100 g
— Craie de Champagne	120 g

Poudre mouillable à 40% :

— Matière active	400 g
— Lignosulfonate de sodium	50 g
— Dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	10 g
— Silice	540 g

Poudre mouillable à 25% :

— Matière active	250 g
— Lignosulfonate de calcium	45 g
— Mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	19 g
— Dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	15 g
— Silice	195 g
— Craie de Champagne	195 g
— Kaolin	281 g

Poudre mouillable à 25% :

— Matière active	250 g
— Isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol	25 g
— Mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	17 g
— Aluminosilicate de sodium	543 g
— Kieselguhr	165 g

Poudre mouillable à 10% :

— Matière active	100 g
— Mélange de sels de sodium de sulfates d'acides gras saturés	30 g
— Produit de condensation d'acide naphtalène sulfonique et de formaldéhyde	50 g
— Kaolin	820 g

Pour obtenir ces poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension dans l'eau à toute concentration désirée et cette suspension est utilisable très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

Comme cela a déjà été dit, les 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. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une «mayonnaise».

Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granulés contiennent 0,5 à 25% de matière active et 0 à 10% d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Les composés de formule (I) peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.