

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 598 708

(21) N° d'enregistrement national :

86 07260

(51) Int Cl* : C 07 D 213/84; A 01 N 43/40.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16 mai 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 20 novembre 1987.

(50) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC AGROCHIMIE. — FR.

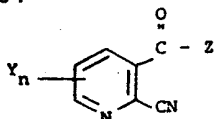
(72) Inventeur(s) : Régis Pépin et Claude Lambert.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : F. Chrétien.

(54) Compositions fongicides à base de dérivés nicotiniques, nouveaux dérivés nicotiniques et leur préparation.

(57) Dérivés nicotiniques.
Ils sont de formule :



avec : $Z = OR$ avec $R =$ alcoyle (C_1-18c), alcényle (2-18c)
alcynyl, (2-5c) éventuellement substitués;

$Y = H$, alcoyle (1-4c) alcoxy (1-4c);

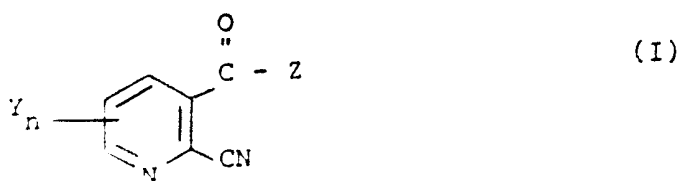
$n = 1$ à 3 .

Produits fongicides pour l'agriculture.

FR 2 598 708 - A1

La présente invention concerne des compositions fongicides à base de dérivés nicotiniques, des dérivés nicotiniques nouveaux et l'utilisation de dérivés nicotiniques pour la lutte contre les maladies fongiques des plantes.

L'invention a plus particulièrement pour objet des compositions fongicides caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active au moins un composé de formule :



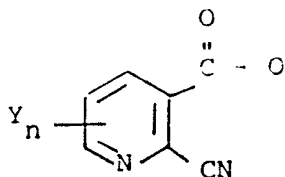
dans laquelle

- Z est un radical OR dans lequel

R est

. un cation M/minéral, métallique ou ammonium, ou organique notamment ammonium substitué ou

. un radical alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone, ou alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, alcynyle de 2 à 5 atomes de carbone chacun de ces radicaux pouvant être substitué par au moins un substituant choisi dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un groupe cyano, un radical alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phénoxy éventuellement substitué, un groupe COOR' ou OCOR', dans lequel R' est alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou phényle éventuellement substitué, un groupe I' de formule



dans laquelle Y et n sont comme ci-après, ou un groupe amino éventuellement substitué, ou pyridinyl méthyl éventuellement substitué, ou alcoyl- ou phényl- (éventuellement substitué) carbonyl dont la partie alcoyle comprend 1 à 3 atomes de carbone .

- Y est un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

- n est un entier de 1 à 3 avec la possibilité, quand n est supérieur à 1 que les Y soient identiques ou différents.

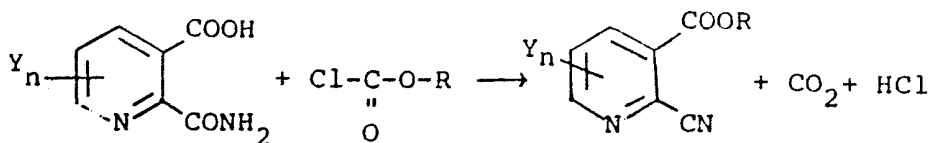
Des composés préférés ont la formule I dans laquelle R est un radical alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone, plus particulièrement lorsque R est un méthyle ou un éthyle, un radical alcényle de 2 à 4 atomes de carbone, alcoxy carbonyl méthyle, phényl éventuellement substitué carbonyl méthyle, ou un radical pyridinyl 3-méthyle.

La plupart de ces composés sont originaux.

Par contre les dérivés dans la formule desquels Y = H et R est méthyle ou éthyle sont connus sans que cependant aient été décrites leurs propriétés fongicides.

Les composés utilisables selon l'invention peuvent être obtenus selon des procédés en soi connus.

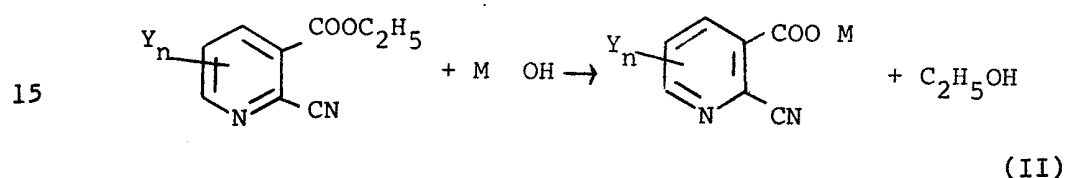
Lorsque dans la formule I, le radical R est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, des produits peuvent être préparés selon un procédé en soi connu [cf Bull. Soc. Chim. Belg. 89 205 (1980)] par action de chloroformiate d'alcoyle approprié sur le dérivé amido-acide des dérivés nicotiniques selon le schéma



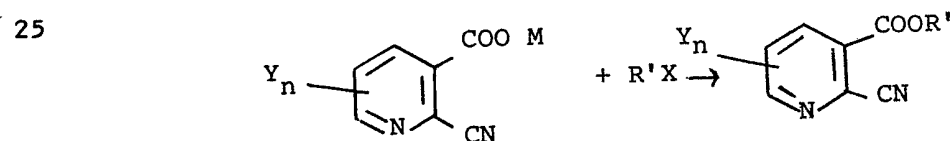
en milieu solvant, en présence d'un accepteur d'acide. Comme solvant, on peut citer par exemple des hydrocarbures aliphatiques (notamment le chlorure de méthylène) ou

aromatiques éventuellement halogénés, des cétones, des nitriles. Comme accepteur d'acide, on peut citer une base minérale telle qu'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux ou une base organique telle qu'une amine de toxicité plus forte que celle du produit final notamment une amine tertiaire, par exemple la triéthylamine.

Les dérivés de formule I, dans laquelle R est un cation métallique M, peuvent être obtenus en particulier, lorsque M est un atome de métal alcalin et alcalino-terreux, par saponification de l'ester éthylique ou méthylique correspondant avec l'hydroxyde du métal considéré selon le schéma :



Les dérivés de formule I dans laquelle R n'est ni un alcoyle contenant au moins trois atomes de carbone, ni un cation métallique M, peuvent être obtenus par réaction d'un composé de formule II avec un halogénure d'alcoyle approprié selon le schéma :



La réaction est effectuée en milieu solvant aliphatique ou aromatique comme par exemple les hydrocarbures éventuellement halogénés, par exemple le toluène, ou des amides, cétones, ou nitriles (par exemple l'acétonitrile). Avantagusement, on opère en présence de catalyseur du type catalyseur de transfert de phase tels que par exemple la tris(dioxa-3,6 heptyl) amine (TDA-1) ou

l'éther couronne 18-6.

Les produits de formule I, dans laquelle R est un ammonium substitué peuvent être préparés par salification de l'acide correspondant (R = H) avec une amine appropriée [cf
5 Chem. Pharm. Bull 27 2473 (1979)].

Les exemples suivants illustrent la préparation des composés selon l'invention et leurs propriétés fongicides. La structure de ces composés a été vérifiée par spectrographie RMN.

10 Exemple 1 : Cyano-2 nicotinate de potassium (composé 3)

On ajoute 20 g (0,113 moles) de cyano-2 nicotinate d'éthyle (composé 2) à une solution de 6 g (0,107 moles) d'hydroxyde de potassium dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange est ensuite laissé à 25°C durant 10 heures, puis
15 lavé par 2 fois 50 ml d'éther. La solution aqueuse est ensuite évaporée à sec pour fournir 19,1 g de (III) (Fus > 300°C)

Exemple 2 : Cyano-2 nicotinate d'octyle (composé 6)

A 40 ml d'acétonitrile on ajoute 4,1 g (0,022 moles)
20 du composé 3, 3,86 g (0,02 moles) de bromure d'octyle et 130 mg (0,0005 moles) d'éther couronne 18-6. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 4 heures. Le solvant est ensuite évaporé, le résidu repris à l'eau puis extrait au dichlorométhane. Après séchage, évaporation puis
25 purification sur colonne de silice, on obtient 3,9 g d'une huile jaune (75 %).

Exemple 3 : Cyano-2 nicotinate de (carboéthoxy) carbonyl méthyle (composé 2)

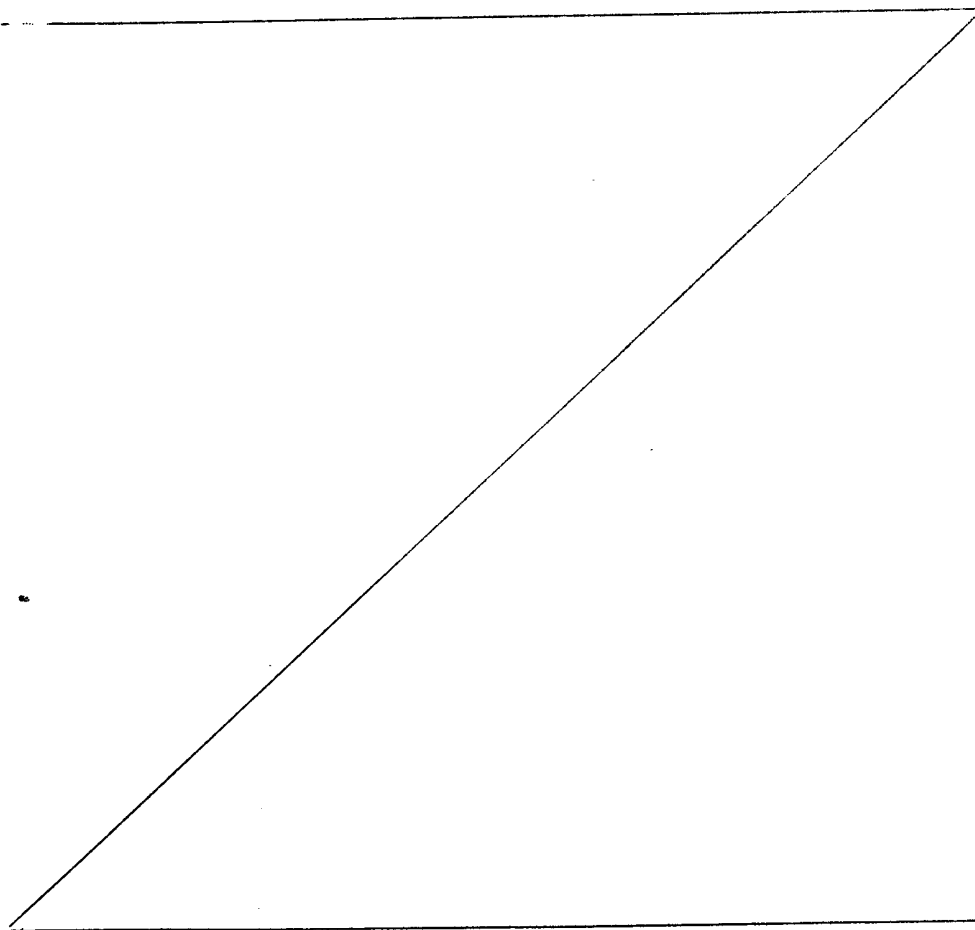
40 ml de toluène contenant 4,1 g (0,022 moles) de
30 (III), 3,5 g (0,02 moles) de bromoacétate d'éthyle, 0,3 ml de TDA-1 sont portés au reflux durant 4 heures. Le toluène est ensuite évaporé et le résidu repris à l'eau puis extrait au dichlorométhane. Après séchage, évaporation et cristallisation dans le pentane, on obtient 4,7 g de cyano-2
35 nicotinate de (carboéthoxy) méthyle (Fus : 74°C).

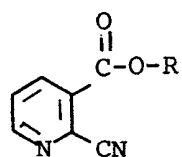
Exemple 4 : Cyano-2 nicotinate de di-isopropyl ammonium
(composé 31)

5 0,74 g (0,005 moles) d'acide cyano-2 nicotinique en suspension dans 40 ml d'acétone sont traités par 0,56 g (0,0056 moles) de di-isopropylamine. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu cristallisé dans l'hexane : on obtient 1,24 g (99 %), Fus : 156,7°C de cyano-2 nicotinate de di-isopropyl ammonium.

Exemple 5 :

10 En opérant selon le mode opératoire aux exemples 2 et 3, on obtient les composés suivants dont la formule est les caractéristiques physico-chimiques sont consignées dans le tableau suivant :





5

10

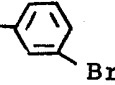
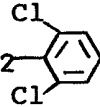
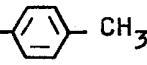
15

20

25

30

35

	R	0 F °C
1	CH ₃	82,9
2	C ₂ H ₅	41
3	K	300
4	isoC ₃ H ₇	92
5	nC ₅ H ₁₁	huile
6	nC ₈ H ₁₇	25 (huile)
7	-CH ₂ -CH=CH ₂	huile
8	-CH ₂ -CH=CH-Cl	59,5
9	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	huile
10	CH ₂ -C≡CH	112
11	CH ₂ -  (benzyle)	67
12	CH ₂ - 	116
13	CH ₂ - 	165
14	CH ₂ - 	91
15	O	
16	"	
17	CH ₂ -C-CH ₃	86
18	CH ₂ -C- 	115
19	"	
20	O	
21	CH ₂ -C- 	142
22	"	
23	O	

5	18	$\text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \end{array} \text{Br}$	162
		"	
		O	
10	19	$\text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \end{array} \text{Cl}$	140,5
		"	
		O	
15	20	$\text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \text{---} \end{array}$	140
		"	
		O	
20	21	$\text{CH}_2\text{-C-O CH}_3$	116
		"	
		O	
20	22	$\text{CH}_2\text{-C-OC}_2\text{H}_5$	74
		"	
		O	
25	23	$\begin{array}{c} \text{---CH---C---OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	40
		"	
		$\text{CH}_3 \text{ O}$	
30	24	$\begin{array}{c} \text{---CH---C---OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	60
		"	
		$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ O}$	
35	25	$\text{---(CH}_2)_3\text{---C---OC}_2\text{H}_5$	60,5
		"	
		O	

5	$ 26 -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ $ \quad \quad \quad "$ $ \quad \quad \quad \text{O}$	93,5
10	$ 27 \quad \text{CH}_2-\text{CN}$ $ 28 -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NC} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NC} \end{array}$	64 209
15	$ 29 -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NC} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NC} \end{array}$	242
20	$ 30 \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	65
25	$ 31 \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	157
30	$ 32 \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \text{H}_2\text{N}^+(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	178

Exemple 6 : Test de serre, sur Piricularia oryzae

Des plants de riz (variété Marcheti rosa) de hauteur 10 cm groupés en barquettes de 2, sont traités par arrosage au sol, avec une suspension aqueuse contenant :

- 5 - 30 mg du produit à tester
- 15 mg d'un agent tensioactif, condensat d'oxyde d'éthylène (20 moles) sur le monoléate de sorbitan
- eau qsp 30 ml

10 Cette suspension, appliquée à des pots carrés de 7 cm de côté, correspond à une dose d'environ 60 kg/ha de matière active. On laisse absorber le produit par le sol. Une partie des plants de riz n'a pas été traitée pour servir de témoins. Au bout de 24 heures après le traitement on

15 contamine tous les plants de riz avec une suspension de spores de Piricularia oryzae obtenues par grattage d'une culture in vitro, par pulvérisation sur les feuilles à raison de 5 ml de suspension par pot. On laisse incuber les

20 pots pendant 48 h à 25°C sous 100° d'humidité relative . On effectue l'observation au bout de 48 h après la contamination.

Dans ces conditions on observe qu'à la dose de 1000 ppm, une inhibition d'au moins 80 % du champignon est obtenue avec les composés 1 à 4, 6 à 9, 14 à 18 et 20 à 26.

25 Cette évolution montre bien les propriétés fongicides systémiques des composés selon l'invention et leur action remarquable sur la piriculariose du riz.

30 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

35 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.

5 Ces doses d'emploi dans le cas d'une utilisation comme fongicides des composés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon la virulence des champignons et les conditions climatiques.

10 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 5×10^{-5} à 0,5 % (pourcentages pondéraux).

15 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.

20 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 tensioactifs.

25 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
30 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
35 paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques 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 tensioactif 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.

Les compositions utilisées dans l'invention peuvent être sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matières actives pouvant aller jusqu'à 100 %).

Comme formes de compositions liquides ou destinées constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les granulés, les pâtes.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,001 à 20 % de matière active. En plus de la matière active et du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, un co-solvant approprié et de 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, notamment des émulsifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de

corrosion, des colorants, des adhésifs.

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
5 sur les cultures.

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,
10 de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, 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
15 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.

A titre d'exemple, voici la composition de plusieurs suspensions aqueuses selon l'invention :

Exemple A :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- matière active (composé n° 4)..... 500 g/l
- agent mouillant (alcool synthétique en C₁₃
25 polyéthoxylé) 10 g/l
- agent dispersant (phosphate de polyaryl phénol éthoxylé salifié) 50 g/l
- antigel (propylèneglycol) 100 g/l
- épaississant (polysacharide) 1,6 g/l
- 30 - biocide (méthylhydroxy-4 benzoate sodé) 3,3 g/l
- eauQ.S.P.1 litre.

On obtient ainsi une suspension concentrée fluide.

Exemple B - Suspension aqueuse :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- 35 - matière active (composé n° 7)..... 100 g/l
- agent mouillant (alkylphénol polyéthoxylé .. 5 g/l

- agent dispersant (Naphtalène sulfonate de Na 10 g/l
- antigel (Propylèneglycol) 100 g/l
- épaississant (Polysacharide) 3 g/l
- biocide (Formaldéhyde) 1 g/l
- 5 - eauQ.S.P.1 litre.

Exemple C - Suspension aqueuse :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- matière active (composé n° 22)..... 250 g/l
- agent mouillant (alcool synthétique en C₁₃
- 10 polyéthoxylé 10 g/l
- agent dispersant (lignosulfonate de sodium) 15 g/l
- antigel (urée) 50 g/l
- épaississant (Polysacharide) 2,5 g/l
- biocide (Formaldéhyde) 1 g/l
- 15 - eauQ.S.P.1 litre.

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

20 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 antimottants, colorants, etc...

25 A titre d'exemple, voici la composition de plusieurs poudres mouillables.

- matière active (composé n° 1 selon l'invention) 50 %
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)..... 2,5 %
- styrylphénol éthoxylé (agent dispersant)..... 5 %
- 30 - craie (support inerte)42,5 %

Exemple E : Poudre mouillable à 10 %

- matière active (composé n° 4)10 %
- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C₁₃
- éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent
- 35 mouillant)0,75 %
- lignosulfonate de calcium neutre (agent disper-

sant 12 %
 - carbonate de calcium (charge inerte)qsp 100 %

Exemple F : Poudre mouillable à 75 % contenant les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active (composé n° 7) 75 %
 - agent mouillant1,50 %
 - agent dispersant8 %
 - carbonate de calcium (charge inerte)qsp 100 %

Exemple G : Poudre mouillable à 90 %

- matière active (composé n° 22)90 %
 - alcool gras éthoxylé (agent mouillant) 4 %
 - styrylphénol éthoxylé (agent dispersant) 6 %

Exemple H : Poudre mouillable à 50 %

- matière active (composé n° 4 selon l'invention)..50 %
 - mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)2,5 %
 - lignosulfonate de sodium neutre (agent dispersant) 5 %
 - argile kaolinique (support inerte)42,5 %

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

Les composés selon l'invention peuvent être avantageusement formulés sous la forme de granulés dispersibles dans l'eau également compris dans le cadre de l'invention.

Ces granulés dispersibles, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6, ont une

dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

La teneur en matière active (composé n° 4) de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale et de préférence organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé), adjuvants tensio-actifs dont plus de la moitié est constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un poly(naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux) ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc..). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

Exemple I : Granulés dispersibles à 90 % de matière active

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active (composé n° 7) et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

Exemple J : Granulés dispersibles à 75 % de matière active

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matière active (composé n° 22) 75 %
- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium) 2 %
- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium) 8 %
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin) 15 %

Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,16 et 0,40 mm.

Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

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 des compositions utilisables dans 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".

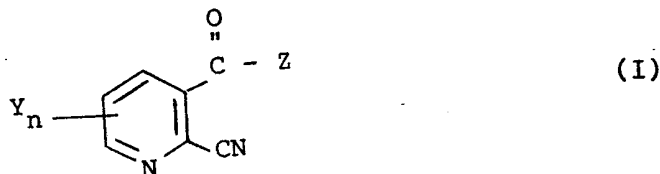
L'invention concerne de plus un procédé de traitement des végétaux contre les maladies causées par les champignons phytopathogènes appartenant aux famille ples plus variées et notamment sur les Botrytis sp souches
5 sensibles ou résistantes aux benzimidazoles, le piétin verse (souches sensibles ou résistantes eux benzimidazoles), les champignons des semenses tels que Pythium sp, Fusarium sp, Septoria sp, Rhizoctonia sp ou encore les champignons responsables des pourritures tels que Monilia sp,
10 Penicillium sp, Rhizopus sp ou encore Venturia sp, Phytophthora sp. etc...

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces végétaux une quantité efficace d'une composition contenant comme matière active un composé selon
15 la formule (I). Par "quantité efficace" on entend une quantité suffisante pour permettre le contrôle et la destruction des champignons présents sur ces végétaux. Les doses d'utilisation peuvent toutefois varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture,
20 les conditions climatiques, et selon le composé utilisé.

En pratique des doses allant de 1 g/hl à 500 g/hl correspondant sensiblement à des doses de matière active par hectare de 10 g/ha à 5000 g/ha environ donnent généralement de bons résultats.

REVENDICATIONS

1) Dérivés nicotiniques de formule :

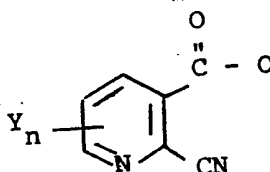


10 dans laquelle

- Z est un radical OR dans lequel

R est

- 15 . un cation M/minéral, métallique ou ammonium, ou organique notamment ammonium substitué ou
- . un radical alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone, ou alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, alcynyle de 2 à 5 atomes de carbone chacun de ces radicaux pouvant être substitué par au moins un substituant choisi dans le
- 20 groupe comprenant un atome d'halogène, un groupe cyano, un radical alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phénoxy éventuellement substitué, un groupe COOR', dans lequel R' est alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou phényle éventuellement substitué, un groupe I' de formule



30 dans laquelle Y et n sont comme ci-après, ou un groupe amino éventuellement substitué, ou pyridinyl éventuellement substitué, ou alcoyl- ou phényl- (éventuellement substitué) carbonyl dont la partie alcoyle comprend 1 à 3 atomes de carbone .

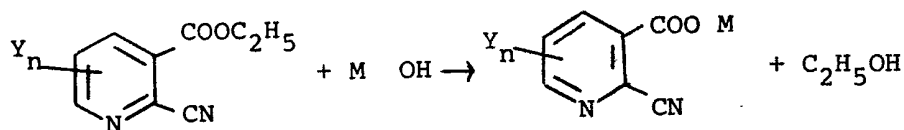
35 - Y est un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

- n est un entier de 1 à 3 avec la possibilité, quand n est supérieur à 1 que les Y soient identiques ou différents.

2) Dérivés selon la revendication 1 caractérisés en ce que, dans la formule I, R est un alcoyle de 3 à 8 atomes de carbone, un alcényle de 2 à 4 atomes de carbone.

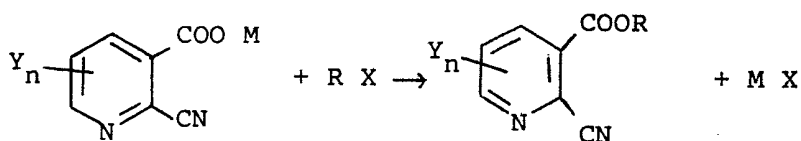
3) Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que, dans la formule I, Y est un atome d'hydrogène, R est radical alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone, plus particulièrement lorsque R est un méthyle ou un éthyle, un radical alcényle de 2 à 4 atomes de carbone, alcoxy carbonyl méthyle, phényl éventuellement substitué carbonyl méthyle, ou un radical pyridinyl 3-méthyle.

4) Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3 dans la formule desquels R n'est autre qu'un atome de métal caractérisé en ce qu'on effectue la réaction selon le schéma



dans lequel M est un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux, éventuellement en présence d'un solvant.

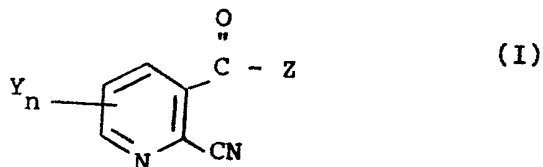
5) Procédé de préparation des composés selon les revendications 1 à 3 dans la formule des quel M est un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction selon le schéma :



6) Procédé de préparation des composés selon la revendication 1 dans laquelle R est un cation ammonium

substitué caractérisé en ce qu'on salifie l'acide correspondant (avec $R = H$) avec une amine appropriée.

- 7) Compositions fongicides caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme matière active, au moins un composé de formule :



dans laquelle Z est soit un radical OR dans lequel R est un atome de métal M/ou radical alcoyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone, ou alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, ou alcynyle de 2 à 5 atomes de carbone, ou benzyle éventuellement substitué, ou méthylpyridine éventuellement substituée ou alkoxy-carbonyl alkyle chaque partie alcoyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone ou phényl (éventuellement substitué) carbonyl alkoyl dont la partie alcoyle comprend 1 à 3 atomes de carbone ou carbonyloxy alcylène dont la partie hydrocarbonée contient de 2 à 5 atomes de carbone.

Y est un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone

n est un entier de 1 à 3 avec la possibilité, quand n est inférieur à 1 que les Y soient identiques ou différents.

- 8) Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que dans la formule, R est un radical alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone.

- 9) Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que dans la formule, R est un radical méthyle ou éthyle.

- 10) Procédé de traitement des plantes contre les maladies fongiques caractérisé en ce qu'on utilise des compositions selon l'une des revendications 7 et 8.