

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 668 031**

②1 N° d'enregistrement national : **90 13005**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : A 01 N 25/10/(A 01 N 25/10, 59:06, 59:20)

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 19.10.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.04.92 Bulletin 92/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : NIPPON OIL AND FATS Company, Limited — JP et Société dite : INOUE CALCIUM CO., LTD. — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Higuchi Hisao, Inoue Atsumi et Inoue Hironori.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Bouillies bordelaises et leur procédé de préparation.

⑤7 L'invention a pour objet une bouillie bordelaise et son procédé de fabrication.

Le procédé selon l'invention comprend les étapes de préparation d'un mélange consistant essentiellement en sulfate de cuivre (II), un composé de calcium choisi parmi l'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium et un polymère d'un composé vinylique carboxylé et de broyage à l'état humide du mélange ainsi préparé.

**FR 2 668 031 - A1**



Bouillies bordelaises et leur procédé de fabrication

05 La présente invention concerne des bouillies bordelaises sous forme de dispersions contenant des particules fines et uniformes et un procédé pour les fabriquer.

10 Les bouillies bordelaises ont été utilisées jusqu'à maintenant pendant longtemps comme pesticides et bactéricides chimiques agricoles pour diverses cultures comprenant des fruits tels que pommes, raisins et poires et des légumes tels qu'aubergines et tomates. Comme les bouillies bordelaises ne sont pas seulement bon marché mais ont également des effets dans une large gamme et comme on a tendance à éviter les produits chimiques agricoles cumulatifs à base de produits organiques chlorés, qui ont récemment posé un problème, ces bouillies sont utilisées en quantités croissantes.

15 Les bouillies bordelaises ont été produites antérieurement en préparant séparément une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) et une dispersion aqueuse d'oxyde de calcium, respectivement, comme matières premières et en mélangeant la solution et la dispersion résultantes. Bien que le degré ou vitesse de mélange entre le sulfate de cuivre et l'oxyde de calcium varie selon les objets recherchés tels que la destruction de parasites ou de bactéries, la dispersion du produit de réaction obtenu par le mélange ci-dessus est pulvérisée sur les cultures telles que fruits ou légumes par le pulvérisateur dans tous les cas.

25 Comme technique pour produire une bouillie bordelaise, la demande de brevet japonais publiée n° 53-52 622 décrit l'utilisation d'un agent colloïde protecteur tel qu'un lignosulfonate pour obtenir une bouillie bordelaise stable pendant une longue durée.

30 Comme mentionné ci-dessus, la qualité ou stabilité de la bouillie bordelaise est fortement influencée par la manière de produire une bouillie au calcium comme dispersion aqueuse d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium, ou la manière de mélanger la bouillie avec la solution aqueuse de sulfate de cuivre (II). Donc, il n'est pas facile d'obtenir une bouillie bordelaise contenant des particules fines et uniformes en dispersion par les procédés classiques et une habileté, un travail est une durée considérables sont nécessaires

35

pour obtenir cette bouillie bordelaise. En outre, lorsqu'on laisse  
reposer la bouillie bordelaise après sa production, les particules  
dans la dispersion s'agglomèrent progressivement en grossissant. En  
conséquence, l'aptitude à l'étalement sur les fruits ou légumes est  
05 détériorée dans l'étalement et les particules sont facilement  
entraînées par la pluie. En outre, les particules précipitent dans  
le récipient du pulvérisateur ou obturent la buse.

L'objet de la présente invention est de proposer une  
bouillie bordelaise sous forme d'une dispersion contenant des par-  
10 ticules fines et uniformes, ladite bouillie ayant une concentration  
élevée, étant stable et supportant un stockage prolongé, étant  
facile à pulvériser et ayant une excellente aptitude à l'étalement  
sur les cultures.

A la suite de recherches approfondies pour réaliser  
15 l'objet ci-dessus, les présents inventeurs ont trouvé que l'on peut  
obtenir une bouillie bordelaise contenant des particules fines et  
uniformes en rendant plus petit le diamètre des particules solides  
par broyage humide de la bouillie bordelaise brute dans la produc-  
tion de la bouillie bordelaise, tout en utilisant ou mélangeant  
20 comme dispersant un composé spécifique et que cette bouillie  
bordelaise peut être conservée pendant une longue durée.

Autrement dit, un premier objet de la présente invention  
est de proposer une bouillie bordelaise consistant essentiellement  
en sulfate de cuivre (II), un composé de calcium choisi parmi  
25 l'oxyde et l'hydroxyde de calcium et un polymère d'un composé  
vinylique contenant au moins un groupe carboxyle, ladite bouillie  
étant broyée à l'état humide.

En outre, un second aspect de la présente invention est  
un procédé pour produire une bouillie bordelaise comprenant les  
30 étapes de préparation d'un mélange consistant essentiellement en  
sulfate de cuivre (II), un composé de calcium choisi parmi l'oxyde  
et l'hydroxyde de calcium et un polymère d'un composé vinylique  
contenant au moins un groupe carboxyle et broyage à l'état humide  
du mélange ainsi préparé.

35 Dans la présente invention, le polymère du composé viny-  
lique carboxylé agit en dispersant les particules dans la bouillie

bordelaise. A titre d'exemples de composés vinyliques carboxylés on peut citer les composés suivants : acide acrylique, acide méthacrylique, acide itaconique, acide crotonique, acide maléique, leurs sels de métaux alcalins tels que sodium ou potassium, leurs sels d'ammonium, leurs sels d'alcanolamines tels que sel de monoéthanolamine, sel de triéthanolamine et sel d'isopropanolamine, leurs esters d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, leurs produits d'addition d'oxydes d'alkylènes tels que leurs produits d'addition d'oxyde d'éthylène et leurs produits d'addition d'oxyde de propylène.

10 Selon la présente invention, un copolymère dans lequel un autre composé vinylique est copolymérisé avec le composé vinylique carboxylé. Dans ce cas, on peut citer à titre d'exemples d'autres composés vinyliques les composés suivants : éthylène, propylène, butadiène, isoprène, 2-méthyl-1-butène, 1hexène, 15 isobutène, diisobutène, 1-dodécène, styrène, p-méthylstyrène, oxyde d'isopropyle et de vinyle, oxyde de butyle et de vinyle, oxyde d'isopropényle et de méthyle, acétate de vinyle et acrylamide.

20 La quantité utilisée de l'autre composé vinylique est de pas plus de 80 % en poids du copolymère avec le composé vinylique carboxylé, de préférence pas plus de 60 %. L'utilisation d'une trop grande quantité d'un autre composé vinylique donne difficilement l'effet dispersant recherché.

25 Les polymères carboxylés obtenus par l'un quelconque des divers procédés classiques de synthèse peuvent être utilisés et le poids moléculaire du polymère peut être choisi en fonction du type de polymère. En général, le poids moléculaire moyen en poids est de préférence dans la gamme de 1 000 à 500 000, mieux encore de 1 500 à 100 000.

30 Comme polymère carboxylé utilisé dans la présente invention, on peut citer en particulier les composés suivants : polyacrylate de sodium, polyméthacrylate de potassium, copolymère maléate de sodium-styrène, copolymère maléate d'ammonium-diisobutylène, copolymère méthacrylate de potassium-méthacrylate de 35 méthyle, copolymère itaconate de sodium-acrylate de 2-hydroxyéthyle, copolymère crotonate de sodium-acrylamide, copolymère

méthacrylate d'ammonium-acrylate de polyoxyéthylène (5 moles) et copolymère anhydride maléique-oxyde de méthyle et de polyoxyéthylène (10 moles) allyle.

05 Dans la présente invention, la quantité ajoutée du polymère carboxylé incorporé dans la bouillie bordelaise est ordinairement de 0,01-20 % en poids par rapport aux composants solides de la bouillie bordelaise, de préférence de 0,1-5 % en poids. Si la quantité utilisée est inférieure à 0,01 % en poids, les effets recherchés par la présente invention ne peuvent pas être obtenus.  
10 Si la quantité utilisée est supérieure à 20 % en poids, on ne peut pas obtenir d'effets plus remarquables, ce qui est économiquement désavantageux.

L'instant où l'on ajoute le polymère carboxylé n'est pas spécifiquement limité. Le polymère peut être ajouté au préalable  
15 dans le sulfate de cuivre (II) ou sa solution aqueuse. Ou bien encore, le polymère peut être ajouté au préalable à l'oxyde de calcium, à l'hydroxyde de calcium ou à la bouillie au calcium sous forme de dispersion. Le rapport de mélange du sulfate de cuivre (II) à l'oxyde ou hydroxyde de calcium ou la quantité utilisée  
20 d'eau peuvent être réglés à volonté en fonction de l'objet recherché de destruction de parasites ou de bactéries et ne sont pas limités. Cependant, le rapport de mélange est ordinairement de 1 : 1 à 1 : 3.

Selon la présente invention, on introduit un mélange  
25 liquide brut contenant du sulfate de cuivre (II), de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium et le composé vinylique carboxylé dans un broyeur humide où le mélange est soumis à un traitement de broyage pour réduire le diamètre des particules solides dans le mélange liquide. On peut obtenir par ce traitement une dispersion ayant un  
30 diamètre de particules plus petit et uniforme, que le mélange liquide brut soit une dispersion diluée ou à concentration élevée. En outre, comme le sulfate de cuivre (II) peut réagir complètement avec l'oxyde ou l'hydroxyde de calcium, la dispersion présente un état dispersé excellent dans lequel le diamètre de particules  
35 n'augmente pas, même si on laisse reposer la dispersion pendant une longue durée. Autrement dit, on peut obtenir une bouillie borde-

laisse qui peut être conservée pendant une longue durée, bien que cela soit difficile dans la technique classique.

Le broyeur humide utilisé dans la présente invention n'est pas limité à un type spécifique quelconque. Par exemple, on  
05 peut utiliser un broyeur à billes du type discontinu, un broyeur à  
à tube du type continu, un broyeur à tour ou un broyeur à perles.  
En outre, on peut utiliser si nécessaire un homogénéiseur ou un  
émulsifieur à ultrasons, qui a pour fonction de réduire les agglomérats en morceaux, bien que la puissance de broyage ne soit pas si  
10 grande.

Bien que les conditions de broyage humide ne puissent pas être déterminées de manière définie parce qu'elles dépendent des types de broyeurs humides, les conditions sont de préférence réglées de telle sorte que le diamètre moyen des particules solides  
15 après le broyage à température ambiante puisse être de pas plus de  
10  $\mu\text{m}$ , de préférence pas plus de 6  $\mu\text{m}$ . Dans le procédé de production de la bouillie bordelaise selon la présente invention, on peut utiliser un agent tensioactif en même temps que le polymère à groupes carboxyles de sorte que la stabilité en dispersion de la  
20 bouillie bordelaise peut être encore améliorée et le traitement de broyage peut être facilité.

On peut citer comme agents tensioactifs les agents tensioactifs non ioniques tels qu'éthers d'alkyles de polyoxyéthylène, éthers d'alkylphényles de polyoxyéthylène et polyoxyéthylènepolyoxypropylèneglycols et les agents tensioactifs  
25 anioniques tels qu'alkylbenzènesulfonates, alkylsulfates, polyoxyéthylènesulfates, dialkylsulfosuccinates et sels de métaux alcalins d'acides gras.

Dans la présente invention, on peut ajouter en outre un  
30 agent dispersant de haut poids moléculaire tel qu'alcool polyvinylique, méthylcellulose, carboxyméthylcellulose ou amidon. En outre, on peut utiliser en combinaison divers additifs connus tels qu'un  
auxiliaire de détergence, par exemple orthosilicate de sodium ou phosphate de sodium, un agent chélatant et un agent conservateur.  
35 La bouillie bordelaise obtenue par le procédé selon la présente

invention est diluée à une concentration appropriée et pulvérisée sur des cultures telles que fruits et légumes.

05 La bouillie bordelaise obtenue en utilisant le polymère à groupes carboxyles comme agent dispersant dans le broyage humide selon la présente invention est une dispersion qui contient des particules fines et uniformes, qui présente un état dispersé stable même après un stockage prolongé et qui a une faible viscosité, même à concentration élevée. En outre, le procédé de production de la présente invention ne nécessite pas des compétences spéciales.

10 En outre, la bouillie bordelaise obtenue par le procédé de la présente invention est très efficace comme pesticide et bactéricide pour les cultures.

15 La présente invention sera illustrée plus concrètement par les exemples suivants, dans lesquels les pourcentages s'entendent en poids.

#### Exemples

20 On a produit deux types de bouillies bordelaises selon les procédés de Production A et B ci-dessous en utilisant chacun des polymères à groupes carboxyles des échantillons numéros 1 à 8 du Tableau 1. L'agent dispersant a été utilisé dans les deux procédés de Production A et B en quantité telle que la proportion de dispersant puisse avoir la valeur (%) indiquée dans le tableau 1 par rapport aux composants solides dans la bouillie bordelaise après la production.

#### Procédé de Production A

30 Une solution aqueuse de 400 g de sulfate de cuivre (II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fabriqué par Nippon Mining Co., Ltd.) dans 1,2 l d'eau et une bouillie au calcium de 1 200 g d'oxyde de calcium (fabriqué par Inoue Calcium Co., Ltd.) dispersé dans 4,8 l d'eau ont été préparées. Une quantité donnée de chacun des dispersants des échantillons numéros 1 à 8 a été dissoute dans 94 l d'eau et la bouillie au calcium a d'abord été ajoutée et dispersée dans la solution d'agent dispersant en agitant. Ensuite, la solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) a été ajoutée goutte à goutte par

petites portions à la solution de dispersant ainsi obtenue, avec production d'une bouillie bordelaise brute. Ensuite, cette bouillie bordelaise brute a été broyée une fois dans un broyeur humide à perles (type PMISTS fabriqué par Asizawa Ltd.) dans les conditions  
05 suivantes : vitesse de réglage finale 8 m/s, volume en vrac des billes de verre 3 l et débit d'alimentation en produit brut 5 l/min. On a ainsi obtenu une bouillie bordelaise ayant une concentration d'environ 1,5 %.

D'autre part, on a préparé comme exemple comparatif 1 une  
10 bouillie bordelaise de la même manière que ci-dessus, sauf que l'on a pas utilisé de dispersant selon la présente invention. Des bouillies bordelaises ont été préparées de la même manière comme exemples comparatifs 2 et 3. Dans l'exemple comparatif 2, bien que l'on ait utilisé un dispersant, on n'a pas effectué de broyage  
15 humide. Dans l'exemple comparatif 3, on n'a pas utilisé de dispersant ni effectué de broyage humide.

#### Procédé de Production B

Après avoir ajouté une quantité donnée de chacun des dis-  
20 persants des échantillons numéros 1 à 8 dans une bouillie au calcium de 1 200 g d'oxyde de calcium dispersés dans 3 l d'eau, on a ajouté goutte à goutte à la solution de dispersant une solution aqueuse de 400 g de sulfate de cuivre (II) dans 1,2 l d'eau par  
25 petites portions en agitant de la même manière que dans le procédé de Production A. On a ainsi produit une bouillie bordelaise brute ayant une concentration élevée d'environ 25 %.

Ensuite, la bouillie bordelaise brute a été broyée à l'état humide en utilisant un broyeur à galets (fabriqué par Asada Iron Co., Ltd., d'un volume de 30 l et rempli avec 300 billes de  
30 céramique de 25 mm de diamètre) comme broyeur humide à 30 tours/min pendant 1 h. On a ainsi obtenu une bouillie bordelaise.

D'autre part, on a préparé comme exemple comparatif 1 une bouillie bordelaise de la même manière que ci-dessus, sauf que l'on a pas utilisé de dispersant selon la présente invention. Des bouil-  
35 lies bordelaises ont été préparées de la même manière comme exemples comparatifs 2 et 3. Dans l'exemple comparatif 2, bien que

L'on ait utilisé un dispersant, on n'a pas effectué de broyage humide. Dans l'exemple comparatif 3, on n'a pas utilisé de dispersant ni effectué de broyage humide.

05 On a effectué sur chacune des bouillies bordelaises ainsi obtenues un test de stabilité de dispersion et une mesure de diamètre de particules selon les techniques mentionnées ci-dessous. Les résultats sont également indiqués dans le Tableau 1.

#### Test de stabilité pour le procédé de Production A

10 La bouillie bordelaise a été versée dans une éprouvette graduée bouchée de 100 ml jusqu'au repère de 100 ml. Après avoir bouché l'éprouvette avec un bouchon, on l'a secouée vigoureusement 10 fois pour agiter le mélange. Ensuite, on a laissé reposer le mélange. Trente minutes plus tard, on a lu un niveau d'étalonnage  
15 d'une couche précipitée. Dans le jugement porté sur la bouillie, celle-ci est d'autant plus stable que la valeur est plus élevée.

#### Test de stabilité pour le procédé de Production B

20 La bouillie bordelaise a été versée dans une bouteille à mayonnaise de 500 ml. Après avoir laissé reposer le mélange à la température ambiante pendant un mois, on l'a légèrement agité avec une baguette de verre. Les évaluations ont été faites par les symboles O. et X qui désignent la bouillie bordelaise qui retrouvait par l'agitation ci-dessus l'état de dispersion à faible  
25 viscosité et la bouillie bordelaise qui ne retrouvait pas l'état de dispersion à faible viscosité, respectivement.

Les bouillies bordelaises n'utilisant pas de dispersant avaient une viscosité élevée et elles étaient difficiles à manipuler.

30

#### Mesure du diamètre de particule

On a mesuré le diamètre moyen de particules sur les bouillies bordelaises obtenues par les procédés de Production A et B en utilisant un appareil Microtrac (fabriqué par Nikkiso Co.,  
35 Ltd.).

Tableau 1

Echantillon	Exemples									Exemples comparatifs		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
Polyacrylate de sodium [Toagosei Chemical Industry Co., Ltd., Aron-40]	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Copolymère maléate d'ammonium-styrène (rapport molaire 1:2) [Atrantac Richfield Co., SMA2000]	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Copolymère itaconate de potassium-acrylate de 2-hydroxyéthyle (rapport molaire 5:1) poids moléculaire moyen en poids 5 000]	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Copolymère maléate d'ammonium-diisobutylène (rapport molaire 1:1) [poids moléculaire moyen en poids 20 000]	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Copolymère méthacrylate d'ammonium - p-méthylstyrène (rapport molaire 1:1) [poids moléculaire moyen en poids 10 000]	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-
Copolymère acrylate de sodium-polyoxyéthylène (5 moles) (rapport molaire 3:1) [poids moléculaire moyen en poids 7 000]	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-
Copolymère crotonate d'ammonium-acétate de vinyle (rapport molaire 1:1) [poids moléculaire moyen en poids 3 000]	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-	-
Copolymère anhydride maléique-oxyde de méthyle et de polyoxyéthylène (10 moles) allyle (rapport molaire molaire 1:1) [poids moléculaire moyen en poids 15 000]	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-
Procédé de Production A	91	93	96	91	96	92	96	94	78	70	66	
Diamètre moyen de particules (µm)	3,8	3,1	2,4	4,2	2,5	3,9	2,9	2,6	5,0	12,3	16,9	
Test de stabilité	○	○	○	○	○	○	○	○	X	X	X	
Procédé de Production B	5,4	5,0	4,5	5,9	5,5	5,7	5,3	4,7	10,3	20,4	24,2	

Comme il est évident d'après les résultats du Tableau 1, les bouillies bordelaises produites par le procédé selon la présente invention avaient des particules de petits diamètres et uniformes et une excellente stabilité, même sous la forme de dispersion diluée. En outre, on pouvait obtenir des dispersions faciles à redisperser, même sous la forme de bouillies bordelaises de concentration élevée. Au contraire, ces effets ne pouvaient pas être obtenus dans le cas des exemples comparatifs.

REVENDICATIONS

05 1. Une bouille bordelaise, caractérisé en ce qu'elle consiste essentiellement en sulfate de cuivre (II), un composé de calcium choisi parmi l'oxyde et l'hydroxyde de calcium et un polymère d'un composé vinylique contenant au moins un groupe carboxyle et en ce que ladite bouillie est broyée à l'état humide.

10 2. La bouillie bordelaise selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise un composé vinylique carboxylé choisi parmi les composés suivants : acide acrylique, acide méthacrylique, acide itaconique, acide crotonique, acide maléique, leurs sels de métaux alcalins tels que sodium ou potassium, leurs sels d'ammonium, leurs sels d'alcanolamines tels que sel de monoéthanol-  
15 amine, sel de triéthanolamine et sel d'isopropanolamine, leurs esters d'alkyles en  $C_1-C_{20}$ , leurs produits d'addition d'oxydes d'alkylènes tels que leurs produits d'addition d'oxyde d'éthylène et leurs produits d'addition d'oxyde de propylène.

20 3. La bouillie bordelaise selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le poids moléculaire en poids du polymère est de 1 000 à 500 000, de préférence de 1 500 à 100 000.

25 4. La bouillie bordelaise selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les composés suivants : polyacrylate de sodium, polyméthacrylate de potassium, copolymère maléate de sodium-styrène, copolymère maléate d'ammonium-diisobutylène, copolymère méthacrylate de potassium-méthacrylate de méthyle, copolymère itaconate de sodium-acrylate de 2-hydroxyéthyle, copolymère crotonate de sodium-acrylamide, copolymère méthacrylate d'ammonium-acrylate de polyoxy-  
30 éthylène (5 moles) et copolymère anhydride maléique-oxyde de méthyle et de polyoxyéthylène(10 moles) allyle.

35 5. La bouillie bordelaise selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité ajoutée du polymère carboxylé incorporé dans la bouillie bordelaise est de 0,01-20 % en poids par rapport aux composants solides de la bouillie bordelaise, de préférence de 0,1-5 % en poids.

6. La bouillie bordelaise selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise comme polymère un copolymère dans lequel un autre composé vinylique est copolymérisé avec le  
05 composé vinylique carboxylé et l'on utilise comme autre composé vinylique un composé choisi parmi les composés suivants : éthylène, propylène, butadiène, isoprène, 2-méthyl-1-butène, 1-hexène, iso-butène, diisobutène, 1-dodécène, styrène, p-méthylstyrène, oxyde d'isopropyle et de vinyle, oxyde de butyle et de vinyle, oxyde  
10 d'isopropényle et de méthyle, acétate de vinyle et acrylamide.

7. La bouillie bordelaise selon la revendication 6, caractérisée en ce que la quantité utilisée de l'autre composé vinylique est de pas plus de 80 % en poids du copolymère avec le composé vinylique carboxylé, de préférence pas plus de 60 %.

8. Un procédé pour fabriquer une bouillie bordelaise, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de préparation d'un mélange consistant essentiellement en sulfate de cuivre (II), un composé de calcium choisi parmi l'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium et un polymère d'un composé vinylique carboxylé et de  
15 broyage à l'état humide du mélange ainsi préparé.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise un composé vinylique carboxylé choisi parmi les composés suivants : acide acrylique, acide méthacrylique, acide itaconique, acide crotonique, acide maléique, leurs sels de métaux  
25 alcalins tels que sodium ou potassium, leurs sels d'ammonium, leurs sels d'alcanolamines tels que sel de monoéthanolamine, sel de tri-éthanolamine et sel d'isopropanolamine, leurs esters d'alkyles en  $C_1-C_{20}$ , leurs produits d'addition d'oxydes d'alkylènes tels que leurs produits d'addition d'oxyde d'éthylène et leurs produits  
30 d'addition d'oxyde de propylène.

10. Le procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le poids moléculaire en poids du polymère est de 1 000 à 500 000, de préférence de 1 500 à 100 000.

11. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi  
35 les composés suivants : polyacrylate de sodium, polyméthacrylate de

potassium, copolymère maléate de sodium-styrène, copolymère maléate d'ammonium-diisobutylène, copolymère méthacrylate de potassium-méthacrylate de méthyle, copolymère itaconate de sodium-acrylate de 2-hydroxyéthyle, copolymère crotonate de sodium-acrylamide, 05 copolymère méthacrylate d'ammonium-acrylate de polyoxyéthylène (5 moles) et copolymère anhydride maléique-oxyde de méthyle et de polyoxyéthylène (10 moles) allyle.

12. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la quantité ajoutée du polymère 10 carboxylé incorporé dans la bouillie bordelaise est de 0,01-20 % en poids par rapport aux composants solides de la bouillie bordelaise, de préférence de 0,1-5 % en poids.

13. Le procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on utilise comme polymère un copolymère dans lequel un 15 autre composé vinylique est copolymérisé avec le composé vinylique carboxylé et l'on utilise comme autre composé vinylique un composé choisi parmi les composés suivants : éthylène, propylène, butadiène, isoprène, 2-méthyl-1-butène, 1-hexène, isobutène, diisobutène, 1-dodécène, styrène, p-méthylstyrène, oxyde d'isopropyle et 20 de vinyle, oxyde de butyle et de vinyle, oxyde d'isopropényle et de méthyle, acétate de vinyle et acrylamide.

14. Le procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la quantité utilisée de l'autre composé vinylique est de pas plus de 80 % en poids du copolymère avec le composé vinylique 25 carboxylé, de préférence pas plus de 60 %.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9013005  
FA 447965

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-3 060 084 (C.A. LITTLER) * Colonne 2, ligne 40 - colonne 3, ligne 22; colonne 3, ligne 74 - colonne 4, ligne 1; colonne 4, lignes 23-49; revendications *	1-14
A	FR-A- 878 896 (RUMIANCA)	
A	US-A-2 962 416 (W.S. TAYLOR)	
A	EP-A-0 173 964 (KAO CORP.)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A 01 N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
02-07-1991		DONOVAN T.M.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)