RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 498 419**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 01418**

(54) **Concentrés émulsionnables de matières biocides, les émulsions aqueuses obtenues à partir d'eux et l'application de ces émulsions au traitement du bois.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **A 01 N 25/30; B 27 K 3/34.**

(22) Date de dépôt..... 23 janvier 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 30-7-1982.

(71) Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Bernard Chaux et Louis Bourdon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Maurice Trolliet, Rhône-Poulenc Industries, service brevets, Centre de Recherches des Carrières, 69190 Saint-Fons.

CONCENTRES EMULSIONNABLES DE MATIERES BIOCIDES , LES EMULSIONS AQUEUSES OBTENUES A PARTIR D'EUX ET L'APPLICATION DE CES EMULSIONS AU TRAITEMENT DU BOIS

La présente invention concerne des concentrés organiques liquides émulsionnables renfermant des matières biocides. L'invention concerne également les émulsions aqueuses obtenues après addition d'eau aux dits concentrés. L'invention concerne encore l'emploi desdites émulsions pour assurer la protection du bois contre l'attaque des champignons et/ou des insectes xylophages.

Depuis de nombreuses années, on sait protéger le bois en l'imprégant superficiellement de substances fongicides et/ou insecticides. La matière active, choisie de préférence insoluble dans l'eau, est dissoute par exemple dans un milieu liquide approprié pour former un concentré. Le milieu de dissolution comprend habituellement un ou plusieurs solvants organiques de la matière active, en mélange éventuellement avec une ou plusieurs huiles et/ou avec un ou plusieurs agents de fixation. Au moment de son emploi pour imprégner le bois à traiter, le concentré liquide est dilué avec de l'eau et agité de manière à produire une émulsion et c'est cette émulsion qui est appliquée en définitive sur la surface à traiter.

Pour produire de pareilles émulsions, l'emploi de types variés de tensio-actifs, comme agents émulsionnants, a été proposé. Cependant, au vue de la diversité des matières actives et des milieux de dissolution employés pour la préparation des concentrés liquides, la sélection d'un agent émulsionnant adéquat présente une certaine difficulté. Le choix de pareil agent émulsionnant est rendu difficile en effet par l'existence de paramètres à respecter tels que notamment sa compatibilité avec la matière active et avec le milieu de dissolution, sa stabilité dans le milieu de dissolution et dans l'eau, sa solubilité dans le milieu de dissolution et dans l'eau. Il est hautement souhaitable de pouvoir disposer d'un agent émulsionnant qui permette de conduire, au départ de matières actives et de milieux de dissolution les plus variés possibles, à des concentrés homogènes et stables capables de donner par dilution dans l'eau des émulsions

également stables.

La présente invention se propose justement d'apporter sa contribution à la satisfaction de cet objectif.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour objet des concentrés liquides, émulsionnables dans l'eau, améliorés qui comprennent :

- une matière active constituée par au moins une substance fongicide insoluble dans l'eau et/ou au moins une substance insecticide insoluble dans l'eau,
- et un milieu de dissolution liquide constitué par au moins un solvant organique de la matière active, un agent émulsionnant et éventuellement au moins une huile et/ou au moins un agent de fixation,

les dits concentrés étant caractérisés en ce que l'agent émulsionnant consiste en un tensio-actif anionique appartenant au groupe formé par :

(a) des sulfates mixte de formule :

$$R-(OCH_2CH_2)_n-OSO_3M \qquad (I)$$

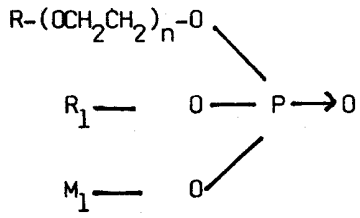
dans laquelle :

. le substituant R représente un radical, carboné saturé ou non saturé, pouvant renfermer un ou plusieurs hétéroatomes, d'origine aliphatique (linéaire ou ramifié), cycloaliphatique ou aromatique ;

. n représente un nombre fixé à une valeur telle que le HLB du tensio-actif soit compris entre 10 et 16 ;

. M est un reste d'origine minérale ou organique choisi de manière à ce que le tensio-actif soit soluble dans le concentré à émulsionner et dans l'eau,

(b) et des esters orthophosphoriques de formule :



(II)

dans laquelle :

. le substituant R et n ont les significations données ci-avant dans la formule (I) ;

. R_1 représente soit un reste M_1, soit l'un des radicaux $R-(OCH_2CH_2)_n-$, les radicaux R_1 et $R-(OCH_2CH_2)_n-$ pouvant être identiques ou différents ;

. M_1 est un atome d'hydrogène ou un reste ayant la signification donnée ci-avant pour M dans la formule (I), les deux restes M_1 (quand $R_1 = M_1$) pouvant être identiques ou différents.

Le HLB (Balance Hydrophile/Lipophile) est une grandeur bien connue dans le domaine des agents émulsionnants. Pour plus de détail, on peut se reporter à KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 3e édition, 1979, volume 8, pages 910 à 915

D'une manière générale, les proportions des constituants d'un concentré liquide conforme à la présente invention sont choisies entre les limites suivantes (exprimant le pourcentage pondéral de chacun des constituants dans le concentré) :

- de 15 % à 40 % de matière active,
- de 30 % à 75 % de solvant(s) de la matière active,
- de 0 % à 20 % d'huile(s) et/ou d'agent(s) de fixation,
- de 5 % à 25 % d'agent émulsionnant.

S'agissant de l'agent émulsionnant, on peut faire appel de préférence aux composés répondant aux formules (I) et (II)dans lesquelles :

. le substituant R représente : un radical alkyle linéaire

ou ramifié, comportant de 1 à 20 atomes de carbones, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkoxy comportant de 1 à 5 atomes de carbone ou radicaux phényles ; un radical alkylcarbonyle dont le reste alkyle répond à la définition donnée ci-avant ; un radical cycloalkyle comportant de 5 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué comme indiqué ci-avant pour le radical alkyle ; un radical alkylphényle dont le reste alkyle linéaire ou ramifié comporte de 1 à 20 atomes de carbone ;

. M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de métal alcalin.

. M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste d'ammonium ou un atome de métal alcalin.

Dans ce qui précède, on entend par reste d'ammonium un composé de formule : $N(R_2R_3R_4R_5)$ dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5, identiques ou différents, représentent de l'hydrogène, des radicaux alkyles ou des radicaux hydroxyalkyles, deux des radicaux alkyles pouvant former ensemble un radical unique divalent contenant éventuellement un atome d'oxygène. Le nombre total d'atomes de carbone du reste d'ammonium est inférieur ou égal à 6.

Dans ce groupe préféré d'agents émulsionnants, les tensio-actifs de formules (I) et (II) dans lesquelles :

. le substituant R représente : un radical alkyle linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ; un radical alkylcarbonyle présentant un reste alkyle de même nature ; un radical alkylphényle dont le reste alkyle à une structure linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ;

. M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de sodium,

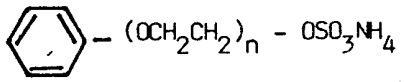
. M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste d'ammonium ou un atome de sodium.

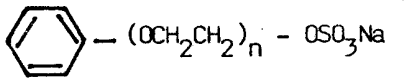
conviennent particulièrement bien.

Les agents émulsionnants qui conviennent tout particulièrement bien sont par exemple les suivants :

(a) s'agissant des sulfates :

- $CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2 - (OCH_2CH_2)_n - OSO_3NH_4$
- $CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2 - (OCH_2CH_2)_n - OSO_3Na$
- $CH_3 - (CH_2)_{11} - CH_2 - (OCH_2CH_2)_n - OSO_3NH_4$
- $CH_3 - (CH_2)_{11} - CH_2 - (OCH_2CH_2)_n - OSO_3Na$
- $CH_3 - (CH_2)_{12} - CO - (OCH_2CH_2)_n - OSO_3NH_4$

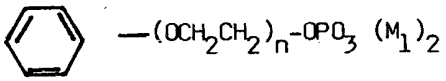


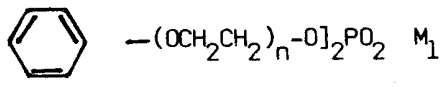


avec n allant de 1 à 10.

(b) s'agissant des phosphates :

- $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OPO_3\ (M_1)_2$
- $[CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-O]_2PO_2\ M_1$
- $CH_3-(CH_2)_{11}-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OPO_3\ (M_1)_2$
- $[CH_3-(CH_2)_{11}-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-O]_2PO_2\ M_1$





avec n allant de 1 à 10 et les différents restes M_1, identiques ou différent, représentant dans chacun de ces composés : H, NH_4, $NH_2(C_2H_4OH)_2$, $NH(C_2H_4OH)_3$, Na.

Les agents tensio-actifs de ce type sont connus et décrits par exemple dans KIRK-OHTMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2ème édition, 1966, volume 19, pages 527 à 531.

Il doit être bien entendu que l'on peut utiliser les

sulfates de formule (I) séparément ou en mélange. Les phosphates de formule (II) peuvent être utilisés séparément ou plus généralement sous forme de mélanges de monoester avec le diester correspondant. On peut très bien utiliser encore, comme agent émulsionnant, un mélange de sulfate(s) de formule (I) et de phosphate(s) de formule (II).

Le fongicide à utiliser, seul ou en association avec l'insecticide, est un produit connu pour protéger le bois contre l'attaque des champignons et moisissures responsables du bleuissement fongique et de la pourriture telle que notamment la pourriture fibreuses causée par exemple par PHELLINUS MEGALOPORUS, la pourriture cubique causée par exemple par SERPULIA LACRYMANS ou CONIOPHORA CEREBELLA, la pourriture molle causée par exemple par CHAETOMIUM GLOBOSUM. A titre de composés qui conviennent bien pour mettre en oeuvre la présente invention, on citera : les dérivés halogénés du phénol, tels que par exemple le tétrachlorophénol et le pentachlorophénol; les sels métalliques, notamment de cuivre, manganèse, cobalt, chrome, zinc, dérivés d'acides carboxyliques tels que par exemple les acides heptanoïque, octanoïque et naphténique ; les complexes organiques de l'étain, tels que par exemple l'oxyde de bis-tributylétain, le fluorure, le phosphate, le benzoate ou l'acétate de tributylétain ; le méthylène-bisthiocyanate ; le mercaptobenzothiazole ; le dichlofluanid (N-dichlorofluorométhylthio-N',N'-diméthyl-N-phénylsulfamide).

L'insecticide à utiliser, seul ou en association avec le fongicide, est un produit connu pour protéger le bois contre l'attaque des insectes xylophages tels que notamment les termites, les capricornes, les vrillettes, les lyctus. A titre de composés qui conviennent bien pour mettre en oeuvre la présente invention, on citera : des composés organo-halogénés, tels que par exemple le DDT (dichloro diphényl trichloro-éthane), le méthoxychlore (diméthoxyphényl trichloroéthane), le lindane (isomère γ de l'hexachlorocyclohexane), le chlordane (octachlorotétrahydro méthano indène),l'aldrine (endo hexachloro hexahydrodiméthano naphtalène), le toxaphène ; des composés organo-phosphorés, tels que par exemple le diéthion (O,O,O',O'-tétraéthyl S,S'-méthylènedithiophosphate), le

parathion (O,O-diéthyl paranitrophénylthiophosphate), la phosalone (O,O-diéthyl dithiophosphorylméthyl-3 chloro-6 benzoxazolone) ; des carbamates, tels que par exemple le sevin (N-méthylcarbamate de naphtyle), le carbofuran (N-méthylcarbamate de diméthyldihydrobenzofurannyle) ; des pyréthrinoïdes de synthèse, tels que par exemple la décaméthrine (α-cyano phénoxybenzyl dibromovinyl diméthylcyclopropane carboxylate), la perméthrine (phénoxybenzyl cis-trans diméthyl dichlorovinyl cyclopropane carboxylate), le fenvalérate (α - cyano phénoxybenzyl chlorophényl méthylbutylbutyrate).

Nous rappelons que l'on peut faire appel dans la présente invention à un mélange de deux ou de plus de deux fongicides ou à un mélange de deux ou de plus de deux insecticides ou à une association de plusieurs fongicides avec plusieurs insecticides.

Une matière active particulièrement intéressante pour la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par l'association de :

- 70 % à 98 % en poids de fongicide(s) constitué(s) par : du tétrachlorophénol et/ou du pentachlorophénol et/ou un complexe organique de l'étain, en mélange éventuellement avec du dichlofluanid,
- avec 30 % à 2 % en poids d'insecticide(s) constitué(s) par : du lindane et/ou de phosalone et/ou du sevin et/ou de la perméthrine et/ou du fenvalérate.

La matière active biocide, qui se présente sous une forme solide ou quelque fois liquide, est dissoute habituellement dans le milieu de dissolution en chauffant l'ensemble, sous agitation, à une température de l'ordre de 50° à 90°C. Le milieu de dissolution comprend rappelons le, outre l'agent émulsionnant défini ci-avant, un solvant (ou un mélange de solvants) en mélange éventuellement avec une huile (ou des huiles) et/ou un agent (ou des agents) de fixation.

Parmi les solvants utilisables, on peut citer notamment : les hydrocarbures aromatiques, liquides tels que par exemple le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le toluène, les xylènes ou des mélanges d'hydrocarbures aromatiques provenant directement de la distillation du pétrole comme les lampants qui sont des coupes de distillation comprises dans un intervalle de température de 150° à

300°C ; des monoalcools, tels que par exemple le cyclohexanol ; des glycols ou polyols ou leurs éthers d'alcanols, tels que par exemple l'éthylène glycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, les butylèneglycols, l'hexyléneglycol, le diglyme, le butoxyéthanol ; des cétones aliphatiques, tels que par exemple l'éthylamylcétone, la di-isobutylcétone ; des esters, tels que par exemple les phtalates de butyle ou de nonyle, les succinates, adipates, oxalates, malonates de diméthyle ou de diéthyle ; des amides, tels que par exemple le diméthylformamide ou le diméthylacétamide.

Comme huile(s) que l'on peut utiliser pour confectionner le milieu de dissolution, on peut citer notamment une huile végétale comme par exemple l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de pin, le tallöl ; une huile minérale comme par exemple l'huile de spindle qui est une fraction de distillation du pétrole intermédiaire entre les lampants et les paraffines.

Comme on l'a dit, le milieu dissolution peut aussi comprendre un ou des agents adhésifs propres à fixer l'agent de traitement sur le bois. On citera par exemple : l'amidon ; la carboxyméthylcellulose ; la colophane ou des esters de colophane ; la gomme arabique ; l'alcool polyvinylique ; l'acide humique ; les résines glycérophtaliques; les résines dites d'hydrocarbures composées de bas polymères d'hydrocarbures insaturés aliphatiques et/ou aromatiques issus du craquage de fractions pétrolières riches en indène.

Les solvants qui sont utilisés de préférence pour la mise en oeuvre de la présente invention sont constitués par les mélanges : d'un hydrocarbure aromatique (ou d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques) avec un monoalcool ou un glycol ou une cétone ou un ester.

Dans ce groupe préféré de solvants, les mélanges d'un hydrocarbure aromatique chloré (comme le dichlorobenzène) avec un glycol (comme l'hexylèneglycol) ou les mélanges d'une coupe de distillation du pétrole (comme les lampants) avec une cétone

(di-isobutylcétone) conviennent particulièrement bien. Les proportions relatives de chaque solvant dans leurs mélanges ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges limites.

Un milieu de dissolution particulièrement intéressant pour la mise en oeuvre de la présente invention est celui renfermant, à côté de l'agent émulsionnant, un des mélanges de solvants précités en association avec un ou plusieurs agents de fixation, de préférence un ester de colophane.

On peut très bien ajouter dans les concentrés liquides conformes à la présente invention des pigments et/ou des colorants en vue de teinter le bois à traiter.

Une propriété intéressante des concentrés liquides selon la présente invention réside dans leur dispersion (ou leur émulsion) quasi instantanée une fois qu'ils sont ajoutés à l'eau. Généralement l'émulsion est préparé en mélangeant 1 partie en volume de concentré avec 1 à 10 parties en volume d'eau et en soumettant ce mélange à une simple agitation de manière connue en soi.

En plus de leur dispersion rapide, les concentrés selon l'invention donnent des émulsions stables dans l'eau dure comme dans l'eau douce. En outre, toute séparation se produisant dans l'émulsion après un long repos peut être aisément redispersée par agitation.

Les émulsions obtenues conviennent pour le traitement du bois ainsi que pour celui des dérivés du bois comme les contreplaqués, panneaux de fibres, panneaux de particules et articles composites divers à base de matériaux cellolosiques. Elles peuvent être appliquées par badigeonnage du bois à traiter, à la brosse, au pinceau, au rouleau ou au pistolet ou par trempage du bois à traiter dans l'émulsion. Elles peuvent encore être appliquées par imprégnation en autoclave.

Ces émulsions peuvent encore être introduites dans les colles ou les particules utilisées pour la fabrication des contreplaqués, panneaux de fibres ou de particules. La diffusion de la matière active est correctement assurée, en cours de fabrication, au cours du pressage à chaud de ces articles.

Les exemples qui suivent, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

05

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on décrit la préparation de l'agent émulsionnant de formule :

10 $CH_3 -(CH_2)_{11} - CH_2 - (OCH_2CH_2)_3 - OSO_3NH_4$

qui sera utilisé dans les exemples 2 et 3 suivants.

Dans un autoclave, on charge 70,5 parties en poids du produit de condensation d'une mole d'alcool tridécylique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène. Le contenu de l'autoclave, placé sous azote, est 15 chauffé à 80°C, puis on lui ajoute en 1 heure 20,6 parties en poids d'acide sulfamique. La température du milieu réactionnel est portée à 130°C en 1 heure et on maintient la température à cette valeur pendant 2 autres heures, puis on refroidit. C'est le produit ainsi obtenu qui est utilisé comme agent émulsionnant.La valeur du HLB est égale à 11

20 EXMPLE 2

Dans cet exemple, on décrit un concentré émulsionnable conforme à la présente invention et un essai sur bois effectué à l'aide d'une émulsion aqueuse préparée à partir de ce concentré.

1) Concentré émulsionnable :

25 Il présente la composition pondérale suivante :

. 21,9 % de pentachlorophénol,

. 4,4 % de lindane,

. 24,6 % d'orthodichlorobenzène,

. 28 % d'hexylèneglycol

30 . 8,8 % d'ester de colophane et de penta-érythrol commercialisé par la Société dite Dérivés Résiniques et Terpéniques sous la dénomination DERTOLINE P,

. 12,3 % de l'agent émulsionnant préparé à l'exemple 1.

Pour préparer ce concentré, on charge dans un dissoluteur 35 équipé d'un système d'agitation, d'un système de chauffage et des

annexes classiques relatifs à ce type d'appareillage, les divers ingrédients définis ci-avant. On agite ce mélange tout en le portant à une température de l'ordre de 60° à 70°C, de manière à assurer la dissolution complète des matières actives solides engagées.

Le concentré émulsionnable obtenu présente à 20°C une densité de 1,142. Il est très stable : à -3°C, il ne cristallise pas et à 55°C, après plusieurs jours à cette température, on ne note aucun dépôt sur le fond du récipient qui le contient.

2) Emulsion :

Elle est préparée en mélangeant 1 partie en volume de concentré avec 7,3 parties en volume d'eau (émulsion à 12 % en volume). On obtient ainsi une émulsion de traitement qui renferme au litre : 30 g de pentachlorophénol et 6 g de lindane.

A propos de cette émulsion, on a noté la spontanéité de la formation de l'émulsion par simple agitation après addition d'eau dans le concentré.

La stabilité de cette émulsion est très bonne. Un test de stabilité a été effectué conformément à la norme WHO/M/13 qui se trouve dans l'ouvrage intitulé "Specifications for pesticides used in public health" et édité en 1973 par la World Health Organization (Genève). Ce test consiste à mesurer dans des conditions déterminées l'importance de la séparation d'une émulsion ou la quantité de crème qui se forme après repos de l'émulsion. L'absence de séparation ou de crème après un repos de 1 heure à 30°C traduit une très bonne stabilité de l'émulsion. C'est ce que nous avons observé dans le présent exemple.

3) Essai sur bois :

Il s'agit d'un essai d'efficacité de l'émulsion à propos de la protection de la surface du bois contre le bleuissement fongique.

Les conditions de réalisation de l'essai sont conformes à la norme française T 72.085 adoptée par l'AFNOR en décembre 1976.

On traite une série de 3 éprouvettes en bois de pin sylvestre, de dimensions 110 mm x 40 mm x 10 mm, par badigeonnage à l'aide de l'émulsion préparée ci-avant. Le traitement intervient

uniquement sur une seule des grandes faces de chaque éprouvette. La quantité d'émulsion appliquée sur chaque éprouvette, exprimée en millilitres par m^2, est de 200 ml/m^2.

Les éprouvettes sont séchées ensuite pendant 2 semaines à 20°C sous ventilation réduite puis elles sont stérilisées par irradiation au rayonnement X.

Les éprouvettes séchées et stérilisées sont alors exposées dans des récipients d'essai appropriés à l'action d'une culture mixte de 2 champignons responsables de bleuissement du bois : AUREOBASIDIUM PULLULANS et SCLEROPHOMA PITYOPHILA. Ces champignons sont utilisés sous forme d'une suspension de spores et c'est la grande face non traitée de chaque éprouvette qui se repose entièrement sur la suspension de spores.

La durée de l'essai est de 6 semaines à compter de l'ensemencement des éprouvettes ; le récipient d'essai est conditionné à 24°C $\pm$ 1°C, l'humidité relative étant de 70 % $\pm$ 5 %.

Après 6 semaines d'ensemencement, on examine visuellement la surface traitée de chaque éprouvette pour y déceler la présence de bleuissement. Le bleuissement de surface est exprimé en utilisant le système de cotation suivant :

0 = pas de bleuissement,

1 = traces de bleuissement,

2 = bleuissement : la surface est bleuie au plus sur un tiers sous forme de taches ou bandes,

3 = fort bleuissement : la surface est bleuie sur plus de un tiers.

On procède aussi à l'examen interne de la face traitée des éprouvettes sans bleuissement. Chaque éprouvette est découpée dans le sens transversal et sur chaque section on détermine à l'aide d'une loupe la profondeur de bois à partir de la surface qui n'a pas bleui, en trois endroits. On indique : la profondeur moyenne de bois qui n'a pas bleui sur l'ensemble de l'éprouvette ainsi que la profondeur minimale.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Eprouvette	Bleuissement de surface	Zone interne qui n' a pas bleui	
		moyenne	minimum
1	0	1,6 mm	0,9 mm
2	0	0,9 mm	0,5 mm
3	0	0,8 mm	0,5 mm
Eprouvettes témoins (3) non traitées	3	0 mm	0 mm

EXEMPLE 3

Dans cet exemple on décrit un autre concentré émulsionnable conforme à la présente invention ainsi que des essais sur bois effectués à l'aide d'une émulsion aqueuse issue dudit concentré.

1) Concentré émulsionnable :

Il présente la composition pondérale suivante :

. 21,6 % de pentachlorophénol,

. 4,3 % de lindane,

. 20,7 % d'une coupe de distillation du pétrole comprise dans un intervalle de température de 225°C à 285°C, commercialisée par la Société Esso-Chimie sous la dénomination SOLVESSO 200,

. 27,9 % de di-isobutylcétone,

. 12 % d'ester de colophane et de glycérol, commercialisé par la Société dite Dérivés Résiniques et Terpéniques sous la dénomination DERTOLINE SG

. 13,5 % de l'agent émulsionnant préparé à l'exemple 1.

Le concentré obtenu présente à 20°C une densité de 1,04.

2) Emulsion :

Elle est préparée en mélangeant 1 partie en volume de concentré avec 6 parties en volume d'eau (émulsion à 14,3 % en volume). On obtient ainsi une émulsion de traitement qui renferme au litre : 32,1 g de pentachlorophénol et 6,4 g de lindane. Cette émulsion présente par ailleurs les mêmes qualités que l'émulsion de l'exemple 2.

3) Essais sur bois :

3.1. Détermination de l'efficacité préventive contre des larves récemment écloses de capricornes (HYLOTRUPES BAJULUS).

Les conditions de réalisation de l'essai sont conformes à la Norme Européenne EN 46-première édition - 1976 - adoptée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) le 25 Aout 1976.

Des éprouvettes en bois de pin sylvestre, de dimensions 50 mm x 25 mm x 15 mm, sont traitées chacune par trempage dans l'émulsion définie ci-avant. Le temps de trempage est de 10 secondes. On détermine pour chaque éprouvette traitée la teneur d'émulsion retenue par unité de surface du bois.

Les éprouvettes traitées sont réparties en 3 séries comprenant chacune 6 éprouvettes :

. série N° 1 : les éprouvettes traitées ne subissent aucun vieillissement,

. série N° 2 : les éprouvettes traitées subissent un vieillissement d'un mois à l'extérieur en étant disposées sur des chassis inclinés à 45° et orientés nord-ouest,

. série N° 3 : les éprouvettes traitées subissent un double vieillissement : celui des éprouvettes de la série N° 2 + un vieillissement en appareil GERSONDE qui est un tunnel ventilé (vitesse : 1 ms^{-1}) et chauffé (40°C).

Les éprouvettes traitées et éventuellement vieillies sont ensuite mises en contact pendant 4 semaines avec des larves récemment écloses de capricornes. Le nombre de larves par éprouvettes traitées est de 10. Chaque série d'éprouvettes est donc mises en contact avec 60 larves.

Après 4 semaines de contact avec les larves, on examine les

éprouvettes afin de se rendre compte du forage résultant de l'attaque du bois par les larves et de la mortalité des larves. Les larves qui ont foré laissent derrière elles, à l'entrée du forage, une petite quantité de farine de bois. Par ailleurs, les larves mortes sont, au bout de 4 semaines, entièrement desséchées et de couleur foncée.

L'évaluation de l'attaque est effectuée en comptant : le nombre de larves mortes n'ayant pas foré ; le nombre de larves mortes ayant foré ; le nombre de larves vivantes ayant foré.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Eprouvettes	MATIERE ACTIVE ABSORBEE PAR UNITE DE SURFACE DU BOIS VALEUR MOYENNE EN g/m²		LARVES RETROUVEES		
			MORTES		VIVANTES AYANT FORE
	Penta-chloro-phénol	Lindane	n'ayant pas foré	ayant foré	
Série N° 1	2,2	0,45	60	0	0
Série N° 2	2,2	0,45	60	0	0
Série N° 3	2,2	0,45	29	31	0

3.2. Détermination de l'efficacité préventive contre les termites (RETICULITERMES SANTONENSIS).

Les conditions de réalisation de l'essai sont conformes au projet de Norme Européenne EN 118 - première édition de Juillet 1980.

Des éprouvettes en bois de pin sylvestre, de dimensions 200 mm x 40 mm x 10 mm, sont traitées chacune par badigeonnage à l'aide chaque fois de la même quantité de l'émulsion définie ci-avant. On détermine pour chaque éprouvette traitée la teneur d'émulsion retenue par unité de surface du bois.

Les éprouvettes traitées sont réparties en 3 séries de 6 éprouvettes : les éprouvettes de la série N° 1 ne subissent aucun vieillissement ; les éprouvettes des séries 2 et 3 subissent les mêmes épreuves de vieillissement que précédemment.

Les éprouvettes traitées et éventuellement vieillies sont ensuite mises en contatc pendant 8 semaines avec les termites dans les conditons prévues par la norme. Chaque éprouvette est soumise à l'attaque d'une colonie de termites constituée par 250 ouvriers, 15 nymphes et 8 soldats. La colonie de termites est installée dans un tube dont l'une des extrémités est scellée, tandis que l'autre, ouverte, est posée sur l'une des grandes faces de l'éprouvette.

Après 8 semaines de contact avec les termites, on compte les termites vivants qui se trouvent dans le tube. On détermine ensuite le taux de survie des ouvriers et note la présence de soldats et/ou de nymphes vivants.

On examine aussi la face de l'éprouvette mise en contact avec le tube et détermine la profondeur des attaques éventuelles subies . Les attaques de la surface exposée sous le tube sont exprimées en utilisant le système de cotation suivant :

0 = aucune attaque,
1 = tentative d'attaque,
2 = attaque légère,
3 = attaque moyenne,
4 = attaque forte.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

SERIE N°	RETENTION DE MATIERE ACTIVE : Lindane g/m²	RETENTION DE MATIERE ACTIVE : penta-chloro-phénol g/m²	SURVIE DES TERMITES : ouvriers %	SURVIE DES TERMITES : soldat(s) nymphes(N)	DEGRE DE L'ATTAQUE
	0,97	4,83	0	-	0
	0,97	4,83	0	-	0
1	1,01	5,06	0	-	0
	1,01	5,06	0	-	0
	1,04	5,18	0	-	1
	1,04	5,18	0	-	0
	0,97	4,83	0	-	0
	0,97	4,83	0	-	0
2	1,01	5,06	0	-	0
	1,01	5,06	0	-	0
	1,04	5,18	0	-	0
	1,04	5,18	0	-	0
	0,92	4,61	0	-	0
	0,92	4,61	0	-	1
3	0,99	4,93	0	-	0
	0,99	4,93	0	-	0
	1,02	5,09	0	-	0
	1,02	5,09	0	-	1
Eprouvettes Témoin non traitées (18 éprouvettes)			60 à 72 %	N et S	4 pour toutes les éprouvettes

REVENDICATIONS

1/ Concentrés liquides, émulsionnables dans l'eau, qui comprennent :
- une matière active constituée par au moins une substance fongicide insoluble dans l'eau et/ou au moins une substance insecticide insoluble dans l'eau,
- et un mileu de dissolution liquide constitué par au moins un solvant organique de la matière active, un agent émulsionnant et éventuellement au moins une huile et/ou au moins un agent de fixation, les dits concentrés étant caractérisés en ce que l'agent émulsionnant consiste en un tensio-actif anionique appartenant au groupe formé par :

(a) des sulfates mixte de formule :

$$R-(OCH_2CH_2)_n-OSO_3M \qquad (I)$$

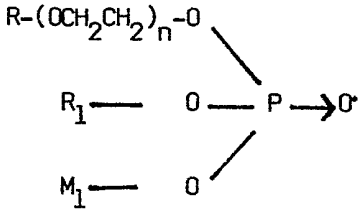
dans laquelle :

. le substituant R représente un radical, carboné saturé ou non saturé, pouvant renfermer un ou plusieurs hétéroatomes, d'origine aliphatique (linéaire ou ramifié), cycloaliphatique ou aromatique ;

. n représente un nombre fixé à une valeur telle que le HLB du tensio-actif soit compris entre 10 et 16 ;

. M est un reste d'origine minérale ou organique choisi de manière à ce que le tensio-actif soit soluble dans le concentré à émulsionner et dans l'eau,

(b) et des esters orthophosphoriques de formule :



(II)

dans laquelle :

. le substituant R et n ont les significations données ci-avant dans la formule (I) ;

. R_1 représente soit un reste M_1, soit l'un des

radicaux R-$(OCH_2CH_2)_n$-, les radicaux R_1 et R-$(OCH_2CH_2)_n$- pouvant être identiques ou différents ;
. M_1 est un atome d'hydrogène ou un reste ayant la signification donnée ci-avant pour M dans la formule (I), les deux restes M_1 (quand $R_1 = M_1$) pouvant être identiques ou différents.

2/ Concentrés selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'on fait appel, comme agent émulsionnant, aux composés de formules (I) et (II) dans lesquelles :
. le substituant R représente : un radical alkyle linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ; un radical alkylcarbonyle présentant un reste alkyle de même nature ; un radical alkylphényle dont le reste alkyle à une structure linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ;
. M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de sodium.
. M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste d'ammonium ou un atome de sodium.

3/ Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils renferment en poids :
- de 15 % à 40 % de matière active,
- de 30 % à 75 % de solvant(s) de la matière active,
- de 0 % à 20 % d'huile(s) et/ou d'agent(s) de fixation,
- de 5 % à 25 % d'agent émulsionnant.

4/ Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que la substance fongicide est prise dans le groupe formé par : les dérivés halogénés du phénol ; les sels métalliques, notamment de cuivre, manganèse, cobalt, chrome, zinc, dérivés d'acides carboxyliques ; les complexes organiques de l'étain ; le méthylène-bisthiocyanate ; le mercaptobenzothiazole ; le dichlofluanid.

5/ Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que la substance insecticide est prise dans le groupe formé par: des composés organo-halogénés ; des composés organo-phosphorés ; des carbamates ; des pyréthrinoïdes de

synthèse.

6/ Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la matière active est constituée par l'association de :

- 70 % à 98 % en poids de fongicide(s) constitué(s) par : du tétrachlorophénol et/ou du pentachlorophénol et/ou un complexe organique de l'étain, en mélange éventuellement avec du dichlofluanid,

- avec 30 % à 2 % en poids d'insecticide(s) constitué(s) par : du lindane et/ou de phosalone et/ou du sevin et/ou de la perméthrine et/ou du fenvalérate.

7/ Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le solvant ou les solvants de la matière active sont pris dans le groupe formé par: les hydrocarbures aromatiques liquides ou des mélanges d'hydrocarbures aromatiques provenant directement de la distillation du pétrole ; des monoalcools, des glycols ou polyols ou leurs éthers d'alcanols ; des cétones aliphatiques ; des esters ; des amides.

8/ Concentrés selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'on fait appel à des mélanges d'un hydrocarbure aromatique (ou d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques) avec un monoalcool ou un glycol ou une cétone ou un ester.

9/ Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisés en ce que le milieu de dissolution renferme, à côté de l'agent émulsionnant, un des mélanges le solvants visés à la revendication 8 et un ou plusieurs agent de fixation.

10/ Emulsions stables caractérisées en ce qu'elles sont préparées par simple agitation des mélanges de 1 partie en volume d'un concentré selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 précédentes avec 1 à 10 parties en volume d'eau.

11/ Emploi des émulsions selon la revendication 10 pour assurer la protection du bois contre l'attaque des champignons et/ou des insectes xylophages.