



CH 681 764 A5

19



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

11 CH 681 764 A5

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: A 01 N 25/14  
A 01 N 57/10**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

12 **FASCICULE DU BREVET** A5

21 Numéro de la demande: 3966/90

22 Date de dépôt: 14.12.1990

30 Priorité(s): 14.12.1989 FR 89 16851

24 Brevet délivré le: 28.05.1993

45 Fascicule du brevet  
publié le: 28.05.199373 Titulaire(s):  
Rhône-Poulenc Agrochimie, Lyon (FR)72 Inventeur(s):  
Hytte, Jean-Michel, Lyon (FR)  
Segaud, Christian, Genas (FR)74 Mandataire:  
Bovard AG, Bern 2554 **Granulés dispersables de produits fongicides à base d'acide phosphoreux, ses sels et ses dérivés alkylés.**

57 Les compositions fongicides concentrées, sous forme de granulés, contiennent par rapport à la matière sèche:

5 à 95 % de poids de matière active de type phosphite sous forme solide ou solidifiée,

0,1 à 8 % de poids d'un agent mouillant,

0,3 à 15 % de poids d'un agent dispersant, et

0 à 50 % de poids d'un support.

Les granulés ont une taille comprise entre 0,1 mm et 10 mm.

On décrit aussi des procédés de préparation de ces granulés et un procédé de traitement des atteintes fongiques des plantes qui consiste à utiliser ces compositions.



CH 681 764 A5

## Description

La présente invention concerne de nouvelles formulations améliorées de composés à action fongicide à base d'acide phosphoreux, ainsi que l'utilisation de ces formulations pour le traitement fongicide des végétaux.

On connaît de nombreux composés de type phosphites utiles pour lutter contre les atteintes fongiques des plantes. De tels composés comprennent aussi bien l'acide phosphoreux que ses sels et ses dérivés alkylés, et ils sont décrits par exemple dans les brevets des Etats Unis d'Amérique no 4 075 324, 4 119 724, 4 139 616, et d'autres.

Plus particulièrement, comme composés de type phosphite utilisables pour lutter contre les atteintes fongiques des plantes, on peut citer outre l'acide phosphoreux lui-même ainsi que les acides alkyl ( $C_1$ - $C_4$ ) phosphoreux et les sels alcalins et/ou alcalinoterreux et/ou d'aluminium de ces acides.

Bien que l'utilisation de tels composés ait été pratiquée depuis déjà un bon nombre d'années, diverses difficultés techniques ont été régulièrement rencontrées par les utilisateurs.

Un but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations ayant des propriétés améliorées.

Un but particulier de la présente invention est donc de fournir des compositions ou formulations ne formant que peu ou pas de poussières. Même si la matière active est peu toxique, comme c'est le cas pour les dérivés de type phosphite, les poussières sont une source de pollution pour l'environnement, aussi bien au niveau de la fabrication des formulations agrochimiques, que lors de leur manipulation, de leur transport, de leur stockage ou de leur utilisation par l'agriculteur.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations faciles à doser. En effet les poudres mouillables, et spécialement les poudres mouillables micronisées ont tendance à présenter des différences importantes de densités apparentes selon le tassement, ce qui conduit à des difficultés importantes si l'on veut doser les produits par mesure de leur volume.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations ne mettant pas en œuvre de solvant organique, ce qui est également favorable du point de vue des nuisances et de l'environnement.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations pouvant contenir pratiquement une teneur réellement élevée en matière active.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations pouvant contenir une matière active dégradable dans l'eau, ce qui n'est pas possible avec d'autres types de compositions comme les suspensions concentrées.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations aisées à manipuler, pouvant s'écouler facilement comme un liquide, facile à doser en volume, et ne laissant pas ou presque pas de résidus dans l'emballage vidé après usage.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions ou formulations convenant pour les fongicides de type phosphites ayant un caractère hygroscopique et/ou qui sont solubles dans l'eau. Parmi ces dérivés, on peut citer spécialement les dérivés purement minéraux de type phosphite, c'est-à-dire l'acide phosphoreux et ses sels, et plus particulièrement ses sels alcalins. Les alcoylphosphites dérivés de métaux alcalins présentent aussi des problèmes du même type dus à leur hygroscopicité. La réalisation de poudres mouillables avec de tels composés est très difficile, précisément en raison de cette hygroscopicité qui conduit les particules solides de fongicide à s'agglomérer entre elles, voir même à se transformer, sous l'effet de l'humidité de l'air en un liquide plus ou moins poisseux. Ces phénomènes, lorsqu'on cherche à faire des poudres mouillables, provoquent du mottage, qui a des conséquences très facheuses à tout point de vue: pour le fabricant, le mottage conduit à l'encrassement des appareils, voire au bouchage, à l'obstruction, au blocage des appareils. Pour l'agriculteur, le mottage conduit à l'impossibilité de répandre de manière homogène les produits, au bouchage des appareils de pulvérisation, à la mauvaise dissolution dans l'eau des poudres mouillables, cette mauvaise dissolution s'accompagnant d'un défaut d'homogénéité des bouillies formées, ce qui est également facheux dans la mesure où cela empêche de répandre les produits à concentration homogène et constante.

Outre le mottage, la tendance à l'agglomération des particules solides conduit aussi à un effet de tassement qui rend les produits impropres au stockage.

On pourrait penser, au vu de ces problèmes dus à la haute hygroscopicité des produits de type phosphite, qu'il suffirait d'utiliser ces produits en solutions ou suspensions aqueuses, mais ceci n'est guère possible, car, souvent, dans le but d'élargir leur spectre d'activité, ces produits sont utilisés non pas seuls mais sous forme d'association avec d'autres matières actives.

D'autres buts de l'invention apparaîtront plus clairement au cours de la description qui va suivre.

Il a maintenant été trouvé qu'on pouvait atteindre ces buts en tout ou partie grâce aux compositions selon l'invention.

Dans l'exposé de la présente invention, tous les pourcentages indiqués sont, sauf indication contraire, des pourcentages pondéraux. Par ailleurs, on utilise l'expression «agent de surface» pour désigner les composés connus en langue anglaise sous le nom de «surfactants».

Par ailleurs encore, on utilise ci-après les définitions suivantes pour les expressions «temps de mouillabilité», «taux de dispersabilité», «taux de suspensibilité»:

Le temps de mouillabilité est mesuré selon la technique MT 53.3.1 décrite dans le CIPAC HANDBOOK, volume 1 pages 966–967, édité par G R Raw en 1970. Il consiste essentiellement à mesurer le temps de mouillage de 5 g de granulé versés sur 100 ml d'eau.

Le taux de dispersabilité est mesuré selon la technique suivante: On verse 10 g de granulé dans une éprouvette de 250 ml contenant 250 ml d'eau dure définie dans la méthode 18.1.4 décrite dans le CIPAC HANDBOOK, volume 1 pages 875–878. On retourne 10 fois l'éprouvette et son contenu, on verse alors le contenu sur un tamis de mailles de 160 microns, on sèche et pèse le résidu; le taux de dispersabilité est alors exprimé par le pourcentage de granulé passant au travers du tamis.

Le taux de suspensibilité est mesuré selon la technique MT 15.1 note 4 décrite dans le CIPAC HANDBOOK, volume 1 pages 861–865. Il consiste essentiellement à verser 2,5 g de granulé dans une éprouvette de 250 ml contenant 250 ml d'eau dure, à retourner 30 fois l'éprouvette et son contenu, à laisser reposer 30 mn et à mesurer la masse de matière contenue dans les 25 ml (10% du volume de l'éprouvette) inférieurs de l'éprouvette; le taux de suspensibilité est alors exprimé par le pourcentage de matière restant en suspension dans les 90% supérieurs de l'éprouvette.

Les compositions selon l'invention sont définies dans la revendication 1. Elles sont des granulés contenant:

5 à 95% de matière active à base d'acide phosphoreux sous forme solide ou solidifiée. Par forme solidifiée on entend que, si la matière active est sous forme liquide lorsqu'elle est à l'état pur, elle est alors utilisée dans l'invention sous forme absorbée ou adsorbée sur un support solide comme par exemple l'un de ceux défini ci-après, notamment la silice ou la terre de diatomées.

0,1 à 8%, et de préférence 0,5 à 5%, d'un agent mouillant

0,3 à 15%, et de préférence 2 à 8%, d'un agent dispersant

0 à 50% d'un support, ou charge, ces granulés ayant une taille comprise entre 0,1 mm et 10 mm, de préférence entre 0,2 et 4 mm.

Par le terme agent mouillant, on entend un composé permettant au granulé de pénétrer rapidement dans l'eau, et plus précisément un composé qui, lorsqu'on le mélange intimement en proportions de 1% avec, ou bien du kaolin, ou bien de l'atrazine, ces supports (atrazine ou kaolin) ayant une granulométrie comprise entre 5 et 50 microns, donne un mélange ayant un temps de mouillabilité inférieur à 2 minutes. Le test est effectué habituellement avec du kaolin lorsque l'agent mouillant est capable de mouiller un solide hydrophile. Inversement le test est effectué avec l'atrazine lorsque l'agent mouillant est capable de mouiller un solide hydrophobe. Cet agent mouillant peut être un agent ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents de surface.

Comme composés utilisables comme agent mouillant, on peut citer par exemple les sels de type alkylarylsulfonate, notamment les alkyl-naphtalène sulfonates alcalins, les sels d'acides polycarboxyliques, 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.

Par le terme agent dispersant, on entend un composé assurant la tenue en suspension des particules dans la bouillie d'utilisation, et permettant la désintégration rapide du granulé dans l'eau. Plus précisément, par agent dispersant on entend un composé qui, lorsqu'on le mélange intimement en proportions de 5% avec, ou bien du kaolin ou bien de l'atrazine, ces supports (atrazine ou kaolin) ayant une granulométrie comprise entre 5 et 50 microns, donne un mélange ayant un taux de suspensibilité supérieur à 70%. Le test est effectué habituellement avec du kaolin lorsque l'agent dispersant est capable de disperser un solide hydrophile. Inversement le test est effectué avec l'atrazine lorsque l'agent dispersant est capable de disperser un solide hydrophobe. L'agent dispersant peut être un agent ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents de surface.

Comme composés utilisables comme agent dispersant, on peut citer par exemple les polymères de type arylsulfonate, notamment les polynaphtalène sulfonates alcalins obtenus par condensation d'(alkyl)arylsulfonates avec du formaldéhyde, les lignosulfonates, les polyphénylsulfonates, des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphtalènesulfoniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents.

Par le terme «support», dans le présent exposé, on désigne une matière solide organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte, acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être choisi par exemple parmi l'argile, la terre de diatomées, les silicates naturels ou synthétiques, la silice, les résines, les cires, les engrais solides, les sels minéraux solubles ou non, des dérivés organiques, des composés polysaccharidiques tels que amidon, cellulose, sucres, lactose.

Parmi les supports utilisables, on préfère les supports hydrophiles ayant une action désaggrégante, c'est-à-dire facilitant l'éclatement du granulé selon l'invention en présence d'eau. Comme composés de ce type, on peut citer les bentonites (naturelles ou activées), l'amidon et ses dérivés (notamment les alkylamidon et les carboxyalkylamidon), les celluloses (notamment la cellulose microcristalline) et les déri-

vés de la cellulose (notamment la carboxyalkylcellulose), les alginates, des sels minéraux solubles, la polyvinylpyrrolidone réticulée.

Outre les composés fongicides de type phosphites mentionnés ci-avant, les compositions selon l'invention contiennent avantageusement au moins un deuxième composé fongicide (éventuellement trois, ou même plus), de nature différente du premier, et ayant pour but d'élargir le spectre du premier composé. Comme deuxième fongicide, on peut citer les fongicides de contact, c'est-à-dire agissant par contact avec les végétaux, et notamment les fongicides de contact solides et insolubles dans l'eau à l'état pur. Comme composés de ce type, on peut citer les dithiocarbamates comme le manèbe, le zinèbe, le thiram (ou thiuram) et le mancozèbe, les composés du cuivre actifs en agriculture, le chlorothalonil, le captafol, le captan, le folpel, le dithianon. On peut également utiliser, comme deuxième fongicide, le cymoxanil ou le fénarimol ou un fongicide de type triazole ou acylalanine.

Ce deuxième agent fongicide se trouve dans les compositions selon l'invention en quantité comprises entre 0,1 et 95% , de préférence entre 10 et 50% (pourcentages comptés par rapport à la totalité de la composition granulée selon l'invention). Le premier composé fongicide selon l'invention se trouve alors en quantité préférentielle comprise entre 20 et 60%.

Outre encore les constituants décrits ci-avant, les compositions selon l'invention peuvent contenir de 0 à 30% d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des séquestrants, des stabilisants, des agents de pénétration, des adhésifs, des agents antimottants et des colorants et autres.

Outre les constituants indiqués ci-avant, les compositions suivant l'invention peuvent contenir d'autres composés, notamment des composés ayant plus spécifiquement une action de liant, c'est-à-dire un composé de type polymérique aidant à la cohésion et à la mise en œuvre des granulés. Ces composés à action de liant peuvent ou bien être des composés distincts de ceux cités précédemment, ou bien ils peuvent être ces mêmes composés dans la mesure où ils sont capables d'avoir une double action. Comme composés ou agents de ce type, on préfère utiliser des agents tels que des gommes, notamment la gomme arabique; des colles, notamment la dextrine; des sucres, notamment le glucose et le lactose; des dérivés cellulosiques, notamment les alkylcellulose et la carboxyalkylcellulose; l'amidon; des polymères, notamment la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, le polyéthylèneglycol, le polyacrylate, les polyacétate de vinyle; des cires solubles, des silicates alcalins.

L'agent liant et l'agent ou support à propriétés désaggrégantes n'ont pas des effets contraires dans la mesure où l'action de l'agent liant s'exerce à l'état solide pour lier ensemble les différentes particules solides des compositions selon l'invention, et que l'action de l'agent à propriétés désaggrégantes s'exerce à l'état liquide quand les compositions selon l'invention sont dispersées dans l'eau.

Bien entendu les compositions selon l'invention peuvent encore contenir tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

Parmi tous les constituants des granulés selon l'invention, on préfère en outre choisir ceux qui, par leur nature et leur dose dans les compositions selon l'invention, fournissent des granulés ayant:

\* un temps de mouillabilité inférieur à 5 mn, de préférence inférieur à 2 mn (ce temps de mouillabilité étant mesuré comme indiqué précédemment mais par mesure directe, sans mélange préalable avec du kaolin ou de l'atrazine),

\* un taux de dispersabilité supérieur à 85%, de préférence supérieur à 92% (ce taux de dispersabilité étant mesuré comme indiqué précédemment mais par mesure directe, sans mélange préalable avec du kaolin ou de l'atrazine),

\* un taux de suspensibilité supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70% (ce taux de suspensibilité étant mesuré comme indiqué précédemment mais par mesure directe, sans mélange préalable avec du kaolin ou de l'atrazine).

La préparation des granulés selon l'invention s'effectue généralement à partir de poudres mouillables ayant la même composition chimique que les granulés selon l'invention, puis ces poudres mouillables sont humidifiées, mises en forme et enfin séchées.

Pour obtenir les poudres mouillables selon l'invention, on mélange intimement la ou les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles, éventuellement imprégnées sur la charge poreuse et on broie l'ensemble avec des moulins ou autres broyeurs appropriés.

Selon un premier mode de préparation de granulés selon l'invention, on humidifie les poudres mouillables par addition directe d'eau liquide (de 1 à 20% d'eau, de préférence 10 à 18% d'eau), puis l'on extrude cette poudre humidifiée qui a la consistance d'une pâte à travers une grille ou plaque perforée de manière à obtenir un extrudat sous forme d'une multiplicité de cylindres allongés, qu'on appelle quelquefois des boudins, ou même des spaghettis, lesquels sont ensuite brisés en longueur de manière à produire une multitude de petits cylindres courts qui constituent les granulés selon l'invention. Ceux-ci étant humides, il suffit alors de les sécher (par exemple à plus de 80°C, de préférence à 100°C, en atmosphère ventilée) pour obtenir les véritables granulés selon l'invention pouvant être commercialisés.

Selon un deuxième mode de préparation de granulés selon l'invention, on humidifie les poudres mouillables par pulvérisation d'eau (de 5 à 35% d'eau, de préférence 20 à 30 % d'eau) dans un lit fluidité formé avec la poudre mouillables. Cette opération conduit directement à la formation de granulés humides, qu'il suffit alors de sécher pour obtenir les véritables granulés selon l'invention pouvant être commercialisés.

Selon un troisième mode de préparation de granulés selon l'invention, on humidifie les poudres mouilla-

bles par pulvérisation directe d'eau liquide (de 1 à 20% d'eau, de préférence 10 à 18% d'eau) sur la poudre mouillable située sur un plateau incliné et tournant. Le fait que ce plateau tourne permet bien au grains de poudres de rester dissociés les uns des autres. La pulvérisation d'eau sur ces grains en mouvement conduit aussi à la formation de granulés humides, qu'il suffit alors de sécher (par exemple à plus de 80°C, de préférence à 100°C, en atmosphère ventilée) pour obtenir les véritables granulés selon l'invention pouvant être commercialisés.

Selon un quatrième mode de préparation de granulés selon l'invention (dénommé atomisation), on prépare une suspension concentrée à partir de poudre mouillable par addition directe d'eau liquide (de 20 à 70% d'eau, de préférence 30 à 50% d'eau); cette suspension est alors pulvérisée dans un séchoir à air chaud (atomiseur) qui permet d'obtenir des granulés fins et secs par évaporation rapide de l'eau contenue dans les gouttelettes de suspension; la température de l'air de séchage est généralement comprise entre 120 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C.

Les granulés «dispersables» s'appellent en langue anglaise «water dispersible granules, (WG)»; il s'agit plus exactement de granulés facilement dispersables dans l'eau.

Les granulés selon l'invention sont donc des compositions concentrées qui sont destinées à être diluées par les agriculteurs dans des conteneurs contenant de l'eau de manière à pouvoir épandre ces bouillies diluées. Ces bouillies diluées sont habituellement épandues à raison de 50 à 1000 l/ha, de préférence 100 à 500 l/ha, la matière active étant, quant à elle, appliquée à raison de 0,4 à 2 kg/ha.

L'invention comprend encore un procédé de traitement des plantes contre les atteintes fongiques caractérisé en ce qu'on applique une bouillie diluée obtenue à partir de granulés concentrés tels que décrits dans ce qui précède.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en œuvre. Les matières actives mises en œuvre sont à l'état «technique», comme on peut les obtenir directement en sortie de fabrication. Les parties sont des parties en poids.

#### EXEMPLES 1 à 6

On prépare des mélanges intimes des différentes compositions suivantes:

##### 1<sup>o</sup> composition:

* K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	500 parties
* Folpel	222 parties
* Condensat d'anhydride maléique et d'isobutylène, sous forme de sel de potassium (mouillant)	30 parties
* Polyphénylsulfone sulfonate de sodium (dispersant)	60 parties
* Kaolin ...	188 parties

##### 2<sup>o</sup> composition:

* K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	335 parties
* Oxychlorure de cuivre	439 parties
* Alkylnaphtalène sulfonate de sodium (mouillant)	30 parties
* Polycondensat d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium et de formol (dispersant)	60 parties
* Kaolin ...	136 parties

##### 3<sup>o</sup> composition:

* K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	470 parties
* Mancozèbe	412 parties
* Cymoxanil	31 parties
* Alkylnaphtalène sulfonate de sodium (mouillant)	30 parties
* Polycondensat d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium et de formol (dispersant)	57 parties

4<sup>o</sup> composition:

* K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	375 parties
* Chlorothalonil	191 parties
* Alkylnaphtalène sulfonate de sodium (mouillant)	30 parties
* Polycondensat d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium et de formol (dispersant)	60 parties
* Kaolin ...	344 parties

5<sup>o</sup> composition:

* [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-PH(O)-] <sub>3</sub> Al	800 parties
* Nonylphénol décaéthoxylé (mouillant)	20 parties
* Polycondensat d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium et de formol (dispersant)	35 parties
* Nonylphénol tétracontaéthoxylé (liant)	25 parties
* Alkylpolysiloxane (antimousse)	5 parties
* Bentonite (support à propriétés désaggrégantes)	40 parties
* Kaolin (support)	75 parties

6<sup>o</sup> composition:

* [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-PH(O)-] <sub>3</sub> Al	500 parties
* Folpel	250 parties
* Cymoxanil	40 parties
* Alkylnaphtalène sulfonate de sodium (mouillant)	20 parties
* Tris (phényl éthyl) phénol tétracontaéthoxylé (dispersant)	50 parties
* Alcool tridécylique (antimousse)	5 parties
* Lignosulfonate de sodium (dispersant et liant)	135 parties

Le mélange intime des constituants de ces diverses compositions est obtenu par passage dans un broyeur à marteaux ayant une grille de 0,5 mm de mailles pour briser les mottes. On obtient ainsi une poudre mouillable contenant des particules de taille comprise entre 5 et 50 microns.

La 1<sup>o</sup> de ces compositions a été conformée en granulés par la technique de l'extrusion décrite ci-dessus. 500 g de poudre mouillable sont humidifiés avec 15% d'eau dans un mélangeur-batteur pendant environ 2 mn. La poudre est alors extrudée en continu grâce à une extrudeuse à rouleau perforé (orifices de diamètre:1,5 mm). Les granulés humides ainsi formés sont séchés dans un lit fluidisé dans lequel la température de l'air entrant est de 100°C, puis on tamise de manière à obtenir des granulés de taille comprise entre 0,5 et 1,6 mm, en moyenne égale à environ 1,5 mm.

Les 2<sup>o</sup>, 3<sup>o</sup> et 4<sup>o</sup> compositions ont été conformées en granulés par la technique de lit fluidisé également décrite ci-dessus. 500 g de poudre mouillable homogénéisée sont fluidisés dans un lit fluide 2 granulateur. L'agglomération est obtenue par pulvérisation de 25% d'eau sur le lit de poudre, à température ambiante. Le granulé formé est alors séché en élevant la température de l'air d'entrée à 100°C, puis on tamise comme précédemment et obtient des granulés de taille semblable.

Les 5<sup>o</sup> et 6<sup>o</sup> compositions ont été conformées en granulés par la technique d'atomisation également décrite ci-dessus. 600 g de poudre mouillable sont dispersée dans 400 g d'eau de manière à constituer une suspension qui est pulvérisée dans un atomiseur à buse dont la température de l'air à l'entrée est de 180°C et la température de l'air à la sortie est de 90°C. On obtient des granulés de taille comprise entre 0,1 et 0,4 mm.

On obtient par ces divers procédés des granulés dont on détermine le temps de mouillabilité («TM»), le taux de dispersibilité («TD»), et le taux de suspensibilité («TS»), lesquels sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Par ailleurs ces granulés sont conservés pendant un mois à 50°C: ces granulés conservent leurs propriétés physico-chimiques.

Composition	1	2	3	4	5	6
TM	5	20	30	20	5	90
TD	92	100	94	100	99	100
TS	86	58	85	90	98	97

Les granulés décrits ci-avant sont mélangés à de l'eau à raison d'un kilogramme de granulé pour 100 litres d'eau. On obtient ainsi des bouillies diluées qu'on pulvérise à raison de 300 l/ha sur vigne infestée de mildiou: On obtient une excellente activité fongicide.

### Revendications

1. Compositions fongicides concentrées, caractérisées en ce que ce sont des granulés contenant par rapport à la matière sèche:

5 à 95% de poids de matière active à base d'acide phosphoreux sous forme solide ou solidifiée,

0,1 à 8% de poids d'un agent mouillant,

0,3 à 15% de poids d'un agent dispersant,

0 à 50% de poids d'un support, ces granulés ayant une taille comprise entre 0,1 mm et 10 mm.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,5 à 5% de poids d'agent mouillant.

3. Compositions selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 2 à 8% de poids d'agent dispersant.

4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la taille des granulés est comprise entre 0,2 et 4 mm.

5. Compositions selon l'une des revendications 1 ou 4, caractérisées en ce que la matière active à base d'acide phosphoreux a un caractère hygroscopique ou est soluble dans l'eau.

6. Composition selon l'une des revendications 1 ou 5, caractérisées en ce que la matière active à base d'acide phosphoreux est de l'acide phosphoreux ou l'un de ses sels ou un sel de l'un de ses dérivés alkylés.

7. Compositions selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisées en ce que la matière active à base d'acide phosphoreux est de l'acide phosphoreux ou l'un de ses sels alcalins.

8. Compositions selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins une autre matière active, solide, de type fongicide de contact.

9. Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent un composé choisi dans le groupe constitué par les dithiocarbamates, le manèbe, le zinèbe, le thiram, le mancozèbe, les composés du cuivre actifs en agriculture, le chlorothalonil, le captafol, le captan, le folpel, le dithianon, le cymoxanil ou le fénarimol ou un fongicide de type triazole ou acylalanine.

10. Compositions selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 0,1 et 95% de poids, de préférence entre 10 et 50% de poids, du ou des fongicides de contact autres que le dérivé de type phosphite, le premier composé fongicide de type phosphite se trouvant alors en quantité comprise entre 20 et 60% de poids.

11. Compositions selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles contiennent un mouillant choisi dans le groupe constitué par les sels à base d'un alkylarylsulfonate, notamment les alkyl-naphtalène sulfonates alcalins, les sels d'acides polycarboxyliques, les polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, les phénols substitués, notamment les alkylphénols ou les arylphénols, les sels d'esters d'acides sulfosucciniques.

12. Compositions selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme agent dispersant un polymère à base d'un arylsulfonate, notamment un polynaphtalène sulfonate alcalin étant un condensat arylsulfonate éventuellement substitué, sur la partie aryle par alkyle avec du formaldéhyde, un lignosulfonate, un polyphénylsulfonate, un sel d'acide polyacrylique, un sel d'acide lignosulfonique, un sel d'acide phénolsulfonique ou naphtalènesulfonique dérivé de la taurine, un alkyltaurate, un ester phosphorique d'alcool ou de phénol polyoxyéthylé, un ester d'acide gras et de polyol, un dérivé à fonction sulfate, sulfonate ou phosphate des composés précédents.

13. Compositions selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles ont un temps de

mouillabilité inférieur à 5 mn, de préférence inférieur à 2 mn, un taux de dispersabilité supérieur à 85%, de préférence supérieur à 92%, un taux de suspensibilité supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70%.

14. Procédé de préparation de compositions granulées selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on prépare une poudre mouillable contenant les constituants

5 à 95% de poids de matière active à base d'acide phosphoreux sous forme solide ou solidifiée,

0,1 à 8% de poids d'un agent mouillant,

0,3 à 15% de poids d'un agent dispersant et

0 à 50% de poids d'un support, puis que ces poudres mouillables sont humidifiées, mises en forme et enfin séchées.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on humidifie la poudre mouillable par addition directe d'eau liquide, normalement de 1 à 20% de poids d'eau, de préférence 10 à 18% de poids d'eau, puis que l'on extrude cette poudre humidifiée qui a la consistance d'une pâte à travers une grille ou une plaque perforée, de manière à obtenir un extrudat sous forme d'une multiplicité de cylindres allongés, lesquels sont brisés en longueur de manière à produire une multitude de petits cylindres courts qui sont alors séchés par exemple à plus de 80°C, de préférence à 100°C en atmosphère ventilée.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on prépare une poudre mouillable contenant les constituants définis puis que l'on humidifie cette poudre mouillable par pulvérisation d'eau, normalement de 5 à 35% de poids d'eau, de préférence 20 à 30% de poids d'eau dans un lit fluidisé formé avec la poudre mouillable, puis que ces granulés humides sont alors séchés.

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on prépare une poudre mouillable contenant les constituants définis puis que l'on humidifie cette poudre mouillable par pulvérisation directe d'eau liquide, normalement de 1 à 20% de poids d'eau, de préférence 10 à 18% de poids d'eau sur la poudre mouillable située sur un plateau incliné et tournant, ce qui forme des grains humides en mouvement sur le plateau, puis que l'on sèche ces granulés humides, par exemple à plus de 80°C, de préférence à 100°C en atmosphère ventilée.

18. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on prépare une suspension concentrée à partir de poudre mouillable contenant les constituants définis par addition directe d'eau liquide, normalement de 20 à 70% de poids d'eau, de préférence 30 à 50% de poids d'eau, puis que cette suspension est alors pulvérisée dans un séchoir à air chaud, de préférence avec un atomiseur qui permet d'obtenir des granulés fins et secs par évaporation rapide de l'eau contenue dans les gouttelettes de suspension, la température de l'air de séchage étant généralement comprise entre 120 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C.

19. Procédé de traitement des plantes contre les atteintes fongiques, caractérisé en ce que l'on applique une bouillie diluée obtenue à partir de la composition selon l'une des revendications 1 à 13.