(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 770 148**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **97 13520**

(51) Int Cl^6 : **B 01 D 19/04,** A 01 N 25/22

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28.10.97.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 30.04.99 Bulletin 99/17.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA CHIMIE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GUBELMANN MICHEL et CAVEZZAN JACQUES.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) COMPOSITION ANTI-MOUSSE SOLIDE A BASE DE SILICONE, FORMULATION PHYTOSANITAIRE LA COMPRENANT ET LEURS PREPARATIONS.

(57) La présente invention a pour objet une composition comprenant:

- au moins une substance silicone ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux,
- au moins une matrice comprenant:
  · au moins un support poreux,
  · une association d'au moins un copolymère présentant des groupements carboxylés et d'au moins un alkylaryl sulfonate ou un alkylaryl sulfate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

L'invention a de même pour objet un procédé de préparation de la composition précitée, dans lequel on met en contact, une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, les additifs classiques et la composition précitée, puis on effectue un broyage, en présence ou non d'un solvant, et enfin on met éventuellement en forme le mélange résultant.

L'invention a de même pour objet des formulations phytosanitaires les comprenant.

FR 2 770 148 - A1

COMPOSITION ANTI-MOUSSE SOLIDE A BASE DE SILICONE, FORMULATION PHYTOSANITAIRE LA COMPRENANT ET LEURS PREPARATIONS

La présente invention a pour objet une composition comprenant une substance silicone ayant des propriétés démoussantes en milieu aqueux, ainsi que des formulations phytosanitaires, solides ou liquides, la comprenant.

Les formulations phytosanitaires, en plus des matières actives et des charges, contiennent des tensioactifs, qui ont, entre autres, pour rôle d'améliorer le mouillage et la dispersion des formulations lors de leur utilisation. Cependant, bien souvent, ces tensioactifs sont la cause de difficultés liées à la production de mousse ; difficultés rencontrées, non seulement lors de la préparation de ces formulations, mais aussi, et surtout, lors de leur utilisation.

Plusieurs solutions existent à ce problème, mais qui ne donnent pas toutefois complètement satisfaction.

Par exemple, il est connu d'ajouter à la formulation phytosanitaire et lors son application, un agent anti-mousse. Les inconvénients liés à une telle solution sont d'une part, que l'utilisateur doit utiliser l'agent anti-mousse en tank-mix, et d'autre part qu'il n'est pas toujours facile de doser la formulation et l'agent anti-mousse correctement.

Une autre solution a été proposée pour éviter la formation excessive de mousses lors de la mise en oeuvre avant application, de poudres mouillables. Ainsi, le brevet français FR 2 306 635 propose d'ajouter à la formulation phytosanitaire sous forme de poudre, un agent anti-mousse comprenant un support sur lequel un silicone est déposé. Le support, qui est inerte vis-à-vis de la matière active, peut être soit une poudre minérale choisie par exemple parmi le talc, le kaolin, les terres de diatomées, de silice, ou bien encore un composé organique, comme l'amidon. Ainsi, la formulation phytosanitaire est obtenue en plusieurs étapes. La première consiste à mélanger, en général par broyage, les éléments constitutifs tels que la matière active, les charges, les divers tensioactifs mouillants, dispersants. Puis, dans une seconde étape, l'agent anti-mousse précité est mélangé à la formulation précédemment obtenue.

Si cette solution est plus appropriée que la précédente, il n'en reste pas moins qu'elle n'est que partielle, et cela d'autant plus que la formulation phytosanitaire souhaitée nécessite une étape intermédiaire de broyage, à sec ou humide. En effet, l'introduction de cet agent anti-mousse après la préparation de la formulation nécessite la mise en place d'un appareillage de mélange supplémentaire. Or il n'est pas possible d'introduire l'agent anti-mousse au stade de la préparation de la formulation

phytosanitaire proprement dite. En effet, lors de l'étape de broyage précitée, l'agent anti-mousse est détruit, ce qui provoque un relargage du silicone. L'efficacité de contrôle de la formation de la mousse sera de ce fait diminuée dans tous les cas, voire inexistante si la préparation de la formulation nécessite l'addition d'eau, comme c'est le cas notamment de préparations mettant en oeuvre un broyage humide, ou une granulation.

Comme on peut le constater, il n'existe pas d'agent anti-mousse solide à base de silicone qui puisse être introduit lors de la préparation de la formulation, et qui soit, par conséquent, susceptible de résister à une étape de broyage, humide ou à sec, de même qu'à une granulation.

La présente invention se propose donc de remédier à ce problème avec une composition anti-mousse à base d'un silicone et d'une matrice, comprenant tout d'abord au moins une silice ou un silico-aluminate, et d'autre part, une association d'un polymère amphiphile et d'un tensioactif anionique.

On a découvert de façon totalement inattendue que la composition selon l'invention pouvait être introduite dans la formulation phytosanitaire dès la préparation de celle-ci sans perdre en efficacité, même lorsque la préparation nécessite un broyage des éléments constitutifs, et/ou leur mise en forme par granulation.

Ainsi, un premier objet de l'invention est constitué par une composition comprenant :

- au moins une substance silicone ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux,
- au moins une matrice comprenant :
  - au moins un support poreux,
  - une association d'au moins un copolymère présentant des groupements carboxylés et d'au moins un alkylaryl sulfonate ou un alkylaryl sulfate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'une telle composition, consistant à mettre en contact la substance silicone et la matrice, puis éventuellement à sécher l'ensemble.

Un autre objet de la présente invention est constitué par une formulation phytosanitaire comprenant outre une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, et des additifs classiques, la composition selon l'invention, en tant qu'additif ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux.

Enfin, un dernier objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation de telles formulations phytosanitaires, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes :

(a) on met en contact, une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, les additifs classiques et la composition solide selon l'invention,

(b) on effectue un broyage, en présence ou non d'un solvant,

(c) on met éventuellement en forme le mélange résultant.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été mentionné auparavant, la composition selon l'invention comprend :

- au moins une substance silicone ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux,

- au moins une matrice comprenant :

  - au moins une silice ou un silico-aluminate,
  - une association d'au moins un copolymère présentant des groupements carboxylés et d'au moins un alkylaryl sulfonate ou un alkylaryl sulfate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

La substance silicone (ou silicone) est plus particulièrement choisie parmi les polyorganosiloxanes dans lesquels au moins 50 % des substituants organiques sont des radicaux méthyles.

Les autres radicaux de la substance silicone peuvent être des atomes d'hydrogène, des hydroxyles, des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés en C_1-C_{10}, des radicaux alcényles, linéaires ou ramifiés, en C_2-C_{10}, des radicaux aryles ou alkylaryles en C_5-C_{10}.

Plus particulièrement, les substances silicones mises en oeuvre répondent à la formule suivante :

$$[(R^1)_3SiO]\text{-}[R^2R^4SiO]_x\text{-}[(R^3)_2SiO]_y\text{-}[(R^1)_3SiO]$$

dans laquelle :

- les radicaux R^1, identiques ou différents, substitués ou non, représentent un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_{10} ; un radical alcényle, linéaire ou ramifié, en C_2-C_{10} ; un radical aryle, alkyl-aryle, aryl-alkyle, aryl-alcényle, alcényl-aryle, en C_5-C_{10} pour la partie aryle et en C_1-C_4 pour la partie alkyle ou alcényle, ou un hydroxyle ;

- les radicaux R^2, R^3, R^4, substitués ou non, identiques ou différents représentent alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_{10} ; un radical alcényle, linéaire ou ramifié, en C_2-C_{10} ; un radical aryle, alkyl-aryle, aryl-alkyle, aryl-alcényle, alcényl-aryle, en C_5-C_{10} pour la partie aryle et en C_1-C_4 pour la partie alkyle ou alcényle ;

- x et y représentent des nombres choisis pour assurer la viscosité souhaitée, comprise en 50 et 10^6 mPa.s.

Plus particulièrement, on utilise des huiles silicones pour lesquelles les radicaux R^1, identiques ou différents, représentent des radicaux méthyles, éthyles, vinyles, phényles, hydroxyles. De préférence, les radicaux R^1 préférés sont des radicaux méthyles.

S'agissant des radicaux R^2, R^3, R^4, les radicaux méthyles, éthyles, vinyles, phényles sont préférés, sachant que selon un mode de réalisation particulier, au moins 80 % desdits radicaux sont des méthyles.

A titre d'exemple préféré, on peut citer :

$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_zSi(CH_3)_3$

avec z représentant un nombre de valeur suffisante pour assurer une viscosité comprises dans l'intervalle défini auparavant.

La substance silicone mise en oeuvre, peut se trouver sous la forme d'une huile, d'une émulsion, ou encore d'un compound.

Lorsque le silicone est mis en oeuvre sous la forme d'une émulsion, le milieu continu peut être choisi parmi l'eau ou tout autre composé ne solubilisant pas, ou substantiellement pas, le silicone.

Il est à noter que le terme compound est un terme classique dans le domaine des silicones, et qui désigne une substance silicone associée à au moins une charge minérale.

Les compounds présentent plus particulièrement une viscosité comprise entre 30 et 60 000 mPa.s, en mettant en oeuvre une ou plusieurs huiles silicones.

Généralement, les charges minérales mises en oeuvre pour l'obtention des compounds, ont une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m^2/g, notamment comprise entre 50 et 400 m^2/g, de préférence supérieure à 70 m^2/g. Elles présentent en outre une dimension moyenne de particules inférieure à 0,1 µm et une densité apparente inférieure à 200 g/l.

Plus particulièrement, la charge minérale est choisie parmi la silice, le quartz broyé, les argiles calcinées, ou encore les terres de diatomées, seuls ou en mélanges.

De préférence, la charge minérale associée à la substance silicone est de la silice.

Celle-ci peut être sous forme précipitée ou calcinée.

Elle peut éventuellement avoir subi un traitement de surface visant à l'hydrophober. Il est à noter que ce traitement peut être effectué préalablement ou in situ.

De préférence, lorsqu'il s'agit de silice précipitée, on met en oeuvre le traitement d'hydrophobation.

Classiquement, le traitement d'hydrophobation consiste à contacter la silice avec un ou plusieurs composés organosiliciques. Parmi ces composés on peut citer les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthyldisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane ; les méthylpolysilazanes comme l'hexaméthyldisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane ; les chlorosilanes comme le diméthyldichlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinyldichlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane ; les alcoxysilanes comme le diméthylméthoxysilane.

Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %.

Classiquement, dans un compound, la proportion d'huile silicone par rapport à la charge minérale, et plus particulièrement par rapport à la silice, varie entre 2 et 15 et de préférence entre 2 et 10.

Les compounds sont préparés de manière habituelle par mélange des deux composants, puis chauffage du mélange obtenu entre 60 et 200°C, notamment aux alentours de 150°C, de préférence sous pression réduite.

Si l'on met en oeuvre un traitement d'hydrophobation in situ, la silice subit un traitement thermique à une température supérieure à 100 - 150°C, en l'absence des composés siliciques précités.

Parmi les composés silicones, sous forme d'huile, d'émulsion ou de compound, disponibles dans le commerce et susceptibles d'entrer dans la composition selon l'invention, on peut citer par exemple, l'huile Rhodorsil® 47V1000, le Rhodorsil® 432 (émulsion de silicone à 30 %), les compounds Rhodorsil® 421, Rhodorsil® 471, Rhodorsil® 471LV, commercialisés par la société Rhône-Poulenc.

Il est à noter que la composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs substances silicones, telles quelles ou combinées à une ou plusieurs charges minérales.

La matrice va maintenant être décrite.

Le premier constituant de cette dernière est un support poreux. Tous les composés poreux, substantiellement inertes vis-à-vis de la substance peuvent convenir à l'invention. Par substantiellement inertes, on entend que le support, dans une grande mesure, ne réagit pas avec la substance silicone pour en diminuer ses propriétés antimoussantes et/ou démoussantes.

En outre, ledit support, selon sa mise en forme finale, peut être soluble ou insoluble dans l'eau.

A titre d'exemples de support poreux, on peut citer sans intention de se limiter, la silice, les silico-aluminates, la bentonite, les zéolithes, le gypse, le citrate de calcium, le carbonate de calcium.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le support poreux est choisi parmi les silico-aluminates ou la silice. De préférence, on met en oeuvre des composés sous forme précipitée.

Cependant, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend, en tant que le support, de la silice, et avantageusement, de la silice précipitée.

La matrice entrant dans la composition selon l'invention comprend en outre une association d'au moins un copolymère comportant des groupements carboxylés et d'au moins un alkylaryl sulfonate ou un alkylaryl sulfate.

En tant que copolymère présentant des groupements carboxylés, on met en oeuvre de préférence un copolymère anhydride maléique et de dialkylène, sous forme acide, sous forme d'ester ou sous forme de sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, ces formes pouvant être présentes seules ou combinées. Notons que par ammonium, on entend désigner un radical du type $-NR_3^+$, dans lequel R représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

De préférence, la matrice comprend, dans l'association précitée, au moins un copolymère anhydride maléique/diisobutylène, sous forme acide, ou sous forme de sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, ces formes pouvant être présentes seules ou combinées. Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le copolymère se trouve sous forme de sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium. De préférence, il se trouve sous forme d'un sel de sodium.

La matrice de la composition selon l'invention présente plus particulièrement un rapport pondéral du support, et de préférence de la silice ou du silico-aluminate, au copolymère, compris entre 2/1 et 4/1.

Par ailleurs, l'association présente dans la matrice, comprend, au moins un alkylaryl sulfate ou un alkylaryl sulfonate.

Selon un mode de réalisation particulier, l'association précitée comprend au moins un alkylaryl sulfonate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium. Plus particulièrement, il s'agit du dodécylbenzène sulfonate et de préférence, du dodécylbenzène sulfonate de sodium.

L'association particulièrement avantageuse entrant dans la composition de la matrice est à base d'un copolymère anhydride maléique/diisobutylène, sous forme d'un sel de sodium et de dodécylbenzène sulfonate de sodium (rapport 90/10). Ce composé est notamment commercialisé sous la dénomination Geropon® TA/72 (produit de Rhône-Poulenc Chimie).

La matrice de la composition selon l'invention présente un rapport pondéral du copolymère à l'alkylaryl sulfonate et/ou à l'alkylaryl sulfate, compris entre 1,5/1 et 10/1.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'association du copolymère et de l'alkylaryl sulfate et/ou alkylaryl sulfonate est obtenue en séchant conjointement ces deux types de composés, de préférence par atomisation.

La composition selon la présente invention, selon un mode de réalisation particulier, présente un rapport pondéral de la substance silicone à la matrice telle qu'elle vient d'être décrite, compris entre 5/95 et 80/20. De préférence, ledit rapport pondéral est compris entre 30/70 et 80/20.

La composition selon l'invention, peut en outre comprendre au moins un composé partiellement ou totalement hydrosoluble.

Il est à noter que lorsque la composition anti-mousse solide selon l'invention est ajoutée à une formulation phytosanitaire ne nécessitant pas de broyage humide en présence d'eau, ledit composé peut, au moins en partie, constituer le support poreux de la matrice.

Parmi les composés de ce type, susceptibles d'entrer dans la composition selon l'invention, on peut citer les saccharides tels que le glucose, le fructose, le galactose, l'arabinose, le mannose, le dextrose, le saccharose, le lactose ou leurs mélanges.

Selon une variante préférée, on utilise au moins un saccharide ayant un point de fusion supérieur à 100 °C.

Un saccharide particulièrement intéressant est le lactose, en particulier le D-lactose monohydrate (forme α).

Conviennent aussi l'amidon soluble au moins partiellement, les phosphates de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, comme les tripolyphosphates, les dihydrogénophosphates, les sulfates de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium. Il est à noter que par ammonium on désigne le radical $-NR^{3+}$ dans lequel R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4, tels que le méthyle, l'éthyle, le propyle et ses isomères, le butyle et ses isomères.

Lorsqu'il est présent, le composé partiellement ou totalement hydrosoluble est présent à une teneur telle que le rapport pondéral du support, et de préférence de silice ou de silico-aluminate, audit composé est compris entre 1,5/1 et 6/1.

La composition selon l'invention est obtenue en mettant en contact la substance silicone et la matrice, puis en séchant éventuellement l'ensemble.

Selon un mode de réalisation plus particulier, on ajoute la ou les substances silicones à la matrice.

Cette mise en contact peut être faite par tout moyen, comme notamment une pulvérisation au moyen d'une buse.

L'opération a lieu sous agitation de manière à homogénéiser le mélange. Classiquement, elle est réalisée dans un mélangeur de type Lödige.

Une fois la mise en contact réalisée, on peut effectuer, le cas échéant, un séchage de l'ensemble.

De manière classique, le séchage s'effectue sous air.

La température est avantageusement comprise entre 20 et 50°C.

Plus particulièrement, et à titre d'indication, la durée du séchage est comprise entre quelques minutes et 3 heures.

Cette opération peut avoir lieu indifféremment en lit fixe, ou de préférence en lit fluidisé.

A l'issue de ce procédé, la composition de l'invention se trouve plus particulièrement sous la forme d'une poudre.

Selon une variante de la présente invention, la composition se présente sous la forme d'un granulé.

Pour obtenir une telle mise en forme, on effectue une étape de granulation de l'ensemble matrice et substance(s) silicone(s), une fois la mise en contact réalisée.

Selon une première possibilité, l'opération de granulation peut être faite lors de la mise en contact si la substance silicone est employée sous une forme comprenant de l'eau (émulsion par exemple).

Si tel n'est pas le cas, alors une fois la mise en contact réalisée, et de préférence après homogénéisation de l'ensemble matrice/silicone, on ajoute la quantité requise d'eau pour effectuer la granulation du mélange.

Classiquement, la quantité d'eau représente 10 à 40 % en poids par rapport au poids de l'ensemble silicone/matrice.

Lorsque la granulation est terminée, on peut effectuer un séchage du granulé résultant. Ce qui a été dit à ce sujet reste valable et ne sera donc pas repris maintenant.

La composition selon l'invention est utilisée avantageusement en tant qu'agent possédant des propriétés de démoussage en systèmes aqueux.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention peut être de manière appropriée, employée en tant qu'additif dans des formulations phytosanitaires. Avantageusement, la composition selon l'invention peut être employée dans de nombreux types de formulations phytosanitaires, que ces dernières soient sous forme de poudre ou de granulés, mais aussi sous la forme de suspensions.

La présente invention a donc pour objet des formulations phytosanitaires comprenant, outre une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, et des additifs classiques, la composition qui vient d'être décrite en détails, en tant qu'additif possédant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention représente entre 0,1 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la formulation. De préférence, la composition représente 0,1 et 5 % en poids par rapport à la même référence.

Par formulation phytosanitaire, on entend toute formulation destinée à des applications dans le domaine de l'agriculture, comprenant au moins une matière biologiquement active, comme le sont notamment les pesticides. Parmi les pesticides, on peut citer les herbicides, les fongicides, les acaricides, les insecticides, les nématicides.

A titre d'exemple de matières actives convenables, on peut citer entre autres l'Amétryne, le Diuron, le Linuron, le Chlortoluron, l'Isoproturon, le Nicosulfuron, le Metamitron, le Primsulfuron-méthyle, le Metsulfuron-méthyle, le Glyphosate, l'Aclonifen,

l'Atrazine, le Chlorothalonil, le cymoxanil, le Glufosinate, le Mancozeb, le Zineb, la Phenmédipham, la famille des phénoxy, le CMPP, le MCPA, le 2,4-D, la Simazine, le Bromoxynil, les produits actifs de la série des imidazolinones tels que l'Imazapyr, l'Imazaquine, l'Imazéthapyr, l'Imazaméthabenz.

La teneur en matière active dans la formulation dépend de la forme dans laquelle se trouve la formulation, sous forme de solide ou de suspension.

Ainsi, dans le cas de poudres mouillables ou de granulés dispersables, la quantité en matière active est en général de l'ordre de 10 à 90 % en poids par rapport au poids total de la formulation.

Dans le cas de suspensions concentrées, la quantité de matière active est général comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport au poids total de la formulation.

Les formulations phytosanitaires, outre la ou les matières actives et la composition selon l'invention, comprennent au moins un agent mouillant.

Parmi les agents mouillants convenables, on peut citer sans intention de s'y limiter, les N-méthyl-N-oléoyl taurates, les sels d'alkyl-diphényléther sulfonates, les alkylnaphtalène sulfonates, les mono-alkyl sulfosuccinates, les di-alkyl sulfosuccinates. Ces agents mouillants peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut par exemple citer, comme agents tensio-actifs mouillants, le Geropon® SDS, le Geropon® T/77, le Supragil® NC/85, le Rhodacal® DS/10, le Supragil® WP, commercialisés par la société Rhône-Poulenc Chimie.

La quantité d'agent mouillant peut être comprise entre 0,5 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, de préférence entre 1 et 5 % en poids, par rapport à la même référence.

Les formulations phytosanitaires selon la présente invention peuvent en outre comprendre au moins un agent dispersant.

Parmi les agents dispersants convenables dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner entre autres, les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de polycarboxylates, comme les polyacrylates ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'alkylnaphtalène sulfonates condensés au formol ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de 4,4'-dihydroxybiphénylsulfonate condensés au formol ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'alkylarylphosphates ou d'alkylarylsulfates, comme les mono-, di- ou tri-styrylphénols phosphatés ou sulfatés, neutralisés ou non ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de lignosulfonates, et leurs mélanges. Il est à noter qu'ammonium a la même signification que celle indiquée auparavant.

A titre d'illustration non limitative, les agents dispersants peuvent être choisis parmi les produits suivants : le Geropon® T/36, le Geropon® TA/72, le Geropon® SC/213, le Supragil® MNS/90, le Supragil® GN, le Soprophor® FL, le Soprophor® FLK, le Soprophor® 4D384.

La quantité d'agent dispersant de la formulation est généralement comprise entre 2 et 20 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, de préférence entre 2 et 15 % en poids, par rapport à la même référence. Elle est avantageusement comprise entre 2 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la formulation.

Les formulations selon la présente invention peuvent aussi comprendre au moins une charge inerte vis-à-vis des autres constituants de la formulation et plus particulièrement de la matière active.

La charge inerte peut être, indifféremment soluble ou insoluble dans l'eau, selon que la formulation phytosanitaire dans laquelle elle est incorporée nécessite ou non la mise en oeuvre d'un broyage humide.

A titre de charge inerte susceptible d'entrer dans la composition des formulations phytosanitaires selon invention, on peut citer, sans toutefois s'y limiter, l'amidon soluble ou partiellement soluble, la bentonite, le kaolin, les terres de diatomées, l'attapulgite, les zéolithes, le carbonate de calcium, le talc, le mica, la silice, les silico-aluminates, les sulfates de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

Les formulations selon l'invention peuvent comprendre entre 1 et 15 % en poids de charge inerte par rapport au poids total de la formulation.

Un procédé de préparation de la formulation selon l'invention va maintenant être décrit.

Ce dernier consiste à mettre en oeuvre les étapes suivantes :

(a) on met en contact, une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, les additifs classiques et la composition solide selon l'invention,

(b) on effectue un broyage, en présence ou non d'un solvant,

(c) on met éventuellement en forme le mélange résultant.

L'étape (a) est mise en oeuvre de manière classique dans le domaine. Ainsi, on mélange les divers éléments constitutifs dans un appareil approprié.

L'étape (b) peut être mise en oeuvre en présence ou non d'un solvant.

Dans le cas où l'on procède en l'absence de solvant (broyage à sec), on effectue classiquement dans un appareil de type broyeur à jets d'air ou encore broyeur à marteaux.

Il est à noter que par broyage à sec, on entend un broyage de particules individualisées, qui peuvent toutefois renfermer un certain taux d'humidité. Classiquement, ce taux d'humidité est compris entre 0 et 5 % en poids par rapport au poids total de la formulation.

L'opération est généralement réalisée sous air.

La durée est telle que l'on obtienne un produit homogène et présentant la granulométrie comprise entre 1 et 100 µm.

Dans le cas où l'on procède en présence d'un solvant (broyage humide), le solvant est avantageusement de l'eau. Cependant, on pourrait utiliser d'autres produits comme par exemple, des huiles végétales, des huiles minérales, des esters d'acides gras.

La teneur en solvant est telle que l'on fait subir un broyage à une suspension (slurry). Classiquement, la quantité de solvant est comprise entre 20 et 70 % en poids par rapport au poids total de la formulation.

L'opération est généralement réalisée sous air.

La durée est telle que l'on obtienne un produit homogène et présentant la granulométrie comprise entre 1 et 15 µm.

A l'issue de l'étape de broyage (b), on peut éventuellement mettre en forme le produit résultant.

Dans le cas de broyage à sec, deux variantes sont possibles.

Selon la première variante, le produit final correspond au produit obtenu après l'étape de broyage (b). Le produit se présente alors sous forme de poudre et peut être utilisée telle quelle, de manière classique dans le domaine.

Selon la seconde variante possible, on effectue une granulation de la poudre issue de l'étape de broyage à sec précitée.

L'opération de granulation est classique dans le domaine.

On la met en oeuvre en ajoutant un solvant dans un quantité habituellement comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids du produit obtenu à l'issue de l'étape de broyage.

L'opération de granulation peut être mise en oeuvre dans tout dispositif de granulation approprié bien connu de l'homme du métier. On préfère néanmoins employer lors de cette étape un granulateur de type Lödige.

On peut ensuite procéder à une étape de mise en forme supplémentaire, comme l'extrusion par exemple.

Notons que cette étape de granulation n'est aucunement obligatoire, bien que préférée.

Une fois la formulation mise en forme, on effectue de préférence, un séchage du produit résultant.

Le séchage est réalisé, avantageusement, sous air.

L'opération peut être effectuée en lit fixe, fluidisé ou transporté.

La température est choisie en fonction de plusieurs critères comme la stabilité de la matière active, celle de la composition anti-mousse selon l'invention, ou encore la nature du solvant employé lors de la granulation. Classiquement, cette température varie de 20 à 80°C.

La durée du séchage est telle que l'on obtienne une teneur en humidité comprise entre 0 et 3 %.

Selon cette variante, on obtient une formulation sous la forme de granulés, éventuellement extrudés.

Dans le cas où l'on effectue un broyage humide, là encore deux variantes peuvent être envisagées.

La première variante consiste à utiliser le produit sous la forme de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de broyage.

La seconde variante, dans le cas où le broyage a été réalisé en présence de solvant, consiste à sécher la suspension résultante.

Le séchage a lieu en mettant en oeuvre des moyens classiques. Mais de préférence, ledit séchage a lieu par atomisation, c'est-à-dire par pulvérisation de la suspension dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321.

La température de séchage est inférieure à la température de dégradation de la matière active. cependant, à titre d'exemple, la température de séchage est comprise entre 90 et 300°C.

On obtient alors une formulation phytosanitaire sous forme d'une poudre.

La formulation selon l'invention, quelle que soit sa mise en forme, présente l'avantage d'être facilement dispersable lors de son mélange à l'eau avant son application, et de ne pas entraîner la formation excessive de mousse lors du mélange à l'eau.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant :

- au moins une substance silicone ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux,
- au moins une matrice comprenant :
  - au moins un support poreux,
  - une association d'au moins un copolymère présentant des groupements carboxylés et d'au moins un alkylaryl sulfonate ou un alkylaryl sulfate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la substance silicone est choisie parmi les polyorganosiloxanes dans lesquels au moins 50 % des substituants organiques sont des radicaux méthyles.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la substance silicone est sous forme d'huile, d'émulsion ou de compound.

4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la substance silicone est sous la forme d'un compound dont la charge minérale associée à la substance silicone, est choisie parmi la silice précipitée, la silice calcinée, ayant éventuellement subi un traitement de surface visant à l'hydrophober.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce la proportion d'huile silicone par rapport à la charge minérale, dans le compound, varie entre 2 et 15 et de préférence entre 2 et 10.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le support poreux de la matrice est choisi parmi les silico-aluminates, la silice, la bentonite, les zéolithes, le gypse, le citrate de calcium, le carbonate de calcium.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'association précitée comprend, en tant que copolymère présentant des groupements carboxylés, au moins un copolymère anhydride maléique et de dialkylène, sous forme acide, sous forme d'ester ou sous forme de sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, ces formes pouvant être présentes seules ou combinées.

8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'association comprend, en tant que copolymère présentant des groupements carboxylés, au moins un copolymère anhydride maléique/diisobutylène, sous forme acide ou sous forme de sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, ces formes pouvant être présentes seules ou combinées.

9 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice présente un rapport pondéral du support au copolymère, compris entre 2/1 et 4/1.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'association présente dans la matrice, comprend, au moins un alkylaryl sulfate ou un alkylaryl sulfonate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'association précitée comprend au moins un alkylaryl sulfonate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, plus particulièrement, le dodécylbenzène sulfonate.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral du copolymère à l'alkylaryl sulfate et/ou à l'alkylaryl sulfonate est compris entre 1,5/1 et 10/1.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'association présente dans la matrice est obtenue en séchant conjointement le copolymère et l'alkylaryl sulfate et/ou l'alkylaryl sulfonate, de préférence par atomisation.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la substance silicone à la matrice précitée est compris entre 5/95 et 80/20, de préférence, entre 30/70 et 80/20.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé partiellement ou totalement hydrosoluble.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les saccharides, l'amidon soluble au moins partiellement, les phosphates de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, comme

les tripolyphosphates, les dihydrogénophosphates, les sulfates de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisée en ce que le rapport pondéral du support au composé précité est compris entre 1,5/1 et 6/1.

18. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on met en contact la substance silicone et la matrice, puis on sèche éventuellement l'ensemble.

19. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, ou susceptible d'être obtenue selon la revendication 18, en tant qu'agent ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux.

20. Utilisation selon la revendication précédente, en tant qu'additif dans des formulations phytosanitaires.

21. Formulation phytosanitaire comprenant outre une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, et des additifs classiques, la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, en tant qu'additif ayant des propriétés démoussantes dans des systèmes aqueux.

22. Formulation selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,1 et 10 % en poids de la composition précitée, par rapport au poids total de la formulation, de préférence, entre 0,1 et 5 % en poids par rapport à la même référence.

23. Formulation selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la matière active phytosanitaire est choisie parmi les pesticides.

24. Formulation selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent mouillant.

25. Formulation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent mouillant est choisi parmi les N-méthyl-N-oléoyl taurates, les sels d'alkyl-diphényléther sulfonates, les alkylnaphtalène sulfonates, les mono-alkyl sulfosuccinates, les di-alkyl sulfosuccinates ; ces agents mouillants pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

26. Formulation selon l'une quelconque des revendications 24 ou 25, caractérisée en ce que la quantité d'agent mouillant est comprise entre 0,5 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, de préférence entre 1 et 5 % en poids, par rapport à la même référence.

27. Formulation selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent dispersant.

28. Formulation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de polycarboxylates ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'alkylnaphtalène sulfonates condensés au formol ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de 4,4'-dihydroxybiphénylsulfonate condensés au formol ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'alkylarylphosphates ou d'alkylarylsulfates ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de lignosulfonates, et leurs mélanges.

29. Formulation selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28, caractérisée en ce que la quantité d'agent dispersant est comprise entre 2 et 20 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, de préférence entre 2 et 15 % en poids, par rapport à la même référence.

30. Formulation selon l'une quelconque des revendications 21 à 29, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une charge inerte.

31. Formulation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la charge inerte est choisie parmi l'amidon soluble ou partiellement soluble, la bentonite, le kaolin, les terres de diatomées, l'attapulgite, les zéolithes, le carbonate de calcium, le talc, le mica, la silice, les silico-aluminates, les sulfates de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

32 Formulation selon l'une quelconque des revendications 30 ou 31 caractérisée en ce que la teneur en charge inerte est comprise entre 1 et 15 % en poids par rapport au poids total de la formulation.

33. Procédé de préparation d'une formulation phytosanitaire selon l'une quelconque des revendications 21 à 32, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

(a) on met en contact, une ou plusieurs matières actives phytosanitaires, les additifs classiques et la composition précitée,

(b) on effectue un broyage, en présence ou non d'un solvant,

(c) on met éventuellement en forme le mélange résultant.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2770148

N° d'enregistrement national

FA 548787
FR 9713520

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 201 417 A (RHONE-POULENC SPECIALITES) 12 novembre 1986 * page 15, ligne 14 - ligne 20 * * page 3, ligne 16 - page 4, ligne 1 * * page 16, ligne 10 - ligne 15 * * page 16, ligne 28 - page 17, ligne 331 * ---	1,6-8, 10,13, 18-21, 23-26, 30,31	
Y		2-5,27, 28,33	
D,Y	FR 2 306 635 A (DOW CORNING LIMITED) 5 novembre 1976 * page 3, ligne 5 - ligne 23 * ---	2-5	
Y	GB 2 238 960 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 19 juin 1991 * page 16; revendications 1,10; exemple 5 * * page 17, ligne 15 - ligne 17 * ---	27,28,33	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9324 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-191396 XP002071585 & JP 05 117 104 A (NISSAN CHEM IND LTD) * abrégé * -----	1,10,11, 19-21,23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) B01D A01N

Date d'achèvement de la recherche: 16 juillet 1998

Examinateur: Hilgenga, K

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

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 (P04C13)