

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 27310 A1** (51) Cl. internationale : **A01N 43/54; A01N 43/32**

(43) Date de publication :
02.05.2005

(21) N° Dépôt :
27982

(22) Date de Dépôt :
07.12.2004

(30) Données de Priorité :
08.07.2002 DE 102 30 802.0

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2003/006887 30.06.2003

(71) Demandeur(s) :
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE)

(72) Inventeur(s) :
AMMERMANN, EBERHARD ; SCHERER, MARIA ; HENNINGSSEN, MICHAEL ; GOLD, RANDALL, EVEN ; SCHÖFL, ULRICH ; STIERL, REINHARD ; SCHELBERGER, KLAUS

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

(54) Titre : **MELANGES FONGICIDES A BASE DE DITHIANON**

(57) Abrégé : "Mélange fongicide, composition fongicide le contenant et procédé de lutte antifongique" L'invention concerne un mélange fongicide comprenant A) du dithianon et B) un dérivé de pyrimidine de formule II dans laquelle R est un groupe méthyle, cyclopropyle ou 1-propynyle, en une quantité efficace pour produire une synergie. L'invention concerne également une composition fongicide comprenant un tel mélange, un procédé pour combattre des champignons nuisibles utilisant lesdits composés et l'utilisation desdits composés pour préparer un tel mélange. Domaine d'utilisation : Fongicides.

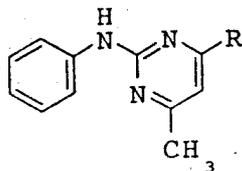
TITRE DE L'INVENTION

"Mélange fongicide, composition fongicide le contenant
et procédé de lutte antifongique"

TEXTE DE L'ABRÉGÉ

L'invention concerne un mélange fongicide comprenant

- A) du dithianon et
- B) un dérivé de pyrimidine de formule II



II

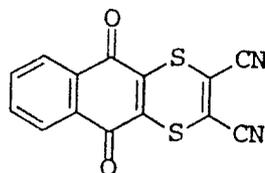
dans laquelle R est un groupe méthyle, cyclopropyle ou 1-propynyle, en une quantité efficace pour produire une synergie. L'invention concerne également une composition fongicide comprenant un tel mélange, un procédé pour combattre des champignons nuisibles utilisant lesdits composés et l'utilisation desdits composés pour préparer un tel mélange.

Domaine d'utilisation : Fongicides.

1

La présente invention concerne des mélanges fongicides, comprenant

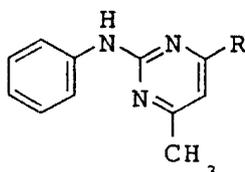
A) le composé de formule I



I

et

5 B) un dérivé de pyrimidine de formule II



II

dans laquelle R est un groupe méthyle, cyclopropyle ou 1-propynyle, en une quantité efficace pour produire une synergie.

En outre, l'invention concerne des procédés pour combattre des champignons nuisibles en utilisant des mélanges des composés I et II et l'utilisation des composés I et II pour préparer ces mélanges.

Le composé de formule I (nom commun : dithianon) et des procédés pour sa préparation sont décrits dans le document GB-A 857 383.

Les composés de formule II, leur préparation et leur action contre des champignons nuisibles sont également connus d'après la littérature :

Composé N°	R	Nom commun	Littérature
II-1	méthyle	pyriméthanil	DD-A 151 404
II-2	cyclopropyle	cyprodinil	EP-A 310 550
II-3	1-propynyle	mépanipyrim	EP-A 224 339

20

Un but de la présente invention est de fournir des mélanges ayant une activité accrue contre des champignons nuisibles, qui s'associe à une réduction de la quantité totale des composés actifs appliqués (mélanges synergiques),
5 en vue d'une réduction des doses d'application et d'un élargissement du spectre d'activité des composés connus.

La Demanderesse a découvert que ce but est atteint par les mélanges définis au début. En outre, la Demanderesse a découvert que l'application des composés I et II simulta-
10 nément, c'est-à-dire ensemble ou séparément, ou l'application des composés I et II successivement, exerce une action contre les champignons nuisibles plus efficace que cela n'est possible avec les composés individuels seuls.

Habituellement, on applique des mélanges du composé I avec un seul dérivé de pyrimidine II. Cependant, dans
15 certains cas, les mélanges du composé I avec deux ou plusieurs dérivés de pyrimidine II peuvent être avantageux.

Une préférence particulière est donnée aux composés II-1 et II-2.

20 En raison de leur caractère basique, les composés II-1 à II-3 sont capables de former des sels ou des produits d'addition avec des acides organiques ou minéraux ou avec des ions métalliques.

Des exemples d'acides minéraux sont des acides
25 halogénhydriques tels que le fluorure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène et l'iodure d'hydrogène, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide carbonique et l'acide nitrique.

Des acides organiques appropriés sont, par exemple,
30 l'acide formique et des acides alcanoïques tels que l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide trichloroacétique et l'acide propionique, et également l'acide glycolique, l'acide thiocyanique, l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide citrique, l'acide benzoïque, l'acide
35 cinnamique, l'acide oxalique, des acides alkylsulfoniques (acides sulfoniques ayant des radicaux alkyle à chaîne

droite ou ramifiée de 1 à 20 atomes de carbone), des acides arylsulfoniques ou des acides aryldisulfoniques (radicaux aromatiques tels que phényle et naphtyle, qui portent un ou deux groupes sulfo), des acides alkylphosphoniques (acides phosphoniques ayant des radicaux alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 20 atomes de carbone), des acides arylphosphoniques ou des acides aryldiphosphoniques (radicaux aromatiques tels que phényle et naphtyle qui portent un ou deux radicaux acide phosphonique), les radicaux alkyle ou aryle pouvant éventuellement porter d'autres substituants, par exemple l'acide *p*-toluènesulfonique, l'acide salicylique, l'acide *p*-aminosalicylique, l'acide 2-phénoxybenzoïque, l'acide 2-acétoxybenzoïque, etc.

Des ions métalliques appropriés sont, en particulier, les ions des éléments du second groupe principal, en particulier le calcium et le magnésium, des troisième et quatrième groupes principaux, en particulier l'aluminium, l'étain et le plomb, et du premier au huitième des groupes de transition, en particulier le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, et d'autres. Une préférence particulière est donnée aux ions métalliques des éléments des groupes de transition de la quatrième période. Les métaux peuvent être présents en les diverses valences qu'ils peuvent prendre.

Lorsqu'on prépare les mélanges, il est préférable d'utiliser les composés actifs I et II purs, avec lesquels on peut mélanger, selon les besoins, d'autres composés actifs contre des champignons nuisibles et d'autres nuisibles tels que des insectes, arachnides ou nématodes, ou encore d'autres composés actifs herbicides ou régulateurs de croissance ou des engrais.

Les mélanges des composés I et II, ou l'utilisation simultanée, conjointe ou séparée des composés I et II, ont une action remarquable sur un large éventail de champignons phytopathogènes, en particulier des classes des Ascomycètes, Deutéromycètes, Oomycètes et Basidiomycètes. Certains

d'entre eux agissent de façon systémique et sont donc également utilisables comme fongicides agissant par les feuilles et par le sol.

Ils sont particulièrement importants pour combattre un grand nombre de champignons dans diverses plantes cultivées telles que le cotonnier, les espèces maraîchères (par exemple concombres, haricots et courges), l'orge, l'herbe, l'avoine, le caféier, le maïs, les espèces fruitières, le riz, le seigle, le soja, la vigne, le blé, les plantes ornementales, la canne à sucre et diverses semences.

Ils sont particulièrement appropriés pour combattre les champignons phytopathogènes suivants : *Erysiphe cichoriacearum* et *Sphaerotheca fuliginea* sur les courges, *Podospharea leucotricha* sur les pommiers, *Uncinula necator* sur la vigne, *Rhizoctonia* spp. sur le cotonnier, le riz et les gazons, *Ustilago* spp. sur les céréales et la canne à sucre, *Venturia inaequalis* (gale) sur les pommiers, *Septoria nodorum* sur le blé, *Botrytis cinerea* (moisissure grise) sur les fraises, les légumes, les plantes ornementales et la vigne, *Cercospora arachidicola* sur les arachides, *Pseudocercospora herpotrichoides* sur le blé et l'orge, *Phytophthora infestans* sur les pommes de terre et les tomates, *Pseudoperonospora* spp. sur les courges et le houblon, *Plasmopara viticola* sur la vigne, *Alternaria* spp. sur les légumes et les fruits et *Fusarium* spp. et *Verticillium* spp.

Les composés I et II peuvent être appliqués simultanément, c'est-à-dire ensemble ou séparément, ou successivement, la séquence, dans le cas d'une application séparée, n'ayant généralement aucun effet sur les résultats d'action antifongique.

Les composés I et II sont habituellement appliqués en un rapport en poids de 10:1 à 1:100, de préférence de 1:1 à 1:10, en particulier de 1:1 à 1:5.

D'une façon correspondante, les doses d'application du composé I sont habituellement de 5 à 2000 g/ha, de préférence de 10 à 1000 g/ha, en particulier de 50 à 750 g/ha.

Selon la nature de l'effet souhaité, les doses d'application des mélanges selon l'invention sont, pour les composés II, de 5 g/ha à 500 g/ha, de préférence de 50 à 500 g/ha, en particulier de 50 à 200 g/ha.

5 Pour le traitement de semences, les doses d'application du mélange sont généralement de 0,001 à 1 g/kg de semences, de préférence de 0,01 à 0,5 g/kg, en particulier de 0,01 à 0,1 g/kg.

10 S'il faut combattre des champignons phytopathogènes nuisibles, l'application séparée ou conjointe des composés I et II ou des mélanges des composés I et II est effectuée par poudrage ou pulvérisation sur les semences, les plantes ou les sols avant ou après le semis, ou avant ou après la levée des plantes.

15 Les mélanges fongicides synergiques selon l'invention, ou les composés I et II, peuvent être formulés, par exemple, sous la forme de solutions, poudres et suspensions prêtes à pulvériser ou sous la forme de suspensions, 20 dispersions, émulsions aqueuses, huileuses ou autres très concentrées, de dispersions dans l'huile, de pâtes, de poudres fines, de matières pour épandage à la volée ou de granulés, et appliqués par pulvérisation, atomisation, poudrage, épandage à la volée ou arrosage. La forme utilisée dépend de l'usage prévu ; elle doit assurer, dans chaque 25 cas, une distribution aussi fine et uniforme que possible du mélange selon l'invention.

Les formulations sont préparées d'une manière connue en soi, par exemple en ajoutant des solvants et/ou des supports. Il est courant d'incorporer des additifs inertes, 30 tels que des émulsifiants ou des dispersants, avec les formulations.

Des agents tensio-actifs appropriés sont les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux et les sels d'ammonium d'acides sulfoniques aromatiques, par 35 exemple des acides ligno-, phénol-, naphtalène- et dibutyl-naphtalènesulfoniques, et d'acides gras, d'acides alkyl- et

alkylarylsulfoniques, de sulfates d'alkyle, d'éther de lauryle et d'alcools gras, et les sels d'hexa-, hepta- et octadécanols sulfatés, ou d'éthers de glycol et d'alcool gras, des produits de condensation de naphthalène sulfoné et ses dérivés avec le formaldéhyde, des produits de condensation de naphthalène ou d'acides naphthalènesulfoniques avec le phénol et le formaldéhyde, un éther octylphénylique de polyoxyéthylène, l'isooctyl-, octyl- ou nonylphénol éthoxylé, des éthers alkylphényliques de polyglycol, des éthers tributylphényliques de polyglycol, des alkylaryl-polyéther-alcools, l'alcool isotridécyclique, des produits de condensation alcool gras/oxyde d'éthylène, l'huile de ricin éthoxylée, des éthers alkyliques de polyoxyéthylène ou des éthers alkyliques de polyoxypropylène, un acétate d'éther de polyglycol d'alcool laurylique, des esters de sorbitol, des liqueurs résiduelles lignosulfuriques ou la méthylcellulose.

Les poudres, les matières pour épandage à la volée et les poudres fines peuvent être préparées en mélangeant ou broyant ensemble les composés I et II ou le mélange des composés I et II avec un support solide.

Les granulés (par exemple des granulés enrobés, des granulés imprégnés ou des granulés homogènes) sont habituellement préparés en liant le composé actif, ou les composés actifs, à un support solide.

Les charges ou les supports solides sont, par exemple, des terres minérales telles que le gel de silice, les acides siliciques, les silicates, le talc, le kaolin, le calcaire, la chaux, la craie, la terre boltaire, le loess, l'argile, la dolomite, la terre de diatomées, le sulfate de calcium, le sulfate de magnésium, l'oxyde de magnésium, des matières synthétiques broyées, et des engrais tels que le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, les urées et des produits d'origine végétale tels que la farine de céréale, la farine d'écorce d'arbre, la farine de bois et la farine de coquilles de noix, des poudres de cellulose et d'autres supports solides.

Les formulations contiennent généralement 0,1 à 95 % en poids, de préférence 0,5 à 90 % en poids, de l'un des composés I et II ou du mélange des composés I et II. Les composés actifs sont utilisés à une pureté de 90 % à 100 %, de préférence de 95 % à 100 % (d'après le spectre RMN ou la CLHP).

Les composés I et II, les mélanges ou les formulations correspondantes sont appliqués en traitant les champignons nuisibles, ou les plantes, semences, sols, surfaces, matières ou espaces qui doivent être maintenus exempts de ces champignons, avec une quantité à effet fongicide du mélange ou des composés I et II dans le cas d'une application séparée. L'application peut avoir lieu avant ou après l'infection par les champignons nuisibles.

Des exemples de telles préparations comprenant les composés actifs sont :

- I. Une solution de 90 parties en poids des composés actifs et 10 parties en poids de N-méthylpyrrolidone ; cette solution est utilisable sous la forme de microgouttes ;
- II. un mélange de 20 parties en poids des composés actifs, 80 parties en poids de xylène, 10 parties en poids du produit d'addition de 8 à 10 moles d'oxyde d'éthylène et 1 mole de N-monoéthanolamide d'acide oléique, 5 parties en poids du sel de calcium d'acide dodécylbenzènesulfonique, 5 parties en poids du produit d'addition de 40 moles d'oxygène d'éthylène et 1 mole d'huile de ricin ; une dispersion est obtenue en distribuant finement la solution dans l'eau ;
- III. une dispersion aqueuse de 20 parties en poids des composés actifs, 40 parties en poids de cyclohexanone, 30 parties en poids d'isobutanol, 20 parties en poids du produit d'addition de 40 moles d'oxyde d'éthylène et 1 mole d'huile de ricin ;
- IV. une dispersion aqueuse de 20 parties en poids des composés actifs, 25 parties en poids de cyclohexanol,

- 65 parties en poids d'une fraction d'huile minérale ayant un point d'ébullition de 210 à 280°C, et 10 parties en poids du produit d'addition de 40 moles d'oxyde d'éthylène et 1 mole d'huile de ricin ;
- 5 V. un mélange, broyé au broyeur à marteaux, de 80 parties en poids des composés actifs, 3 parties en poids du sel de sodium d'acide diisobutylnaphtalène-1-sulfonique, 10 parties en poids du sel de sodium d'un acide lignosulfonique provenant d'une liqueur résiduaire sulfite et 7 parties en poids de gel de silice pulvérulent ; un mélange à pulvériser est obtenu en distribuant finement le mélange dans l'eau ;
- 10
- VI. un mélange intime de 3 parties en poids des composés actifs et 97 parties en poids de kaolin finement divisé ; cette poudre fine comprend 3 % en poids de composé actif ;
- 15
- VII. un mélange intime de 30 parties en poids des composés actifs, 92 parties en poids de gel de silice pulvérulent et 8 parties en poids d'huile de paraffine ayant été pulvérisée sur la surface de ce gel de silice ; cette formulation confère une bonne adhérence au composé actif ;
- 20
- VIII. une dispersion aqueuse stable de 40 parties en poids des composés actifs, 10 parties en poids du sel de sodium d'un produit de condensation acide phénol-sulfonique/urée/formaldéhyde, 2 parties en poids de gel de silice et 48 parties en poids d'eau ; cette dispersion peut être encore diluée ;
- 25
- IX. une dispersion huileuse stable de 20 parties en poids des composés actifs, 2 parties en poids du sel de calcium d'acide dodécylbenzènesulfonique, 8 parties en poids d'éther de polyglycol d'alcool gras, 20 parties en poids du sel de sodium d'un produit de condensation acide phénolsulfonique/urée/formaldéhyde et 88 parties en poids d'une huile minérale paraffinique.
- 30
- 35

L'activité fongicide du composé et des mélanges peut être mise en évidence par les expériences suivantes :

Les composés actifs, séparément ou ensemble, sont préparés sous forme d'une solution mère comprenant 0,25 % en poids de composé actif dans l'acétone ou DMSO. On ajoute à cette solution 1 % en poids de l'émulsifiant Uniperol® EL (agent mouillant ayant une action émulsifiante et dispersante à base d'alkylphénols éthoxylés) et la solution est diluée avec de l'eau jusqu'à la concentration désirée.

10 Exemple d'Utilisation : Activité contre la maladie des taches brunes de la tomate causée par *Alternaria solani*

Une suspension aqueuse ayant la concentration en composé actif indiquée ci-dessous est pulvérisée jusqu'au point de ruissellement sur les feuilles de tomates en pots du cultivar "Große Fleischtomate St. Pierre". Le lendemain, les feuilles sont infectées avec une suspension aqueuse de spores de *Alternaria solani* dans une solution à 2 % de Biomalt ayant une concentration de $0,17 \times 10^6$ spores/ml. Les plantes sont ensuite placées dans une chambre saturée de vapeur d'eau à des températures comprises entre 20 et 22°C. Après 5 jours, la maladie des taches brunes sur les plantes témoins non traitées, mais infectées, s'est développée à tel point que l'infection peut être déterminée visuellement en %.

25 L'évaluation est effectuée en déterminant l'aire de feuille infectée en pourcentage. Ces pourcentages sont convertis en efficacités.

L'efficacité (E) est calculée comme suit en utilisant la formule de Abbot :

30
$$E = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

α correspond à l'infection fongique des plantes traitées en % et

β correspond à l'infection fongique des plantes non traitées (témoins) en %

35 Une efficacité de 0 signifie que le degré d'infection des plantes traitées correspond à celui des plantes

témoins non traitées ; une efficacité de 100 signifie que les plantes traitées ne sont pas infectées.

Les efficacités prévues des mélanges de composés actifs sont déterminées en utilisant la formule de Colby [S.R. Colby, *Weeds* 15, 20-22 (1967)] et comparées avec les efficacités observées.

Formule de Colby :

$$E = x + y - x.y/100$$

E efficacité prévue, exprimée en % du témoin non traité lorsqu'on utilise le mélange des composés actifs A et B aux concentrations a et b

x efficacité, exprimée en % du témoin non traité, lorsqu'on utilise le composé actif A à une concentration de a

y efficacité, exprimée en % du témoin non traité, lorsqu'on utilise le composé actif B à une concentration de b

TABLEAU A
Composés actifs individuels

Exemple	Composé actif	Concentration de composé actif dans le liquide de pulvérisation [ppm]	Efficacité en % du témoin non traité
1	témoin (non traité)	(72 % d'infection)	0
2	I (dithianon)	63	86
		31	79
		16	65
		8	44
3	II-1 (pyriméthanil)	63	0
		31	0
		16	0
		8	0
4	II-2 (cyprodinil)	63	86
		16	72
		8	44

20

TABLEAU B
Associations selon l'invention

Exemple	Mélange de composés actifs Concentration Rapport de mélange	Efficacité observée	Efficacité calculée*)
6	I + II-1 63 + 8 ppm 8 : 1	99	85
5 7	I + IIa 15 + 1,5 ppm 10 : 1	94	67
8	I + IIa 3,75 + 3 ppm 1,25 : 1	99	78
9	I + IIa 3,75 + 6 ppm 1 : 1,6	100	89
10 10	I + IIb-1 7,5 + 0,75 ppm 10 : 1	44	0
11	I + IIb-1 3,75 + 0,375 ppm 10 : 1	56	0
12	I + IIb-1 3,75 + 3 ppm 1,25 : 1	61	44

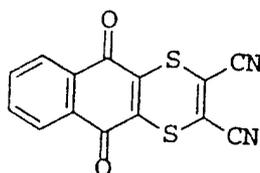
*) efficacité calculée en utilisant la formule de Colby

Les résultats des essais montrent que, pour tous les rapports de mélange, l'efficacité observée des mélanges selon l'invention est considérablement plus élevée que l'efficacité prévue en utilisant la formule de Colby.

REVENDICATIONS

1. Mélange fongicide, caractérisé en ce qu'il comprend

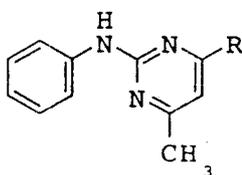
A) le composé de formule I



I

5 et

B) un dérivé de pyrimidine de formule II

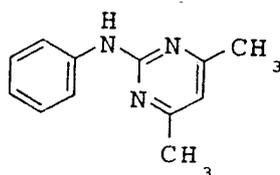


II

dans laquelle R est un groupe méthyle, cyclopropyle ou 1-propynyle,

en une quantité efficace pour produire une synergie.

10 2. Mélange fongicide selon la revendication 1, comprenant, comme dérivé de pyrimidine II, le composé II-1



II-1

3. Mélange fongicide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport en poids du composé I au composé II est compris entre 10:1 et 1:100.

15 4. Composition fongicide, caractérisée en ce qu'elle comprend un support solide ou liquide et un mélange selon la revendication 1.

20 5. Procédé pour combattre des champignons nuisibles, caractérisé en ce qu'il comprend le traitement des champignons nuisibles, de leur habitat ou de plantes, semences, sols, surfaces, matières ou espaces devant être maintenus

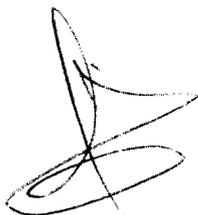
exempts de ces champignons, avec le composé de formule I et un composé de formule II tels que définis dans la revendication 1.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend le traitement des champignons nuisibles, de leur habitat ou de plantes, semences, sols, surfaces, matières ou espaces devant être maintenus exempts de ces champignons, avec 5 à 2000 g/ha du composé I tel que défini dans la revendication 1.

10 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend le traitement des champignons nuisibles, de leur habitat ou de plantes, semences, sols, surfaces, matières ou espaces devant être maintenus exempts de ces champignons, avec 5 à 500 g/ha d'au moins un composé II
15 tel que défini dans la revendication 1.

8. Utilisation des composés des formules I et II tels que définis dans revendication 1 pour la préparation d'un mélange selon la revendication 1.

P.V. 27382



Treizième et dernière feuille
Rabat, le 7-12-2004