

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 28107 A1**

(51) Cl. internationale :  
**A01N 43/653**

(43) Date de publication :  
**01.08.2006**

---

(21) N° Dépôt :  
**28961**

(22) Date de Dépôt :  
**25.04.2006**

(30) Données de Priorité :  
**23.10.2003 DE 10349503.7**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/EP2004/011800 19.10.2004**

(71) Demandeur(s) :  
**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT, ALFRED-NOBEL-STR 50, 40789  
MONHEIM (DE)**

(72) Inventeur(s) :  
**KERZ-MOHLENDICK, Friedrich ; DUTZMANN ,Stefan ; DAHMEN,Peter ; MAULER-  
Machnik ,Astrid**

(74) Mandataire :  
**SABA & CO**

---

(54) Titre : **ASSOCIATIONS DE PRINCIPES ACTIFS FONGICIDES CONTENANT DE LA  
SPIROXAMINE, DU PROTHIOCONAZOLE ET DU TEBUCONAZOLE**

(57) Abrégé : Associations de principes actifs fongicides La présente invention se rapporte à une nouvelle association de principes actifs qui contient la 8-tert-butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décan-2-ylméthyl(ethyl)(propyl)amine (spiroxamme) connue et d'autres principes actifs connus et qui est fortement appropriée pour la lutte contre les champignons phytopathogènes.

**Associations de principes actifs fongicides**

Résumé

5 La présente invention se rapporte à une nouvelle association de principes actifs qui contient la 8-tert-butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décan-2-ylméthyl(éthyl)(propyl)amine (spiroxamine) connue et d'autres principes actifs connus et qui est fortement appropriée pour la lutte contre les champignons phytopathogènes.

**Nombre de lignes : 409**

281071

2/28961

01 AOUT 2006

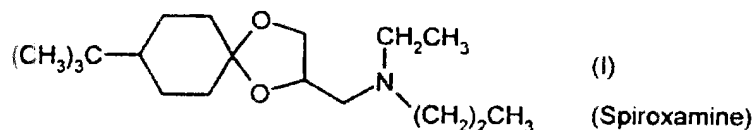
**Associations de principes actifs fongicides contenant de la spiroxamine, du prothioconazole et du tébuconazole**

La présente invention se rapporte à une association de principes actifs contenant la 8-tert-butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décan-2-ylméthyl(éthyl)(propyl)amine (spiroxamine) connue et d'autres principes actifs connus ; ladite association est fortement appropriée pour la lutte contre les champignons phytopathogènes.

On sait déjà que la 8-tert-butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décan-2-ylméthyl(éthyl)(propyl)amine (spiroxamine) possède des propriétés fongicides (voir le EP-A-0 281 842). L'activité de ce composé est bonne ; toutefois, à des taux d'application bas, elle est parfois insatisfaisante.

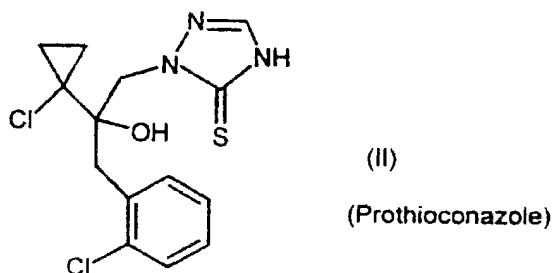
En plus, on sait déjà que de nombreux dérivés de l'azole peuvent être utilisés pour lutter contre les champignons (voir Pesticide Manual, 11<sup>ème</sup> édition (1997), page 1144 ; WO 96/16048). Cependant, à des taux d'application bas, l'activité de ces composés est de même insatisfaisante.

On vient de constater qu'une association de principes actifs contenant la 8-tert-butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décan-2-ylméthyl(éthyl)(propyl)amine (spiroxamine) (référence : EP-A 0 281 842) de formule (I)



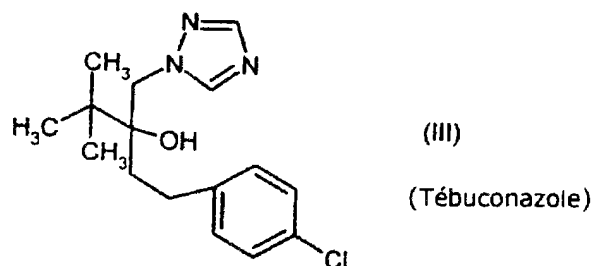
et

(1) le composé de formule (II) (référence : WO 96/16048)



et

(2) le composé de formule (III) (référence : EP-A-0 040 345)



possède de très bonnes propriétés fongicides.

Etonnamment, l'activité fongicide de l'association de principes actifs conformément à l'invention, contenant les trois principes actifs, est  
5 considérablement supérieure à la somme des activités des principes actifs individuels ou à l'activité des mélanges de l'art antérieur comprenant dans chaque cas deux principes actifs. Ainsi, un véritable effet synergique imprévu est présent, non une simple addition des activités.

Le principe actif de formule (I) est connu (voir, par exemple, le EP-A-0 281  
10 842). Les principes actifs de formules (II) et (III) présents dans l'association de principes actifs conformément à l'invention en plus du principe actif de formule (I) sont également connus (voir les références).

L'association suivante de principes actifs est également connue :  
L'association de principes actifs contenant les composés de formules (II) et  
15 (III) (WO 98/47367).

L'effet synergique est particulièrement prononcé si les principes actifs sont  
présents dans l'association de principes actifs conformément à l'invention  
selon certains rapports pondéraux. Cependant, les rapports pondéraux des  
principes actifs dans l'association de principes actifs peuvent être variés selon  
20 une marge relativement large.

En général,

0.1-10 parties en poids, préférablement 0.2-5 parties en poids, de principe  
actif de formule (II), et

0.05-10 parties en poids, préférablement 0.1-5 parties en poids, de principe  
25 actif de formule (III)

sont présents pour une partie en poids de principe actif de formule (I).

L'association de principes actifs conformément à l'invention, appliqués  
simultanément, c'est-à-dire conjointement ou séparément, possède de très  
bonnes propriétés fongicides et peut être utilisée pour lutter contre les  
30 champignons phytopathogènes, tels les Plasmodiophoromycètes, les Oomycètes, les Chytridiomycètes, les Zygomycètes, les Ascomycètes, les Basidiomycètes et les Deutéromycètes.

L'association de principes actifs conformément à l'invention est particulièrement appropriée pour lutter contre les maladies des céréales, telles Erysiphe, Cochliobolus, Pyrenophora, Rhynchosporium, Septoria, Fusarium, Pseudocercospora et Leptosphaeria, Puccinia, Ustilago, Tilletia et Urocystis  
5 et pour lutter contre les infections fongiques des cultures non céréalières telles la vigne, les fruits, les arachides, les légumes, par exemple Phytophthora, Plasmopara, Pythium, l'oïdium, comme, par exemple, Sphaerotheca ou Uncinula, et les organismes causaux des taches des feuilles, comme Venturia, Alternaria et Septoria et également Rhizoctonia, Botrytis, Sclerotinia et  
10 Sclerotium.

Le fait que l'association de principes actifs est bien tolérée par les plantes aux concentrations requises pour lutter contre les maladies des plantes permet le traitement des parties des plantes en dessus du sol, du porte-greffe et des  
15 semences de reproduction, ainsi que le sol. L'association de principes actifs conformément à l'invention peut également être employée pour l'application foliaire ou bien pour la désinfection des semences.

L'association de principes actifs selon l'invention convient également pour augmenter le rendement des récoltes. En plus, elle a une toxicité réduite et est bien tolérée par les plantes.

20 Selon l'invention, il est possible de traiter toutes les plantes et parties des plantes. Les plantes signifient ici toutes les plantes et populations végétales, telles les plantes sauvages souhaitées et non souhaitées ou les plantes cultivées (y compris les plantes cultivées naturelles). Les plantes cultivées  
25 sont les plantes pouvant être obtenues par des méthodes conventionnelles d'amélioration génétique et d'optimisation ou par des méthodes biotechnologiques et de génie génétique ou par des combinaisons de ces méthodes, y compris les plantes transgéniques et y compris les cultivars de plantes qui peuvent ou non être protégés par des certificats de sélectionneurs. Les parties des plantes signifient toutes les parties et organes des plantes en  
30 dessus et en dessous du sol, comme le turion, la feuille, la fleur et la racine, les exemples pouvant être mentionnés étant les feuilles, les aiguilles, les pédoncules, les tiges, les fleurs, les sporophores, les fruits et les semences ainsi que les racines, les tubercules et les rhizomes. Les parties des plantes comprennent également les plantes récoltées et la matière de reproduction  
35 végétative et générative, par exemple les semis, les tubercules, les rhizomes, les coupes et les semences.

Le traitement selon l'invention des plantes et des parties de plantes avec les principes actifs est effectué directement ou en agissant sur leur  
40 environnement, leur habitat ou leur zone de stockage selon les méthodes habituelles de traitement, par exemple par immersion, pulvérisation, évaporation, atomisation, épandage à la volée, enduction et, dans le cas de la

matière de reproduction, en particulier dans le cas des semences, en plus par un enrobage à couche unique ou multicouche

L'association de principes actifs conformément à l'invention peut être convertie en formulations habituelles, telles les solutions, les émulsions, les suspensions, les poudres, les mousses, les pâtes, les granulés, les aérosols et les microencapsulations dans des substances polymériques et dans des compositions de désinfection pour les semences, et des formulations UBV.

Ces formulations sont produites d'une façon connue, par exemple en mélangeant les principes actifs ou les associations de principes actifs avec des charges, c.-à-d. des dissolvants liquides, des gaz liquéfiés sous pression et/ou des transporteurs solides, facultativement avec l'utilisation de surfactants, c.-à-d. des émulsifiants et/ou des dispersants, et/ou d'agents moussants. Si la charge utilisée est l'eau, il est également possible d'utiliser, par exemple, des dissolvants organiques à titre de dissolvants auxiliaires. Les dissolvants liquides appropriés sont essentiellement les hydrocarbures aromatiques comme le xylène, le toluène ou les alkylnaphtalènes, les hydrocarbures aromatiques chlorés ou les hydrocarbures aliphatiques chlorés comme les chlorobenzènes, les chloroéthylènes ou le chlorure de méthylène, les hydrocarbures aliphatiques comme le cyclohexane ou les paraffines, par exemple les fractions pétrolières, les alcools comme le butanol ou le glycol et leurs éthers et esters, les cétones comme l'acétone, la méthyléthylecétone, la méthylisobutylecétone ou le cyclohexanone, les dissolvants fortement polaires comme le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde ou bien l'eau. Les charges ou les transporteurs gazeux liquéfiés désignent les liquides qui sont gazeux à la température ambiante et sous pression atmosphérique, par exemple les propulseurs d'aérosol comme le butane, le propane, l'azote et le dioxyde de carbone. Les transporteurs solides appropriés sont, par exemple, les minéraux naturels broyés comme les kaolins, les argiles, le talc, la craie, le quartz, l'attapulgite, la montmorillonite ou la terre à diatomées, et les minéraux synthétiques broyés comme la silice finement divisée, l'alumine et les silicates. Les transporteurs solides appropriés pour les granulés sont par exemple les roches naturelles écrasées et fractionnées comme la calcite, le marbre, la pierre ponce, la sépiolite et la dolomite, ou bien des granulés synthétiques de matières inorganiques et organiques, et des granulés de matière organique telle la sciure de bois, les écorces de noix de coco, les trognons de maïs et les tiges de tabac. Les émulsifiants et/ou les agents moussants appropriés sont par exemple les émulsifiants non ioniques et anioniques, comme les esters polyoxyéthyléniques d'acide gras, les éthers polyoxyéthyléniques d'alcool gras, par exemple les alkylarylpolyglycol éthers, les alkylsulfonates, les alkylsulfates, les arylsulfonates, ou bien les hydrolysats protéiques. Les dispersants appropriés sont, par exemple, les

liqueurs résiduaire de lignosulfite et la méthylcellulose.

Les agents poisseux, comme la carboxyméthylcellulose et les polymères naturels et synthétiques sous forme de poudres, de granulés ou de réseaux, comme la gomme arabique, l'alcool polyvinylique et l'acétate de polyvinyle, ou bien les phospholipides naturels, comme les céphalines et les lécithines, et les phospholipides synthétiques peuvent être utilisés dans les formulations. D'autres additifs peuvent être les huiles minérales et végétales.

Il est possible d'employer des colorants comme les pigments inorganiques, par exemple l'oxyde de fer, l'oxyde de titane et le bleu de Prusse, et les colorants organiques comme l'alizarine, les colorants azoïques et les pigments de phtalocyanine métallique, et des oligoéléments comme les sels de fer, de manganèse, de bore, de cuivre, de cobalt, de molybdène et de zinc.

Les formulations comportent en général entre 0.1 et 95% en poids de principes actifs, préférablement entre 0.5 et 90%.

L'association de principes actifs selon l'invention, telle quelle ou dans ses formulations, peut également être appliquée dans un mélange avec d'autres fongicides, bactéricides, acaricides, nématicides ou insecticides connus - en particulier lors de la désinfection des semences - pour élargir le spectre d'activité ou pour empêcher le développement d'une résistance, par exemple.

Un mélange avec d'autres composés actifs connus, tels les herbicides, ou avec des engrais et des régulateurs de la croissance des plantes est également possible.

Les principes actifs (I), (II) et (III) peuvent être appliqués simultanément, c'est-à-dire conjointement ou séparément, ou successivement; l'ordre, en cas d'une application séparée, n'ayant généralement aucun effet sur les résultats de la lutte.

L'association de principes actifs peut être utilisée en tant que telle, sous la forme de ses formulations ou sous des formes d'utilisation préparées à partir d'elles, comme les solutions prêtes à l'emploi, les concentrés émulsifiables, les émulsions, les suspensions, les poudres mouillables, les poudres solubles et les granulés. Elles sont utilisées d'une façon usuelle, par exemple par arrosage, pulvérisation, atomisation, épandage à la volée, épandage, et sous la forme d'une poudre pour la désinfection des semences à sec, d'une solution pour la désinfection des semences, d'une poudre hydrosoluble pour la désinfection des semences, d'une poudre hydrosoluble pour la désinfection par humectation, ou par incrustation.

Lors de l'utilisation de l'association de principes actifs selon l'invention, les taux d'application peuvent être variés dans une marge relativement large, selon le genre d'application. Dans le traitement des parties de plantes, les taux

d'application de l'association de principes actifs sont généralement compris entre 0.1 et 10 000 g/ha, préférablement entre 10 et 1000 g/ha. Dans la désinfection des semences, les taux d'application de l'association de principes actifs sont généralement compris entre 0.001 et 50 g par kilogramme de semences, préférablement entre 0.01 et 10 g par kilogramme de semences. Dans le traitement du sol, les taux d'application de l'association de principes actifs sont généralement compris entre 0.1 et 10 000 g/ha, préférablement entre 1 et 5000 g/ha.

La bonne activité fongicide de l'association de principes actifs selon l'invention est évidente d'après les exemples ci-dessous. Tandis que les principes actifs individuels affichent des faiblesses sur le plan de l'activité fongicide, les associations composées de trois principes actifs possèdent une activité qui dépasse la somme des activités individuelles.

Un effet synergique est toujours présent dans les fongicides lorsque l'activité fongicide de l'association de principes actifs est supérieure à la somme des activités des principes actifs appliqués individuellement.

L'activité prévue pour une association donnée de 2 ou 3 principes actifs peut être calculée d'après S.R. Colby ("Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 1967, 15, 20-22) comme suit :

Si

X dénote l'efficacité lorsque le principe actif A est utilisé à un taux d'application de  $\underline{m}$  g/ha,

Y dénote l'efficacité lorsque le principe actif B est utilisé à un taux d'application de  $\underline{n}$  g/ha,

Z dénote l'efficacité lorsque le principe actif C est utilisé à un taux d'application de  $\underline{r}$  g/ha,

$E_1$  dénote l'efficacité lorsque les principes actifs A et B sont utilisés à des taux d'application de  $\underline{m}$  et  $\underline{n}$  g/ha, et

$E_2$  dénote l'efficacité lorsque les principes actifs A, B et C sont utilisés à des taux d'application de  $\underline{m}$ ,  $\underline{n}$  et  $\underline{r}$  g/ha,

alors

$$E_1 = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

et pour une association de 3 principes actifs :



$$E_2 = X + Y + Z - \frac{X \cdot Y - X \cdot Z - Y \cdot Z}{100} + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

L'efficacité ici est déterminée en %. 0% dénote une efficacité qui correspond à celle du témoin, tandis qu'une efficacité de 100% signifie qu'aucune infection n'est observée.

- 5 Si l'activité fongicide effective dépasse la valeur calculée, l'activité de l'association est alors superadditive, en d'autres termes un effet synergique est obtenu. Dans ce cas, l'efficacité effectivement observée doit être supérieure à la valeur calculée en appliquant la formule indiquée ci-dessus pour les efficacités prévues E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>, respectivement.
- 10 L'invention est illustrée par les exemples ci-dessous. Cependant, l'invention ne se limite pas à ces exemples.

**Exemples**

**Exemple 1**

**Test d'Erysiphe (blé) / activité protectrice**

- 15 Afin de produire une préparation appropriée de principes actifs, une formulation commerciale de principes actifs ou une association de principes actifs est diluée avec de l'eau jusqu'à la concentration souhaitée.

Pour tester l'activité protectrice, la préparation de principes actifs est atomisée sur de jeunes plantes au taux d'application indiqué.

- 20 Lorsque l'enrobage atomisé sur les plantes devient sec, celles-ci sont saupoudrées de spores d'Erysiphe graminis f.sp.tritici.

Les plantes sont placées en serre à une température d'environ 20°C et à une humidité atmosphérique relative d'environ 80% pour favoriser le développement de pustules du mildiou.

- 25 L'évaluation est entreprise 6 jours après inoculation. 0% signifie une efficacité qui correspond à celle du témoin, tandis qu'une efficacité de 100% signifie qu'aucune infection n'est observée.

L'association de principes actifs selon l'invention possède de très bonnes propriétés fongicides.

**Tableau 1**

Test d'Erysiphe (blé) / activité protectrice

Principe actif	Taux d'application du principe actif en g/ha	Efficacité en %
Connu :	125	33
(I) spiroxamine		
(II) prothioconazole	125	78
(III) tébuconazole	125	78
Selon l'invention :	55+35+35	100
(I) + (II) + (III) 1:0.64:0.64		

**Exemple 2**

Test de *Leptosphaeria nodorum* (blé) / activité curative

- 5 Afin de produire une préparation appropriée de principes actifs, une formulation commerciale de principes actifs ou une association de principes actifs est diluée avec de l'eau jusqu'à la concentration souhaitée.

- 10 Pour tester l'activité curative, une suspension conidiale de *Leptosphaeria nodorum* est atomisée sur de jeunes plantes. Les plantes demeurent dans une cabine d'incubation à 20°C et 100% d'humidité atmosphérique relative pendant 48 heures, puis la préparation de principes actifs est atomisée dessus au taux d'application indiqué.

Les plantes sont placées en serre à une température d'environ 15°C et à une humidité atmosphérique relative d'environ 80%.

- 15 L'évaluation est entreprise 12 jours après inoculation. 0% signifie une efficacité qui correspond à celle du témoin, tandis qu'une efficacité de 100% signifie qu'aucune infection n'est observée.

L'association de principes actifs selon l'invention possède de très bonnes propriétés fongicides.

20 **Tableau 2**

Test de *Leptosphaeria nodorum* (blé) / activité curative

Principe actif	Taux d'application du principe actif en g/ha	Efficacité en %
Connu :	500	0
(I) spiroxamine		
(II) prothioconazole	500	20
(III) tébuconazole	500	40
Selon l'invention :	340+80+80	60
(I) + (II) + (III) 1:0.24:0.24		

**Exemple 3**

**Test de Fusarium nivale (var. majus) (blé) / activité curative**

5 Afin de produire une préparation appropriée de principes actifs, une formulation commerciale de principes actifs ou une association de principes actifs est diluée avec de l'eau jusqu'à la concentration désirée.

10 Pour tester l'activité curative, une suspension conidiale de Fusarium nivale var. majus est atomisée sur de jeunes plantes. Les plantes demeurent dans une cabine d'incubation à 15°C et 100% d'humidité atmosphérique relative pendant 24 heures, puis la préparation de principes actifs est atomisée dessus au taux d'application indiqué.

Lorsque l'enrobage atomisé sur les plantes devient sec, celles-ci sont gardées en serre sous des hottes d'incubation transparentes à une température d'environ 15°C et une humidité atmosphérique relative d'environ 100%.

15 L'évaluation est entreprise 11 jours après inoculation. 0% signifie une efficacité qui correspond à celle du témoin, tandis qu'une efficacité de 100% signifie qu'aucune infection n'est observée.

L'association de principes actifs selon l'invention possède de très bonnes propriétés fongicides.

**Tableau 3**

20 **Test de Fusarium nivale (var. majus) (blé) / activité curative**

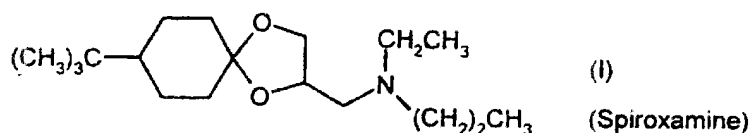
Principe actif	Taux d'application du principe actif en g/ha	Efficacité en %	
		trouvée*	calculée**
Connu :	140	17	
(I) spiroxamine			
(II) prothioconazole	55	17	
(III) tébuconazole	55	33	
Selon l'invention :	140+55+55	100	54
(I) + (II) + (III) 1:0.4:0.4			

\* trouvée = activité trouvée

\*\*calculée = activité calculée en appliquant la formule de Colby

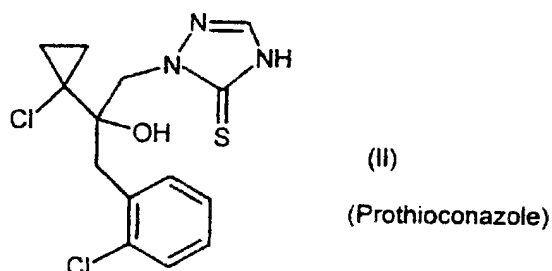
**Revendications du brevet**

1. Une association de principes actifs, contenant un composé de formule (I)



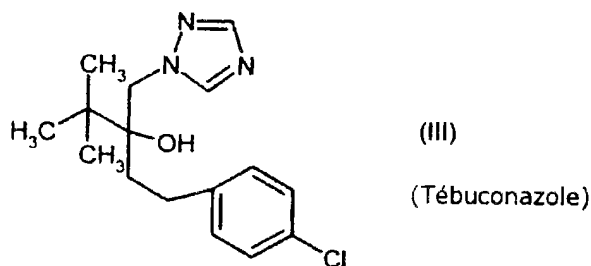
5 et

(1) un composé de formule (II)



et

(2) un composé de formule (III)



10

2. La composition selon la revendication 1, qui se caractérise par le fait que le rapport pondéral, dans l'association de principes actifs, du principe actif de formule (I)

au principe actif de formule (II) est de 1:0.1 à 1:10 et

15

au principe actif de formule (III) est de 1:0.05 à 1:10.

3. Une méthode pour lutter contre les champignons, qui se caractérise par le fait qu'une association de principes actifs comme définie dans la revendication 1 peut agir sur les champignons, leur habitat ou sur les plantes, les parties des plantes, les semences, les sols, les zones de stockage, les matériaux ou les espaces pour les en dénuer.

20

4. La méthode selon la revendication 3, qui se caractérise par le fait que le

composé (I) selon la revendication 1, le composé (II) selon la revendication 1 et le composé (III) selon la revendication 1 sont appliqués simultanément, c'est-à-dire conjointement ou séparément, ou successivement.

- 5 5. Une matière de reproduction qui a été traitée par la méthode selon la revendication 3.
6. Une composition fongicide, contenant une association de principes actifs comme définie dans la revendication 1.
- 10 7. L'utilisation de l'association de principes actifs ou de la composition comme définie dans les revendications 1, 2 et 6 pour lutter contre les champignons.
8. Un procédé pour préparer des compositions fongicides, qui se caractérise par le fait qu'une association de principes actifs selon la revendication 1 est mélangée avec des charges et/ou des surfactants.

15

20

25