



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 28650 B1** (51) Cl. internationale : **A01N 43/90**

(43) Date de publication :
01.06.2007

(21) N° Dépôt :
29512

(22) Date de Dépôt :
05.12.2006

(30) Données de Priorité :
13.05.2004 DE 10 2004 024 203.8

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2005/005069 11.05.2005

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

(72) Inventeur(s) :
STRATHMANN, Siegfried ; TORMO I BLASCO, Jordi ; GROTE, Thomas ; SCHERER, Maria ; STIERL, Reinhard ; SCHÖFL, Ulrich ; GEWEHR, Markus

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

(54) Titre : **MELANGES FONGICIDES**

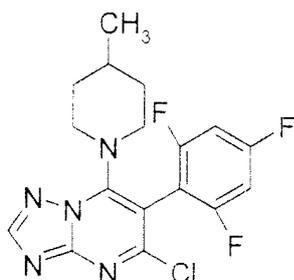
(57) Abrégé : Mélanges fongicides Mélanges fongicides, contenant comme composants actifs 1) le dérivé de triazolopyrimidine de formule I, et 2) au moins un biphénylamide de formule II, dans laquelle les variables ont la signification suivante : A oxathiine-hétéroaryle ou hétéroaryle à 5 chaînons, contenant un à quatre atomes d'azote ou un à trois atomes d'azote et/ou un atome de soufre ou d'oxygène, où A peut être substitué selon la description ; R1 hydrogène, alkyle, alkylcarbonyle ou un groupe A lié via un groupe carbonyle ; Ra, Rb halogène, cyano, alkyle, halogénoalkyle, alcoycarbonyle, alcoxy, halogénoalcoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, formyle, alkylène ou alcénylène, qui relie deux atomes de carbone adjacents ; m 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 ; n 0, 1 ou 2 ; en une quantité synergiquement active, procédés pour lutter contre des champignons nuisibles avec des mélanges du composé I avec un composé II et l'utilisation du composé I avec des composés II pour la préparation de ces mélanges ainsi qu'agents qui contiennent ces mélanges.

Mélanges fongicides

Résumé

5 Mélanges fongicides, contenant comme composants actifs

1) le dérivé de triazolopyrimidine de formule I,

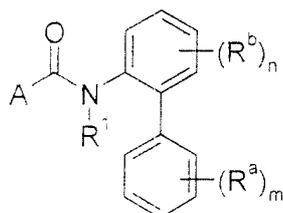


I

et

10

2) au moins un biphénylamide de formule II,



II

dans laquelle les variables ont la signification suivante :

15

A oxathiine-hétéroaryle ou hétéroaryle à 5 chaînons, contenant un à quatre atomes d'azote ou un à trois atomes d'azote et/ou un atome de soufre ou d'oxygène,

où A peut être substitué selon la description ;

R¹ hydrogène, alkyle, alkylcarbonyle ou un groupe A lié via un groupe carbonyle ;

20

R^a, R^b halogène, cyano, alkyle, halogénoalkyle, alcoxycarbonyle, alcoxy, halogénoalcoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, formyle, alkylène ou alcénylène, qui relie deux atomes de carbone adjacents ;

m 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 ;

n 0, 1 ou 2 ;

25

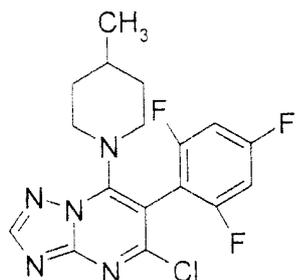
en une quantité synergiquement active, procédés pour lutter contre des champignons nuisibles avec des mélanges du composé I avec un composé II et l'utilisation du composé I avec des composés II pour la préparation de ces mélanges ainsi qu'agents qui contiennent ces mélanges.

Mélanges fongicides

Description

5 La présente invention concerne des mélanges fongicides contenant comme composants actifs

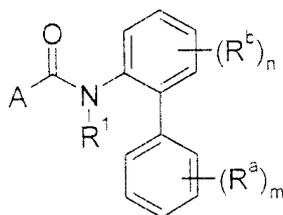
1) le dérivé de triazolopyrimidine de formule I,



I

10 et

2) au moins un biphénylamide de formule II,



II

dans laquelle les variables ont la signification suivante :

15 A oxathiine-hétéroaryle ou hétéroaryle à 5 chaînons, contenant un à quatre atomes d'azote ou un à trois atomes d'azote et/ou un atome de soufre ou d'oxygène,

où A peut être substitué par un ou deux substituants R identiques ou différents :

20 R halogène, cyano, C₁-C₄-alkyle, C₁-C₂-halogénoalkyle, C₁-C₄-alcoxy, C₁-C₄-alkylthio ;

R¹ hydrogène, C₁-C₄-alkyle, C₁-C₄-alkylcarbonyle ou un groupe A lié via un groupe carbonyle ;

25 R^a, R^b indépendamment l'un de l'autre halogène, cyano, C₁-C₄-alkyle, C₁-C₄-halogénoalkyle, C₁-C₆-alcoxy, C₁-C₄-alcoxy, C₁-C₄-halogénoalcoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylcarbonyle, formyle, C₂-C₄-alkylène ou C₂-C₄-alcénylène, qui relie deux atomes de carbone adjacents ;

m 0, 1, 2, 3, 4 ou 5, où R^a peut être identique ou différent lorsque n est supérieur à 1

n = 0, 1 ou 2 ; où R^b peut être identique ou différent lorsque n vaut 2 ;

en une quantité synergiquement active.

5 De plus, l'invention concerne un procédé pour lutter contre des champignons nuisibles avec des mélanges du composé I avec un composé II et l'utilisation du composé I avec des composés II pour la préparation de ces mélanges ainsi que des agents qui contiennent ces mélanges.

10 Le composé I, la 5-chloro-7-(4-méthyl-pipéridin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluoro-phényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, sa préparation et son effet contre les champignons nuisibles sont connus par la littérature (WO 98/46607).

15 Les composés de formule II, leur préparation et leur effet contre les champignons nuisibles sont également connus par la littérature (WO 01/42223 ; DE 198 40 322 ; JP 07/145 156 ; JP 2001/302 605 ; WO 03/066609 ; WO 03/066610 ; WO 03/099803 ; WO 03/099804 ; DE-A 102 46 959).

20 Les mélanges de triazolopyrimidines avec d'autres substances actives sont connus de manière générale par les documents EP-A 988 790 et US 6 268 371.

25 En ce qui concerne une diminution des quantités appliquées et un élargissement du spectre d'action des composés connus, le problème à la base de la présente invention réside dans des mélanges qui présentent, dans le cas d'une quantité totale diminuée de substances actives appliquées, une action améliorée contre les champignons nuisibles (mélanges synergiques).

30 Par conséquent, on a trouvé les mélanges définis dans l'introduction. On a en outre trouvé que dans le cas d'une utilisation simultanée, ensemble ou séparée du composé I et du composé II ou lors de l'utilisation consécutive du composé I et du composé II, on peut mieux lutter contre les champignons nuisibles que dans le cas des composés pris individuellement (mélanges synergiques).

35 Les mélanges du composé I et du composé II ou l'utilisation simultanée, ensemble ou séparée, du composé I et du composé II se caractérisent par une efficacité remarquable contre un large spectre de champignons phytopathogènes, en particulier des classes des *ascomycètes*, des *deutéromycètes*, des *oomycètes* et des *basidiomycètes*. Ils peuvent être utilisés dans la protection des végétaux comme fongicides via les feuilles, les semences et via le sol.

Ils présentent une importance particulière pour lutter contre une multitude de champignons sur diverses plantes de culture telles que les bananes, le coton, les légumineuses (par exemple les concombres, les haricots et les cucurbitacées), l'orge, l'herbe, l'avoine, le café, les pommes de terre, le maïs, les plantes fruitières, le riz, le seigle, le soja, les tomates, le vin, le blé, les plantes ornementales, la canne à sucre et une multitude de graines.

Ils conviennent avantagement pour lutter contre les champignons phytopathogènes suivants : *Blumeria graminis* (mildiou) sur le blé, *Erysiphe cichoracearum* et *Sphaerotheca fuliginea* sur les cucurbitacées, *Podosphaera leucotricha* sur les pommes, *Uncinula necator* sur la vigne, les types de *Puccinia* sur les céréales, les types de *Rhizoctonia* sur le coton, le riz et les pelouses, les types d'*Ustilago* sur le blé et la canne à sucre, *Venturia inaequalis* sur les pommes, les types de *Bipolaris* et *Drechslera* sur les céréales, le riz et les pelouses, les types de *Septoria* sur le blé, le *Botrytis cinerea* sur les fraises, les légumes, les plantes ornementales et la vigne, les types de *Mycosphaerella* sur les bananes, les arachides et les céréales, le *Pseudocercospora herpotrichoides* sur le blé et l'orge, le *Pyricularia oryzae* sur le riz, les types de *Phakopsora* sur le soja, *Phytophthora infestans* sur les pommes de terre et les tomates, les types de *Pseudoperonospora* sur les cucurbitacées et le houblon, *Plasmopara viticola* sur la vigne, les types d'*Alternaria* sur les légumes et les fruits ainsi que les types de *Fusarium* et de *Verticillium*.

Ils conviennent en particulier pour la lutte contre les champignons nuisibles de la classe des oomycètes. Ils peuvent en outre être utilisés dans la protection des matériaux (par exemple la protection du bois), par exemple contre *Paecilomyces variotii*.

Le composé I et le composé II peuvent être appliqués simultanément, ensemble ou séparément, ou l'un après l'autre, l'ordre lors de l'application séparée n'ayant généralement pas d'effet sur le résultat de la lutte.

Dans les définitions des symboles indiqués pour la formule II, on utilise des concepts qui représentent les substituants suivants :

Halogène : fluor, chlore, brome et iode ;

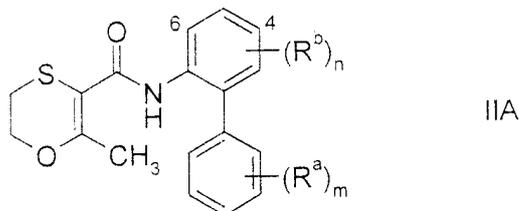
alkyle : radicaux hydrocarbonés saturés, linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone, par exemple C₁-C₄-alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, 1-méthyléthyle, butyle, 1-méthyl-propyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle ;

- Halogénoalkyle : groupes alkyle linéaires ou ramifiés comprenant 1 ou 2 atomes de carbone (tels que mentionnés ci-dessus), les atomes d'hydrogène dans ces groupes pouvant être partiellement ou totalement remplacés par des atomes d'halogène tels que susmentionnés : en particulier C₁-C₂-halogénoalkyle tel que chlorométhyle, bromométhyle, dichlorométhyle, trichlorométhyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, chlorofluorométhyle, dichlorofluorométhyle, chlorodifluorométhyle, 1-chloroéthyle, 1-bromoéthyle, 1-fluoroéthyle, 2-fluoroéthyle, 2,2-difluoroéthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, 2-chloro-2-fluoroéthyle, 2-chloro-2,2-difluoroéthyle, 2,2-dichloro-2-fluoroéthyle, 2,2,2-trichloroéthyle, pentafluoroéthyle ou 1,1,1-trifluoroprop-2-yle.
- Hétéroaryle à 5 chaînons, contenant un à quatre atomes d'azote ou un à trois atomes d'azote et/ou un atome de soufre ou d'oxygène : groupes hétéroaryle pentacycliques, qui peuvent contenir, outre des atomes de carbone, un à quatre atomes d'azote ou un à trois atomes d'azote et un atome de soufre ou d'oxygène comme chaînon de cycle, par exemple les cycles 2-furyle, 3-furyle, 2-thiényle, 3-thiényle, 2-pyrrolyle, 3-pyrrolyle, 3-pyrazolyle, 4-pyrazolyle, 5-pyrazolyle, 2-oxazolyle, 4-oxazolyle, 5-oxazolyle, 2-thiazolyle, 4-thiazolyle, 5-thiazolyle, 2-imidazolyle, 4-imidazolyle, et 1,3,4-triazol-2-yle ;
- alkylène : chaînes divalentes non ramifiées de 1 à 4 groupes CH₂, par exemple CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂CH₂CH₂ ;

- alcénylène : chaînes divalentes non ramifiées comprenant 2 à 4 atomes de carbone et une ou deux doubles liaisons, par exemple CH=CH, CH=CHCH₂, CH=CH₂CH₂CH₂, CH₂CH=CH₂CH₂ et CH=CHCH=CH ;

La formule II représente en particulier des composés dans lesquels l'indice n représente 1 ou 2, de préférence 1.

- Dans une forme de réalisation des mélanges selon l'invention, les biphenylamides correspondent à la formule IIA :



dans laquelle (R^a)_m et (R^b)_n sont tels que définis pour la formule II.

5

On préfère des composés de formule IIA, dans laquelle n signifie 0 ou 1, où, pour autant que n signifie 1, le groupe R^b se trouve avantageusement en 4^{ème} position. On préfère en particulier des composés IIA dans lesquels n = 0. On préfère également des composés de formule IIA dans lesquels m signifie 1 ou 2, un substituant se trouvant

5 avantageusement en position para.

De préférence, R^a est choisi dans les groupes suivants : halogène, tel que fluor, chlore, brome ; cyano ; C₁-C₄-alkyle, tel que méthyle ; C₁-C₄-halogénoalkyle, tel que trifluorométhyle ; C₁-C₄-alcoxy, tel que méthoxy ; C₁-C₄-halogénoalcoxy, tel que trifluorométhoxy ; C₁-C₄-alkylthio, tel que méthylthio.

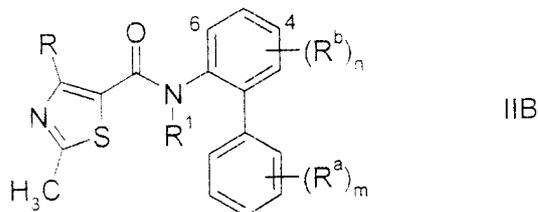
10

On préfère en particulier les composés suivants de formule IIA :

No	(R ^a) _m	(R ^b) _n
IIA-1	2-F,4-Cl	-
IIA-2	4-CF ₃	-
IIA-3	4-OCF ₃	-
IIA-4	4-SCH ₃	-
IIA-5	4-Br	-
IIA-6	3,4-Cl ₂	-
IIA-7	2,4-Cl ₂	-
IIA-8	2-CH ₃ ,4-Cl	-
IIA-9	3-F,4-Cl	-
IIA-10	3-Cl,4-F	-
IIA-11	3,5-Cl ₂	-
IIA-12	3,4-F ₂	-
IIA-13	3-CF ₃ ,4-Cl	-
IIA-14	3,4-Cl ₂	4-F
IIA-15	3-CH ₃ ,4-Cl	-
IIA-16	3,4-Cl ₂	6-F
IIA-17	4-Cl	-
IIA-18	2,4-F ₂	-
IIA-19	4-CN	-
IIA-20	3-F,4-CF ₃	-
IIA-21	3-CH ₃ ,4-F	-
IIA-22	3-Cl,4-CH ₃	-
IIA-23	2-F,4-CH ₃	-
IIA-24	3,5-F ₂	-
IIA-25	3-Cl,4-CF ₃	-

6

Dans une autre forme de réalisation préférée des mélanges selon l'invention, les bi-phénylamides correspondent à la formule IIB :



dans laquelle les variables sont telles que définies pour la formule II.

5

On préfère des composés de formule IIB dans laquelle R représente halogénométhyle, en particulier difluorométhyle ou trifluorométhyle.

10 On préfère en outre des composés IIB, dans lesquels R¹ signifie hydrogène, méthyle, acétyle ou 2-méthyl,4-difluorométhyl-thiazol-5-yl-carbonyle, en particulier hydrogène.

De la même manière, on préfère des composés IIB, dans lesquels R^a représente halogène, cyano, méthyle, méthoxy, halogénométhyle, tel que trifluorométhyle ou halogénométhoxy tel que trifluorométhoxy.

15

On préfère en outre des composés IIB dans lesquels R^b représente halogène.

On préfère en outre des composés IIB dans lesquels n = 0.

20 On préfère par ailleurs des composés IIB, dans lesquels m représente 1 ou 2, un substituant se trouvant avantageusement en position para.

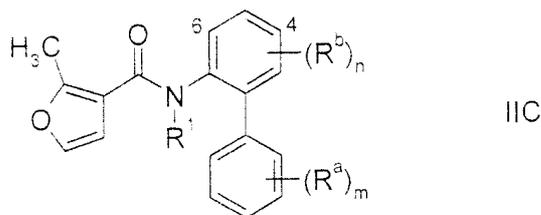
On préfère en particulier les composés suivants de formule IIB :

No	R	R ¹	(R ^a) _m
IIB-1	CHF ₂	C(=O)CH ₃	4-Br
IIB-2	CHF ₂	CH ₃	4-Cl
IIB-3	CHF ₂	2-méthyl,4-difluorométhyl-thiazol-5-yl-carbonyle	3-CH ₃ ,4-Cl
IIB-4	CHF ₂	2-méthyl,4-difluorométhyl-thiazol-5-yl-carbonyle	3,5-Cl ₂
IIB-5	CHF ₂	2-méthyl,4-difluorométhyl-thiazol-5-yl-carbonyle	4-Cl
IIB-6	CHF ₂	CH ₃	4-Br
IIB-7	CHF ₂	CH ₃	4-F
IIB-8	CHF ₂	C(=O)CH ₃	4-F

No	R	R ¹	(R ^a) _m
IIB-9	CHF ₂	H	3-Cl,4-F
IIB-10	CHF ₂	H	4-Br
IIB-11	CHF ₂	H	4-CF ₃
IIB-12	CHF ₂	H	3-Cl
IIB-13	CHF ₂	H	4-OCF ₃
IIB-14	CHF ₂	H	4-SCH ₃
IIB-15	CHF ₂	H	4-F
IIB-16	CHF ₂	H	3,4-Cl ₂
IIB-17	CHF ₂	H	2,4-Cl ₂
IIB-18	CHF ₂	H	2-CH ₃ ,4-Cl
IIB-19	CHF ₂	H	3-F,4-Cl
IIB-20	CHF ₂	H	3-Cl,4-CH ₃
IIB-21	CHF ₂	H	2-F,4-Cl
IIB-22	CHF ₂	H	3-F,5-Cl
IIB-23	CHF ₂	H	4-Br
IIB-24	CHF ₂	H	3-CH ₃ ,4-Cl
IIB-25	CHF ₂	H	3,5-Cl ₂
IIB-26	CHF ₂	H	3,5-F ₂
IIB-27	CHF ₂	H	3-CF ₃ ,4-Cl
IIB-28	CHF ₂	H	3,4-F ₂
IIB-29	CHF ₂	H	4-Cl
IIB-30	CHF ₂	H	3-F,4-Br
IIB-31	CHF ₂	H	3-F,4-CF ₃
IIB-32	CHF ₂	H	4-F
IIB-33	CHF ₂	H	4-CN
IIB-34	CHF ₂	H	-
IIB-35	CF ₃	H	3-Cl,4-F
IIB-36	CF ₃	H	3,4-CH=CHCH=CH
IIB-37	CF ₃	H	3,4-F ₂
IIB-38	CF ₃	H	3,5-F ₂
IIB-39	CF ₃	H	2,4-F ₂
IIB-40	CF ₃	H	3-F,4-Cl
IIB-41	CF ₃	H	3,4-Cl ₂
IIB-42	CF ₃	H	3-CF ₃ ,4-F
IIB-43	CF ₃	H	3-CH ₃ ,4-Cl
IIB-44	CF ₃	H	3-CF ₃ ,4-Cl
IIB-45	CF ₃	H	3-CF ₃ ,4-CH ₃
IIB-46	CF ₃	H	3-CF ₃ ,4-OCF ₃

No	R	R ¹	(R ^a) _m
IIB-47	CF ₃	H	3,5-Cl ₂
IIB-48	CF ₃	H	3-F,4-OCF ₃
IIB-49	CF ₃	H	2-CH ₃ ,4-Cl
IIB-50	CF ₃	H	2,4-Cl ₂
IIB-51	CF ₃	H	3-Cl,4-CH ₃
IIB-52	CF ₃	H	2-F,4-Cl
IIB-53	CF ₃	H	3-F,5-Cl
IIB-54	CF ₃	H	2-F,4-Br
IIB-55	CF ₃	H	3-F,4-Br
IIB-56	CF ₃	H	3-Cl,4-Br
IIB-57	CF ₃	H	2-F,4-I
IIB-58	CF ₃	H	3-F,4-CF ₃

Dans une autre forme de réalisation préférée des mélanges selon l'invention, les bi-phénylamides correspondent à la formule IIC :



- 5 dans laquelle les variables sont telles que définies pour la formule II.

Les formes de réalisation préférées des substituants des composés IIC correspondent à celles des composés IIB, où R¹ signifie de préférence hydrogène, méthyle, acétyle ou 2-méthyl-furann-3-yl-carbonyle, en particulier hydrogène.

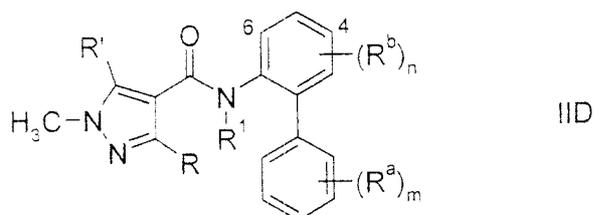
10

On préfère en particulier les composés IIC suivants (R¹ = H ; n=0) :

No	(R ^a) _m
IIC-1	2-F,4-Cl
IIC-2	4-Br
IIC-3	4-CF ₃
IIC-4	3-Cl
IIC-5	4-OCF ₃
IIC-6	4-SCH ₃
IIC-7	4-F
IIC-8	3,4-F ₂
IIC-9	3-F,4-Cl
IIC-10	3-cl,4-F

No	(R ^a) _m
IIC-11	3-F,4-OCF ₃
IIC-12	3-CF ₃ ,4-Cl
IIC-13	3-CF ₃ ,4-CH ₃
IIC-14	3-CF ₃ ,4-OCF ₃
IIC-15	3,4-Cl ₂
IIC-16	3,5-Cl ₂
IIC-17	3-CF ₃ ,4-F
IIC-18	3-CH ₃ ,4-Cl
IIC-19	2,4-Cl ₂
IIC-20	2-CH ₃ ,4-Cl
IIC-21	4-Cl
IIC-22	4-CN
IIC-23	3-F,4-CF ₃
IIC-24	3,5-F ₂
IIC-25	3-CH ₃ ,4-F
IIC-26	3-F,4-CH ₃
IIC-27	3-Cl,4-CH ₃
IIC-28	2-F,4-CH ₃
IIC-29	3,Cl,4-CF ₃

Dans une autre forme de réalisation préférée des mélanges selon l'invention, les bi-phénylamides correspondent à la formule IID :



- 5 dans laquelle les variables sont telles que définies pour la formule II et R¹ correspond à un groupe R.

On préfère les composés IID dans lesquels R représente halogène, en particulier fluor, méthyle ou halogénométhyle, tel que trifluorométhyle.

10

On préfère en outre des composés IID, dans lesquels R¹ signifie de préférence hydrogène ou méthyle, en particulier hydrogène.

- 15 Les formes de réalisation préférées de formule IID pour (R^a)_m et (R^b)_n correspondent à la formule IIB.

On préfère en particulier les composés IID suivants ($R^1 = H$; $n=0$) :

No	R	R'	(R ^a) _m
IID-1	CF ₃	H	4-Cl
IID-2	CF ₃	H	4-F
IID-3	CH ₃	H	4-Cl
IID-4	CH ₃	H	4-F
IID-5	CF ₃	F	4-Cl
IID-6	CF ₃	F	4-F
IID-7	CH ₃	F	4-Cl
IID-8	CH ₃	F	4-F

- 5 Lors de la préparation des mélanges, on utilise de préférence les mélanges des substances actives pures I et II auxquels on peut encore mélanger, en fonction des besoins, d'autres substances actives contre les champignons nuisibles ou d'autres agents nuisibles, tels que les insectes, les araignées ou les nématodes, ou également des substances actives herbicides ou régulant la croissance ou des engrais.
- 10 Comme autres substances actives dans le sens ci-dessus, ce sont en particulier les fongicides choisis dans le groupe suivant qui entrent en ligne de compte :
- les acylalanines, telles que le benalaxyl, le métalaxyl, l'ofurace, l'oxadixyl.
 - les dérivés d'amines, tels que l'aldimorphe, le dodine, le dodémorphe, le fenpropimorphe, la fenpropidine, la guazatine, l'iminoctadine, la spiroxamine, le tridémorphe,
 - 15 • les anilinopyrimidines, telles que le pyriméthanyl, le mépanipyrime ou le cyprodinil,
 - les antibiotiques tels que le cycloheximide, la griséofulvine, la kasugamycine, la natamycine, la polyoxine ou la streptomycine,
 - 20 • les azoles, tels que le bitertanol, le bromoconazol, le cyproconazol, le difenoconazole, le dinitroconazol, l'énilconazol, l'époxiconazol, le fenbuconazol, le fluquiconazol, le flusilazol, le flutriafol, l'hexaconazol, l'imazalil, l'ipconazol, le metconazol, le myclobutanil, le penconazol, le propiconazol, le prochloraz, le prothioconazol, le siméconazol, le tébuconazol, le tétraconazol, le triadimefon, le triadiménol, le triflumizol, le triticonazol,
 - 25 • les dicarboximides, tels que l'iprodion, la myclozoline, le procymidon, la vinclozoline,
 - les dithiocarbamates, tels que le ferbam, le nabam, le maneb, le mancozeb, le métam, le métiram, le propineb, le polycarbamate, le thiram, le ziram, le zineb,

- les composés hétérocycliques, tels que l'anilazine, le bénomyl, le boscalid, le carbendazim, la carboxine, l'oxycarboxine, le cyazofamide, le dazomet, le dithianon, le famoxadon, le fénamidon, le fénarimol, le fuberidazol, le flutolanil, le furametpyr, l'isoprothiolan, le mépronil, le nuarimol, le penthiopyrad, le picobenzamid, le probénazol, le proquinazid, le pyrifénox, le pyroquilon, le quinoxifen, le silthiofam, le thiabendazol, le thifluzamid, le thiophanat-méthyle, le tiadinil, le tricyclazol, la triforine,
- les fongicides du cuivre, tels que la bouillie bordelaise, l'oxychlorure de cuivre, l'hydroxyde de cuivre, l'oxyde de cuivre, le sulfate de cuivre (basique), l'oxychlorure-sulfate de cuivre,
- les dérivés du nitrophényle, tels que le binapacryl, le dinocap, le dinobuton, le nitrophthal-isopropyle,
- les phénylpyrroles tels que le fencpionil ou le fludioxonil,
- le soufre,
- d'autres fongicides, tels que l'acibenzolar-S-méthyl, le benthiavalicarb, le carpropamid, le chlorothalonil, le cyflufénamid, le cymoxanil, la diclomézine, le diclocymet, le diéthofencarb, l'édifenphos, l'éthaboxam, le fenhexamid, le fentin-acétate, le fénoxanil, le férimzone, le fluazinam, le fosétyle, le fosétyl-aluminium, l'iprovalicarb, l'hexachlorobenzène, le mandipropamid, le métrafénon, le pencycuron, le propamocarb, l'acide phosphoreux, le phthalide, le toloclofos-méthyle, le quintozone, le zoxamid,
- les strobilurines telles que l'azoxystrobine, la dimoxystrobine, l'énestroburine, la fluoxastrobine, le crésoxim-méthyle, la métominostrobine, l'orysastrobine, la picoxystrobine, la pyraclostrobine ou le trifloxystrobine,
- les dérivés de l'acide sulfénique, tels que le captafol, le captan, le dichlofluanid, le folpet, le tolylfluanid,
- les amides de l'acide cinnamique et analogues, tels que le dimethomorph, le flumetover ou le flumorph.

30 Dans une forme de réalisation des mélanges selon l'invention, on mélange les composés I et II avec un autre fongicide III ou deux fongicides III et IV.

Les mélanges des composés I et II avec un composant III sont préférés.

On préfère en particulier les mélanges des composés I et d'un composé II.

35

Le composé I et le composé II sont usuellement utilisés dans un rapport pondéral de 100 : 1 à 1 : 100, de préférence de 20 : 1 à 1 : 20, en particulier de 10 : 1 à 1 : 10.

Les composants III et le cas échéant IV sont, si souhaité, mélangés dans un rapport de 20 :1 à 1 :20 au composé I.

5 Les quantités appliquées des mélanges selon l'invention se situent, en fonction du type de composé et de l'effet souhaité, à 5 g/ha jusqu'à 1 000 g/ha, de préférence à 50 jusqu'à 900 g/ha, en particulier à 50 jusqu'à 750 g/ha.

10 Les quantités appliquées pour le composé I se situent de manière correspondante généralement à 1 jusqu'à 1 000 g/ha, de préférence à 10 jusqu'à 900 g/ha, en particulier à 20 jusqu'à 750 g/ha.

15 Les quantités appliquées pour le composé II se situent de manière correspondante à 1 jusqu'à 1 000 g/ha, de préférence à 10 jusqu'à 900 g/ha, en particulier à 40 jusqu'à 500 g/ha.

Lors du traitement des semences, on utilise généralement des quantités appliquées de mélange de 1 à 1000 g/100 kg de semences, de préférence de 1 à 750 g/100 kg, en particulier de 5 à 500 g/100 kg.

20 Le procédé pour lutter contre les champignons nuisibles pathogènes est réalisé par une application, séparée ou ensemble, du composé I et du composé II ou des mélanges du composé I et du composé II par aspersion ou saupoudrage des graines, des plantes ou du sol, avant ou après l'ensemencement ou avant ou après l'apparition des pousses.

25 Les mélanges selon l'invention ou les composés I et II peuvent être transformés en formulations usuelles, par exemple des solutions, des émulsions, des suspensions, des substances pulvérulentes, des poudres, des pâtes et des granulats. La forme d'utilisation s'oriente en fonction de chaque utilisation ; elle doit dans tous les cas garantir
30 une répartition fine et régulière du composé selon l'invention.

Les formulations sont préparées de manière connue, par exemple en allongeant la substance active avec des solvants et/ou des supports, si souhaité avec utilisation d'émulsifiants et de dispersants. Les solvants/adjuvants qui entrent essentiellement en
35 ligne de compte à cette fin sont :

40 - l'eau, les solvants aromatiques (par exemple les produits Solvesso, le xylène), les paraffines (par exemple les fractions du pétrole), les alcools (par exemple le méthanol, le butanol, le pentanol, l'alcool benzylique), les cétones (par exemple la cyclohexanone, la gamma-butyrolactone), les pyrrolidones (NMP, NOP), les acétates (diacétate de glycol), les glycols, les amides d'acides gras diméthylés, les acides

gras et les esters d'acides gras. Fondamentalement, on peut également utiliser des mélanges de solvants,

- des supports, tels que les farines minérales naturelles (par exemple les kaolins, les terres de blanchiment, le talc, la craie) et les farines minérales synthétiques (par exemple les silices hautement dispersées, les silicates) ; les émulsifiants, tels que les émulsifiants non ionogènes et anioniques (par exemple le polyoxyéthylène-alcool gras-éther, les alkylsulfonates et les arylsulfonates) et les dispersants, tels que les lessives de ligninesulfite et la méthylcellulose.

10 Les substances tensioactives qui entrent en ligne de compte sont les sels alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium de l'acide ligninesulfonique, de l'acide naphthalènesulfonique, de l'acide phénolsulfonique, de l'acide dibutyl-naphthalènesulfonique, les alkyl-arylsulfonates, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les sulfates d'alcools gras, les acides gras et les glycoléthers d'alcools gras sulfatés, en outre les produits de condensation du naphthalène sulfoné et de dérivés du naphthalène avec du formaldéhyde, les produits de condensation du naphthalène ou de l'acide naphthalènesulfonique avec du phénol et du formaldéhyde, les polyoxyéthylèneoctylphénoléthers, l'isooctylphénol éthoxylé, l'octylphénol, le nonylphénol, les alkylphénolpolyglycoléther, le tributylphényl-polyglycoléther, le tristérylphényl-polyglycoléther, les alcools d'alkyl-arylpolyéther, les produits de condensation d'alcool et d'alcool gras et d'oxyde d'éthylène, l'huile de ricin éthoxylée, le polyoxyéthylènealkyléther, le polyoxypropylène éthoxylé, le polyglycolétheracétal de l'alcool laurylique, les esters de sorbitol, les lessives de ligninesulfite de et la méthylcellulose.

25 Pour la préparation de solutions, d'émulsions, de pâtes ou de dispersions huileuses pouvant être pulvérisées directement, on peut utiliser des fractions d'huile minérale présentant un point d'ébullition moyen à élevé, telles que le kérosène ou le diesel, en outre les huiles de goudron de houille ainsi que les huiles d'origine végétale ou animale, les hydrocarbures aliphatiques, cycliques et aromatiques, par exemple le toluène, le xylène, la paraffine, le tétrahydronaphtalène, les naphthalènes alkylés ou leurs dérivés, le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le cyclohexanol, la cyclohexanone, l'isophorone, les solvants fortement polaires, par exemple le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou l'eau.

35 Les agents pulvérulents, d'épandage et de saupoudrage peuvent être préparés par mélange ou broyage commun des substances actives avec un support solide.

Les granulats, par exemple les granulats d'enrobage, d'imprégnation et homogènes peuvent être préparés en fixant les substances actives sur des supports solides. Les supports solides sont par exemple les terres minérales, telles que les gels siliciques,

40

les silicates, le talc, le kaolin, l'attaclay, le calcaire, la chaux, la craie, le bolus, le loess, l'argile, la dolomite, les terres de diatomées, le sulfate de calcium et de magnésium, l'oxyde de magnésium, les matériaux synthétiques broyés, les engrais, tels que par exemple le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, l'urée et les produits végétaux, tels que la farine de céréales, la farine d'écorces d'arbre, de bois et de coquilles de noix, la poudre de cellulose et d'autres supports solides.

Les formulations contiennent en général entre 0,01 et 95% en poids, de préférence entre 0,1 et 90% en poids de substances actives. Les substances actives sont utilisées en une pureté de 90% à 100%, de préférence de 95% à 100% (selon le spectre RMN).

Des exemples de formulations sont : 1. Produits destinés à être dilués dans l'eau

- A) Des concentrats solubles dans l'eau (SL)
15 10 parties en poids des substances actives sont dissoutes dans l'eau ou dans un solvant soluble dans l'eau. En variante, on ajoute des mouillants ou d'autres adjuvants. Lors de la dilution dans l'eau, la substance active se dissout.
- B) Concentrats dispersibles (DC)
20 20 parties en poids des substances actives sont dissoutes dans de la cyclohexanone avec addition d'un dispersant, par exemple de la polyvinylpyrrolidone. Lors de la dilution dans l'eau, on obtient une dispersion.
- C) Concentrats émulsionnables (EC)
25 15 parties en poids des substances actives sont dissoutes dans du xylène avec addition de dodécylbenzènesulfonate de calcium et d'éthoxylate d'huile de ricin (à chaque fois 5%). Lors de la dilution dans l'eau, on obtient une émulsion.
- D) Emulsions (HE, EH)
30 40 parties en poids des substances actives sont dissoutes dans du xylène avec addition de dodécylbenzènesulfonate de calcium et d'éthoxylate d'huile de ricin (à chaque fois 5%). Ce mélange est introduit dans l'eau au moyen d'une machine d'émulsion (Ultraturax) et transformé en une émulsion homogène. Lors de la dilution dans l'eau, on obtient une émulsion.
- 35 E) Suspensions (SC, OD)
20 parties en poids des substances actives sont broyées avec addition de dispersants et de mouillants et d'eau ou d'un solvant organique dans un broyeur à billes avec un agitateur en une suspension de substances actives fines. Lors de la dilution dans l'eau,
40 on obtient une suspension stable de la substance active.

- F) Granulats dispersibles et solubles dans l'eau (WG, SG)
50 parties en poids des substances actives sont broyées finement avec utilisation de dispersants et de mouillants et préparées sous forme de granulats dispersibles ou solubles dans l'eau au moyen d'appareils techniques (par exemple par extrusion, dans une tour de séchage, en lit fluidisé). Lors de la dilution dans l'eau, on obtient une dispersion ou une solution stable de la substance active.
- G) Poudres dispersibles et solubles dans l'eau (WP, SP)
75 parties en poids des substances actives sont broyées avec addition de dispersants et de mouillants ainsi que de gel silicique dans un broyeur à rotor et stator. Lors de la dilution dans l'eau, on obtient une dispersion ou une solution stable de la substance active.
2. Produits pour l'application directe
- H) Poudres (DP)
5 parties en poids des substances actives sont broyées finement et mélangées intimement avec 95% de kaolin finement divisé. On obtient ainsi une poudre.
- I) Granulats (GR, FG, GG, MG)
0,5 partie en poids des substances actives est finement broyée et fixée avec 95,5% de supports. Des procédés usuels sont l'extrusion, le séchage par pulvérisation ou le lit fluidisé. On obtient ainsi un granulat pour l'application directe.
- J) Solutions ULV (UL)
10 parties en poids des substances actives sont dissoutes dans un solvant organique, par exemple du xylène. On obtient ainsi un produit pour l'application directe.
- Les substances actives peuvent être utilisées telles quelles, sous forme de leurs formulations ou de leurs formes d'utilisation préparées à partir de celles-ci, par exemple sous forme de solutions pouvant être pulvérisées directement, de poudres, de suspensions ou de dispersions, d'émulsions, de dispersions huileuses, de pâtes, de substances de saupoudrage, de produits d'épandage, de granulats par pulvérisation, nébulisation, saupoudrage, épandage ou coulage. Les formes d'utilisation s'orientent totalement en fonction des utilisations ; elles doivent dans tous les cas garantir une répartition la plus fine possible des substances actives selon l'invention.
- Les formes d'utilisation aqueuses peuvent être préparées à partir des concentrats d'émulsions, des pâtes ou des poudres mouillables (poudre à pulvériser, dispersions

huileuses) par addition d'eau. Pour la préparation d'émulsions, de pâtes ou de dispersions huileuses, les substances peuvent être homogénéisées dans l'eau telles qu'elles ou sous forme dissoute dans une huile ou un solvant, au moyen de mouillants, d'adhésifs, de dispersants ou d'émulsifiants. On peut toutefois également préparer des

5 concentrats constitués par la substance active, des mouillants, des adhésifs, des dispersants ou des émulsifiants et éventuellement des solvants et de l'huile, qui conviennent pour une dilution avec l'eau.

Les concentrations en substances actives dans les préparations prêtes à l'emploi peuvent être variées dans de larges plages. Généralement, elles sont situées entre 0,0001

10 et 10%, de préférence entre 0,01 et 1%.

Les substances actives peuvent également être utilisées, avec un bon résultat, dans des procédés à volume très bas (Ultra-Low-Volume - ULV), où il est possible d'appliquer des formulations contenant plus de 95% en poids de substance active ou même

15 la substance active sans additif.

Aux substances actives, on peut ajouter des huiles de divers types, des mouillants, des adjuvants, des herbicides, des fongicides, d'autres agents de lutte contre les agents nuisibles, des bactéricides, le cas échéant aussi juste avant l'utilisation (mélange dans

20 le réservoir). Ces agents sont usuellement ajoutés aux agents selon l'invention dans un rapport pondéral de 1 : 10 à 10 : 1.

Les composés I et II ou les mélanges ou les formulations correspondantes sont utilisés en ce qu'on traite les champignons nuisibles, les plantes, semences, sols, surfaces, matériaux ou espaces qui doivent être maintenus exempts de ces champignons, avec

25 une quantité active en tant que 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'attaque par les champignons nuisibles.

30 L'effet fongicide du composé et des mélanges peut être montré par les essais suivants :

Les substances actives sont préparées séparément sous forme d'une solution mère avec

35 25 mg de substance active, qui est complétée avec un mélange d'acétone et/ou de DMSO et d'émulsifiant Uniperol® EL (mouillant à effet émulsifiant et dispersant à base d'alkylphénols éthoxylés) dans un rapport volumique solvant-émulsifiant de 99 à 1 jusqu'à 10 ml. Ensuite, on complète avec de l'eau ad 100 ml. Les substances actives ou les mélanges sont dilués ou mélangés en fonction des concentrations indiquées avec de

40 l'eau.

Exemple d'utilisation - Efficacité contre la rayure réticulée de l'orge provoquée par *Pyrenophora teres* à 1 jour d'utilisation protectrice

5 Des feuilles de germes d'orge cultivés en pots de l'espèce "Hanna" sont aspergées avec une suspension aqueuse présentant la concentration en substance active indiquée ci-dessous, jusqu'à ce que les feuilles soient humidifiées par des gouttes. 24 heures après le séchage de la charge pulvérisée, les plantes d'essai sont inoculées avec une suspension aqueuse de spores de *Pyrenophora [syn. Drechslera] teres*, l'agent pathogène de la
10 rayure réticulée. Ensuite, les plantes d'essai sont placées en serre à des températures entre 20 et 24°C et à une humidité relative de 95 à 100%. Après 6 jours, on détermine l'étendue du développement de la maladie, visuellement en % d'attaque de la surface totale des feuilles.

15 Les valeurs déterminées visuellement pour le pourcentage de surface de feuilles attaquées sont transformées par calcul en degré d'efficacité en % par rapport aux contrôles non traités :

Le degré d'efficacité (W) est calculé comme suit par la formule d'Abbot :

20

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

α correspond à l'attaque par les champignons des plantes traitées en % et
25 β correspond à l'attaque par les champignons des plantes non traitées (de contrôle) en %.

Dans le cas d'un degré d'efficacité de 0, l'attaque des plantes traitées correspond à celle des plantes de contrôle non traitées ; dans le cas d'un degré d'efficacité de 100, les plantes traitées ne présentent pas d'attaque.

30

Les degrés d'efficacité prévus pour les combinaisons de substances actives sont déterminés selon la formule de Colby (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) et comparés aux degrés d'efficacité observés.

35

Formule de Colby :

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

E degré d'efficacité prévu, exprimé en % du contrôle non traité, lors de l'utilisation du
40 mélange des substances actives A et B aux concentrations a et b

x degré d'efficacité, exprimé en % du contrôle non traité, lors de l'utilisation de la substance active A à la concentration a

y degré d'efficacité, exprimé en % du contrôle non traité, lors de l'utilisation de la substance active B à la concentration b

5

Tableau A - Substances actives individuelles

Exemple	Rapport substance active / mélange	Concentration en substances actives dans le mélange pulvérisé (ppm)	Degré d'efficacité en % du contrôle non traité
1	Contrôle (non traité)	-	(attaque de 88%)
2	I	5	72
3	IIB-35	20	55
		5	0
4	IIB-37	1,25	0
		20	20
5	IIB-41	5	0
		1,25	0

Tableau B - Mélanges selon l'invention

Exemple	Mélange de substances actives Concentration Rapport de mélange	Degré d'efficacité observé	Degré d'efficacité calculé*)
6	I + IIB-35 5 + 1,25 ppm 4 : 1	92	72
7	I + IIB-35 5 + 5 ppm 1 : 1	94	72
8	I + IIB-35 5 + 20 ppm 1 : 4	100	87
9	I + IIB-37 5 + 1,25 ppm 4 : 1	92	72
10	I + IIB-37	92	72

Exem- ple	Mélange de substances actives Concentration Rapport de mélange	Degré d'efficacité observé	Degré d'efficacité calculé*)
	5 + 5 ppm 1 : 1		
11	I + IIB-37 5 + 20 ppm 1 : 4	97	77
12	I + IIB-41 5 + 1.25 ppm 4 : 1	92	72
13	I + IIB-41 5 + 5 ppm 1 : 1	97	72
14	I + IIB-41 5 + 20 ppm 1 : 4	100	77

*) degré d'efficacité calculé selon la formule de Colby

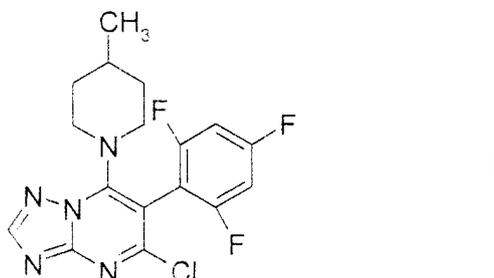
Les résultats des essais montrent que les mélanges selon l'invention sont nettement plus actifs que calculé au préalable par la formule de Colby grâce à un synergisme

5 important.

Revendications

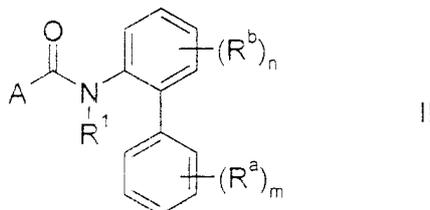
1. Mélanges fongicides pour lutter contre des champignons nuisibles, contenant

5 1) le dérivé de triazolopyrimidine de formule I.



et

2) au moins un biphénylamide de formule II,



10

dans laquelle les variables ont la signification suivante :

A oxathiine-hétéroaryle ou hétéroaryle à 5 chaînons, contenant un à quatre atomes d'azote ou un à trois atomes d'azote et/ou un atome de soufre ou d'oxygène,

15

où A peut être substitué par un ou deux substituants R identiques ou différents ;

R halogène, cyano, C₁-C₄-Alkyle, C₁-C₂-halogénoalkyle, C₁-C₄-alcoxy, C₁-C₄-alkylthio ;

20

R¹ hydrogène, C₁-C₄-Alkyle, C₁-C₄-alkylcarbonyle ou un groupe A lié via un groupe carbonyle ;

R^a, R^b indépendamment l'un de l'autre halogène, cyano, C₁-C₄-alkyle, C₁-C₄-halogénoalkyle, C₁-C₆-alcoxycarbonyle, C₁-C₄-alcoxy, C₁-C₄-halogénoalcoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylcarbonyle, formyle, C₁-C₄-alkylène ou C₂-C₂-alcénylène, qui relie deux atomes de carbone adjacents ;

25

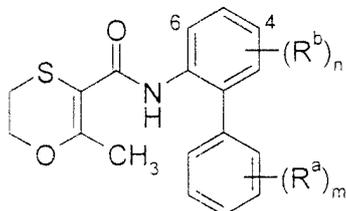
m 0, 1, 2, 3, 4 ou 5, où R^a peut être identique ou différent lorsque n est supérieur à 1

n 0, 1 ou 2 ; où R^b peut être identique ou différent lorsque n vaut 2 ;

21

en une quantité synergiquement active.

2. Mélanges fongicides selon la revendication 1, contenant un composé de formule IIA

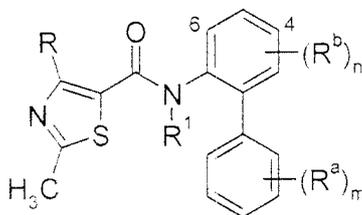


IIA

5

dans laquelle $(R^a)_m$ et $(R^b)_n$ ont la signification selon la revendication 1.

3. Mélanges fongicides selon la revendication 1, contenant un composé de formule IIB

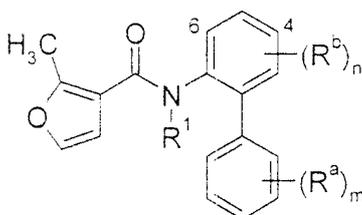


IIB

10

dans laquelle les variables ont la signification selon la revendication 1.

4. Mélanges fongicides selon la revendication 1, contenant un composé de formule IIC

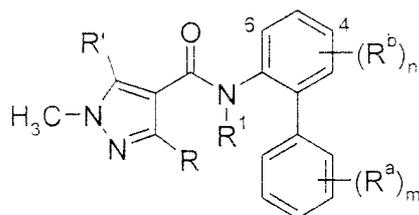


IIC

15

dans laquelle les variables ont la signification selon la revendication 1.

5. Mélanges fongicides selon la revendication 1, contenant un composé de formule IID



IID

20

dans laquelle les variables ont la signification selon la revendication 1 et R' correspond à un groupe R.

- 5 6. Mélanges fongicides selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant le composé de formule I et le biphénylamide dans un rapport pondéral de 100:1 à 1:100.
- 10 7. Agent contenant un support liquide ou solide et un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 15 8. Procédé pour lutter contre des champignons nuisibles phytopathogènes, caractérisé en ce qu'on traite les champignons, leur espace de vie ou les plantes, le sol ou les semences à protéger contre une attaque par les champignons avec une quantité active du composé I et du composé II selon la revendication 1.
- 20 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on applique les composés I et II selon la revendication 1 simultanément, et ce ensemble ou séparément, ou consécutivement.
- 25 10. Procédé selon les revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on applique les composés I et II selon la revendication 1 ou les mélanges selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 en une quantité de 5 g/ha à 1 000 g/ha.
- 30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on applique les composés I et II selon la revendication 1 ou le mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 en une quantité de 1 à 1 000 g/100 kg de semences.
12. Semences, contenant le mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 en une quantité de 1 à 1 000 g/100 kg.
13. Utilisation des composés I et II selon la revendication 1 pour la préparation d'un agent approprié pour lutter contre des champignons nuisibles.



VINGT DEUXIÈME ET DERNIER FEUILLET
 DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
 PARAT. LE