



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28655 B1** (51) Cl. internationale : **A01N 43/90**
(43) Date de publication : **01.06.2007**

-
- (21) N° Dépôt : **29519**
(22) Date de Dépôt : **07.12.2006**
(30) Données de Priorité : **13.05.2004 DE 102004024194.5**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2005/005073 11.05.2005**
(71) Demandeur(s) : **BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE)**
(72) Inventeur(s) : **TORMO I BLASCO, JORDI ; GROTE, THOMAS ; SCHERER, MARIA ; STIERL, REINHARD ; STRATHMANN, SIEGFRIED ; SCHÖFL, ULRICH ; RADEMACHER, WILHELM**
(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

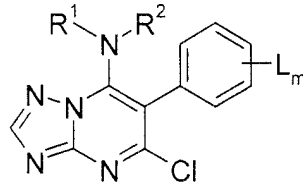
-
- (54) Titre : **MELANGES FONGICIDES**
(57) Abrégé : Mélange fongicide Mélanges fongicides contenant en tant que composants actifs 1) un dérivé de triazolopyrimidine de formule I, dans laquelle les variables ont les significations suivantes : R1 est un groupe alkyle, halogénalkyle ou alcényle; R2 est un atome d'hydrogène ou l'un des groupes donnés pour R1 ; R1 et R2 peuvent aussi former ensemble une chaîne alkylène droite ou ramifiée ; L désigne le fluor, le chlore ou le brome ; m vaut 2 ou 3 ; et 2) un ou plusieurs inhibiteurs de la biosynthèse des gibbérélines (II) et/ou du transport des auxines (III) ; en une quantité à effet synergique, des procédés pour lutter contre les champignons pathogènes avec des mélanges de composés de formule I et des inhibiteurs II et/ou III par utilisation des mélanges selon l'invention, et l'utilisation des composés I avec des inhibiteurs II et/ou III pour préparer des mélanges de ce type, ainsi que des produits contenant ces mélanges.

Mélange fongicide

Abrégé descriptif

5 Mélanges fongicides contenant en tant que composants actifs

- 1) un dérivé de triazolopyrimidine de formule I,



dans laquelle les variables ont les significations suivantes :

- 10 R^1 est un groupe alkyle, halogénalkyle ou alcényle;
 R^2 est un atome d'hydrogène ou l'un des groupes donnés pour R^1 ;
 R^1 et R^2 peuvent aussi former ensemble une chaîne alkylène droite ou ramifiée ;
 L désigne le fluor, le chlore ou le brome ;
 15 m vaut 2 ou 3 ;

et

- 2) un ou plusieurs inhibiteurs de la biosynthèse des gibbérellines (II) et/ou du transport des auxines (III) ;
 20

en une quantité à effet synergique, des procédés pour lutter contre les champignons pathogènes avec des mélanges de composés de formule I et des inhibiteurs II et/ou III par utilisation des mélanges selon l'invention, et l'utilisation des composés I avec des
 25 inhibiteurs II et/ou III pour préparer des mélanges de ce type, ainsi que des produits contenant ces mélanges.

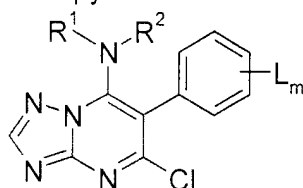
VINGT DEUXIÈME ET DERNIÈRE FEUILLE
 PARAT LE .

Mélanges fongicides

Missing item

- 5 La présente invention concerne des mélanges fongicides, contenant en tant que composants actifs

- 1) un dérivé de triazolopyrimidine de formule I,



- 10 dans laquelle les variables ont les significations suivantes :

R¹ est un groupe alkyle en C₁-C₆, halogénalkyle en C₁-C₆ ou alcényle en C₃-C₆ ;

R² est un atome d'hydrogène ou l'un des groupes donnés pour R¹ ;

- 15 R¹ et R² peuvent aussi former ensemble une chaîne alkylène en C₃-C₈ droite ou ramifiée ;

L désigne le fluor, le chlore ou le brome ;

m vaut 2 ou 3 ;

et

20

- 2) un ou plusieurs inhibiteurs de la biosynthèse des gibbérellines (II) et/ou du transport des auxines (III);

en une quantité à effet synergique.

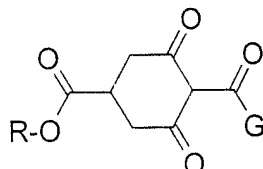
25

- La présente invention concerne par ailleurs un procédé pour la maîtrise de champignons pathogènes à l'aide de mélanges de composés de formule I et d'inhibiteurs II et/ou III, par utilisation des mélanges selon l'invention, et l'utilisation des composés I avec des inhibiteurs II et/ou III pour préparer des mélanges de ce type,
- 30 ainsi que des produits contenant ces mélanges.

Les composés de formule I, leur préparation et leur activité contre les champignons pathogènes, sont connus d'après la littérature (EP-A 550 113 ; WO 98/46607 ; WO 98/46608).

Les inhibiteurs II et/ou III sont connus d'une manière générale en tant que régulateurs de croissance en agriculture. Ils concernent en particulier les matières actives appartenant aux groupes suivants :

- 5 - Les acylcyclohexanediones de formule IIa



IIa

dans laquelle

- 10 R est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ (alkyle en C₁-C₈)-thioalkyle, ou phényle non substitué ou substitué par un à trois groupes R^a, et

R^a est un groupe halogéno, nitro, cyano, amino, alkyle en C₁-C₈, halogénalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₈ ou halogénalcoxy en C₁-C₄,

- 15 G est un groupe alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₃-C₆-Cycloalkyl, benzyle non substitué ou substitué sur le noyau par un à trois groupes R^a, phénéthyle, phénoxy méthyle, 2-thiénylméthyle, (alcoxy en C₁-C₈)méthyle ou (alkyle en C₁-C₈)thiométhyle,

et leurs sels acceptables d'un point de vue agricole ;

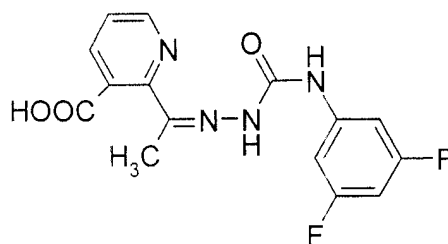
- 20 - les triazolyles (IIb), en tant qu'inhibiteurs des monooxygénases cytochrome P-450-dépendantes, qui en tant qu'effet principal bloquent le métabolisme des gibbérélines, tels que le paclobutrazole (IIb.1) ou les uniconazoles (IIb.2) ;

- 25 - les composés de l'ammonium quaternaire (IIc), qui inhibent les réactions prématurées lors de la biosynthèse des gibbérélines, en particulier le chlorméquat-chlorure (IIc.1), le mépiquat-chlorure (IIc.2) et le mépiquat-pentaborate (IIc.3) ;

et aussi

- 30 - les inhibiteurs du transport des auxines (III), en particulier l'acide 2-{1-[4-(3,5-difluorophényl)semicarbazono]éthyl}nicotinique, dénomination commune diflufenzopyr (III.1).

3



III.1

Dans l'agriculture moderne, l'efficacité des fongicides est toujours et encore restreinte en raison des problèmes suivants :

- 5 • action insuffisante à l'encontre de certaines espèces de microorganismes pathogènes, qui généralement réagissent d'une manière moins sensible à certaines matières actives ;
- effet peu satisfaisant à l'encontre de certaines races de microorganismes pathogènes qui ont développé une tolérance ou une résistance à l'encontre de
- 10 certaines matières actives fongicides ;
- un effet insuffisant à l'encontre d'une infestation par des champignons pathogènes, en raison d'une pénétration trop faible du brouillard de
- pulvérisation du fongicide dans la population végétale.

- 15 Le développement de tolérances ou de résistances de champignons pathogènes à l'encontre de fongicides est alors dans de nombreux cas le résultat d'une application incomplète du fongicide : c'est en particulier dans les populations végétales denses, ou en présence de couronnes denses d'arbres fruitiers, qu'un traitement par pulvérisation ou par nébulisation ne peut atteindre que partiellement, voire pas du tout, les zones
- 20 intérieures des populations ou des plantes individuelles. En conséquence, il se crée des zones sans protection vis-à-vis d'une infestation fongique, ou ne présentant qu'une protection partielle. Dans ce dernier cas, on est confronté au risque qu'il se forme des races de champignons pathogènes qui vont ensuite largement se propager, et qui
- 25 présentent une tolérance ou une résistance à l'encontre des fongicides utilisés, et de ce fait réduisent massivement l'utilité de ces produits.

- L'invention vise donc à trouver des combinaisons de matières actives qui présentent un effet amélioré à l'encontre de champignons pathogènes, et qui diminuent la probabilité du développement d'une résistance ou d'une tolérance à l'encontre des
- 30 matières actives fongicides.

D'une manière surprenante, on a maintenant constaté que, lors de l'utilisation

simultanée de composés fongicides de formule I et de régulateurs de croissance ayant les formules II et III, il est possible de mieux éviter les dommages aux végétaux, provoqués par des microorganismes pathogènes, dans un grand nombre de plantes de cultures agricoles et horticoles, que sous l'effet d'un traitement fongicide unique par des composés de formule I. On a par ailleurs constaté que, pour une utilisation
5 simultanée, commune ou distincte, du composé I et des inhibiteurs II/III, ou quand on utilise le composé I et les inhibiteurs II/III successivement, on peut mieux maîtriser les champignons pathogènes qu'avec les composés individuels (mélanges synergiques). Il en résulte immédiatement une augmentation des rendements, pour une qualité accrue
10 de la récolte.

Les inhibiteurs II et III mentionnés ci-dessus, leur préparation et leur activité, sont connus en soi dans l'état actuel de la technique.

La prohexadione est habituellement utilisée sous forme d'un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier sous forme de son sel de sodium : prohexadione-Ca
15 (IIa.1) : EP-A 123 001 ;

le trinexapac est habituellement utilisé sous forme d'un ester ou d'un sel, en particulier de son ester éthylique : trinexapac-éthyl (IIa.2) : EP-A 126 713 ;

le paclobutrazole (IIb.1) : Proc. Br. Crop Prot. Conf. – Weeds, 1982, Vol. 1, p. 3 ;

20 l'uniconazole (IIb.2) : Plant Cell Physiol., 1984, Vol. 25, p. 611 ;

le chlorméquat est habituellement utilisé sous forme d'un sel tel que le chlorure : chlorméquat-chlorure (IIc.1) : US 3 156 554 ; DE 11 99 048 ;

le mépiquat est habituellement utilisé sous forme d'un sel, tel que le chlorure : mépiquat-chlorure (IIc.2), ou le pentaborate : mépiquat-pentaborate (IIc.3) : US 3 905
25 798 ; DE 22 07 575.

le difluofenzopyr (III.1) est habituellement aussi utilisé sous forme d'un sel, notamment de son sel de sodium : Proc. Br. Crop Prot. Conf. – Weeds, 1999, Vol. 1, p. 35.

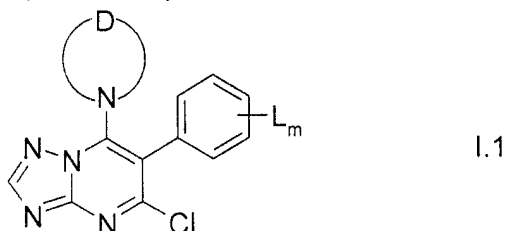
En tant que régulateurs de croissance, conviennent en particulier les
30 acylcyclohexanediones de formule IIa, telles que la prohexadione-Ca (IIa.1) ou le trinexapac-éthyl (IIa.2), car, outre leur effet morphorégulateur, ils peuvent aussi assurer une protection des plantes de culture à l'encontre d'agents stressants biotiques et abiotiques [cf. : EP-A 123 001, page 27, lignes 20 et 21 (pour la prohexadione et les substances apparentées), ou pour le trinexapac-éthyl et les composés apparentés
35 dans EP-A 126 713]. D'après Bazzi et al. (European Journal of Horticultural Science 68 ; p. 108-114 ; p. 115-122), on connaît l'induction d'une résistance sous l'effet des composés mentionnés à l'encontre de certains microorganismes pathogènes.

L'utilisation de diflufenzopyr de formule III.1 non seulement optimise l'efficacité des fongicides, mais encore conduit à une augmentation du rendement des plantes utiles (WO 01/43544).

5

On connaît d'une manière générale des mélanges fongicides de 5-chloro-triazolo-pyrimidines et de matières actives fongicides, d'après EP-A 988 790 et US 6 268 371.

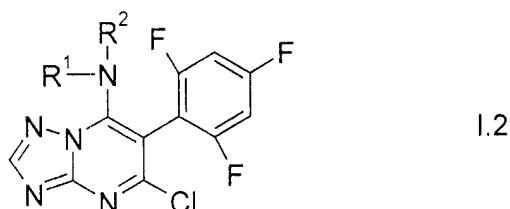
Pour les mélanges selon l'invention, entrent en ligne de compte en particulier les
10 composés de formule I dans lesquels R¹ et R² forment ensemble une chaîne alkylène droite ou ramifiée en C₃-C₈. Ces composés ont la formule I.1,



dans laquelle D est une chaîne alkylène droite ou ramifiée en C₃-C₈, en particulier une chaîne alkylène ramifiée en C₅, telle que le 3-méthyl-pentylène.

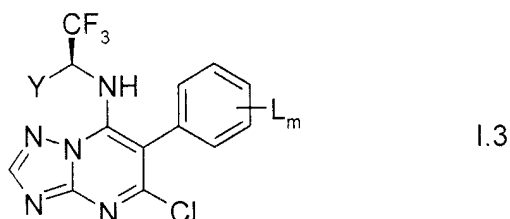
15

On préfère tout aussi bien les composés de formule I dans lesquels le groupe 6-phényle substitué représente un noyau 2,4,6-trifluorophényle. Ces composés ont la formule I.2



20 dans laquelle R¹ et R² ont les significations selon la formule I.

En outre, la configuration suivante des composés de formule I représente un objet préféré :



25 Dans la formule I.3, Y est un atome d'hydrogène ou le groupe méthyle.

On préfère en particulier les composés suivants de formule I :

N°	R ¹	R ²	L _m
I-1	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		2,4,6-F ₃
I-2	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		2-F,6-Cl
I-3	(S) CH(CH ₃)CF ₃	H	2,4,6-F ₃

Pour une utilisation dans les mélanges selon l'invention, le composé I-1, 5-chloro-7-(4-méthyl-pipéridine-1-yl)-6-(2,4,6-trifluoro-phényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, est particulièrement préféré.

Les mélanges du composé I et des inhibiteurs II et/ou III, ou l'utilisation simultanée, commune ou distincte, du composé I et des inhibiteurs II et/ou III, se caractérisent par une excellente activité à l'encontre d'un large champ de champignons phytopathogènes, en particulier de la classe des *Ascomycètes*, des *Deutéromycètes*, des *Oomycètes* et des *Basidiomycètes*. Ils peuvent être utilisés pour la protection des végétaux en tant que fongicides foliaires, désinfectants et dans le sol.

Ils présentent une importance particulière pour la lutte contre un grand nombre de champignons sur différentes plantes de culture telles que la banane, le coton, les plantes maraîchères (p.ex. le concombre, le haricot et les cucurbitacées), l'orge, les graminées, l'avoine, le café, la pomme de terre, le maïs, les plantes fruitières, le riz, le seigle, le soja, la tomate, la vigne, le blé, les plantes ornementales, la canne à sucre, et un grand nombre de semences.

Ils conviennent en particulier à la lutte contre les champignons phytopathogènes suivants : *Blumeria graminis* (mildiou) sur les céréales, *Erysiphe cichoracearum* et *Sphaerotheca fuliginea* sur les cucurbitacées, *Podosphaera leucotricha* sur la pomme, *Uncinula necator* sur la vigne, les espèces de *Puccinia* sur les céréales, les espèces de *Rhizoctonia* sur le coton, le riz et le gazon, les espèces d'*Ustilago* sur les céréales et la canne à sucre, *Venturia inaequalis* sur le pommier, les espèces de *Bipolaris* et *Drechslera* sur les céréales, le riz et le gazon, les espèces de *Septoria* sur le blé, *Botrytis cinerea* sur la fraise, les légumes, les plantes ornementales et la vigne, les espèces de *Mycosphaerella* sur la banane, l'arachide et les céréales, *Pseudocercospora herpotrichoides* sur le blé et l'orge, *Pyricularia oryzae* sur le riz, les espèces de , *Phakopsora* sur le soja, *Phytophthora infestans* sur la pomme de terre et la tomate, les espèces de *Pseudoperonospora* sur les cucurbitacées et le houblon,

Plasmopara viticola sur la vigne, les espèces d'*Alternaria* sur les légumes et les fruits, ainsi que les espèces de *Fusarium* et de *Verticillium*.

Ils conviennent d'une manière particulièrement avantageuse au traitement des plantes
5 ligneuses (en particulier les espèces fruitières et la vigne), ainsi que des plantules (légumes et fraises des familles des *Solanacées* et des *Rosacées*), et des plantes ornementales.

Le composé I et les inhibiteurs II et/ou III peuvent être appliqués simultanément,
10 ensemble ou séparément, ou successivement, auquel cas, dans le cadre d'une application séparée, on procède d'abord à l'application des inhibiteurs II et/ou III.

De préférence, lors de la préparation des mélanges, on utilise les matières actives
15 pures I et II et/ou III, auxquelles, selon les besoins, on pourra ajouter par mélange d'autres matières actives contre les champignons pathogènes ou d'autres ravageurs tels que les insectes, les arachnides ou les nématodes, ou aussi des matières actives herbicides ou régulatrices de croissance, ou des engrais.

En tant qu'autres matières actives au sens ci-dessus, entrent en ligne de compte en
20 particulier les fongicides choisis dans le groupe suivant :

- Les acylalanines, telles que le bénomyl, le métalaxyl, l'ofurace, l'oxadixyl,
- Les dérivés aminés tels que l'aldimorph, le dodine, le dodémorph, le fenpropimorph, la fenpropidine, la guazatine, l'iminoctadine, la spiroxamine, le
25 tridémorph,
- Les anilinoypyrimidines, telles que le pyriméthanol, le mépanipyrin ou le cyprodinil,
- Les antibiotiques tels que le cycloheximide, la griséofulvine, la kasugamycine, la natamycine, la polyoxine ou la streptomycine,
- Les azoles, tels que le bitertanol, le bromoconazole, le cyproconazole, le
30 difénoconazole, le dinitroconazole, l'enilconazole, l'époxiconazole, le fenbuconazole, le fluquiconazole, le flusilazole, le flutriafol, l'hexaconazole, l'imazalil, l'ipconazole, le metconazole, le myclobutanil, le penconazole, le propiconazole, le prochloraz, le prothioconazole, le siméconazole, le tébuconazole, le tétraconazole, le triadimefon, le triadimérol, le triflumizole, le triticonazole,
- 35 • Les dicarboximides tels que l'iprodion, la myclozoline, le procymidon, la vinclozoline,
- Les dithiocarbamates tels que le ferbame, le nabame, le manèbe, le mancozèbe, le

métame, le métirame, le propinèbe, le polycarbamate, le thirame, le zirame, le zinèbe,

- Les composés hétérocycliques tels que l'anilazine, le bénomyle, le boscalide, le carbendazim, la carboxine, l'oxycarboxine, le cyazofamide, le dazomet, le dithianon, le famoxadon, le fénamidon, le fénarimol, le fubéridazole, le flutolanil, le furamétpyr, l'isoprothiolan, le mépronil, le nuarimol, le penthiopyrad, le picobenzamide, le probénazole, le proquinazide, le pyrifénox, le pyroquilon, le quinoxylène, le silthiofam, le thiabendazole, le thifluzamide, le thiophanate-méthyl, le tiadinil, le tricyclazole, la triforine,
- Les fongicides à base de cuivre tels que la bouillie bordelaise, l'acétate de cuivre, l'oxychlorure de cuivre, le sulfate basique de cuivre,
- Les dérivés nitrophénylés tels que le binapacryl, le dinocap, le dinobuton, le nitroptal-isopropyl,
- Les phénylpyrroles tels que le fenpiclonil ou le fludioxonil,
- Le soufre,
- D'autres fongicides tels que l'acibenzolar-S-méthyl, le benthiavalicarb, le carpropamide, le chlorothalonil, le cyflufénamide, le cymoxanil, la diclomézine, le diclocymet, le diéthofencarb, l'édifenphos, l'éthaboxam, le fenhexamide, le fentine-acétate, le fénoxanil, le férimzone, le fluazinam, le fosétyl, le fosétyl-aluminium, l'iprovalicarb, l'hexachlorobenzène, le mandipropamide, le métrafénon, le pencycuron, le propamocarb, l'acide phosphoreux, le phtalide, le toloclofos-méthyl, le quintozène, le zoxamide,
- les strobilurines telles que l'azoxystrobine, la dimoxystrobine, l'énestroburine, la fluoxastrobine, le krésoxim-méthyl, la métominostrobine, l'orysastrobine, la picoxystrobine, la pyraclostrobine ou la trifloxystrobine,
- Les dérivés des acides sulféniques tels que le captafol, le captane, le dichlofluanide, le folpet, le tolylfluanide,
- Les cinammamides et analogues, tels que le diméthomorph, le flumétover ou le flumorph.

30

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

On préfère les mélanges des composés I et II/III avec un composant IV. On préfère en particulier les mélanges des composés I et II ou III.

35

Habituellement, on utilise des mélanges d'un composé I avec un inhibiteur II ou III.

Dans certaines circonstances, il peut cependant être avantageux d'utiliser des mélanges d'un composé avec deux ou plusieurs inhibiteurs II et/ou III.

5 Le composé I et les inhibiteurs II sont habituellement utilisés selon un rapport en poids de 100:1 à 1:100, de préférence de 20:1 à 1:20, en particulier de 10:1 à 1:10. Le composé I et les inhibiteurs III, en particulier le composé III.1, sont habituellement utilisés selon un rapport en poids de 1000:1 à 1:1, de préférence de 200:1 à 20:1.

10 Les composants IV et/ou V sont avantageusement mélangés au composé I selon un rapport de 20:1 à 1:20.

15 Les doses appliquées des mélanges selon l'invention sont, selon la nature du composé et l'effet souhaité, de 5 à 1000 g/ha, de préférence de 50 à 900 g/ha, en particulier de 50 à 750 g/ha.

Les doses appliquées du composé I sont, en règle générale, de 1 à 1000 g/ha, de préférence de 10 à 900 g/ha, en particulier de 20 à 750 g/ha.

20 Les doses appliquées des inhibiteurs II sont en règle générale de 1 à 1000 g/ha, de préférence de 10 à 900 g/ha, en particulier de 40 à 750 g/ha.

Les doses appliquées des inhibiteurs III, en particulier du composé III.1, sont en règle générale de 0,01 à 50 g/ha, de préférence de 0,1 à 10 g/ha.

25 Lors du traitement des semences, on utilise en général des doses 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.

30 Le procédé de lutte contre les champignons pathogènes, dans les cultures agricoles, s'effectue par application, distincte ou commune, du composé I et des inhibiteurs II et/ou III, ou des mélanges du composé I et des inhibiteurs II et/ou III, par atomisation ou poudrage des semences, des plantes ou des sols, en pré-semis ou post-semis, ou en pré-levée ou post-levée. Dans les culture permanentes, telles que les arbres fruitiers ou la vigne, le traitement s'effectue de préférence avant ou pendant la phase
35 de croissance annuelle.

Les mélanges selon l'invention, ou encore les composés I et II/III, peuvent être

convertis en les formulations usuelles, par exemple les solutions, les émulsions, les suspensions, les poudres pour poudrage, les poudres mouillables, les pâtes et les granulés. La forme utilisée dépend de l'application prévue ; dans tous les cas, elle doit garantir une distribution fine et uniforme du composé selon l'invention.

5

Les formulations sont préparées d'une manière connue, par exemple par dilution de la matière active dans des solvants et/ou des supports, et, si on le souhaite, par utilisation d'émulsifiants et de dispersants. En tant que solvants/adjuvants, entrent en ligne de compte essentiellement à cette fin :

- 10 - l'eau, les solvants aromatiques (p.ex. les produits Solvesso, le xylène), les paraffines (p.ex. les fractions pétrolières), les alcools (p.ex. le méthanol, le butanol, le pentanol, l'alcool benzylique), les cétones (p.ex. la cyclohexanone, la gamma-butyrolactone), les pyrrolidones (NMP, NOP), les acétates (diacétate de glycol), les glycols, les diméthylamides d'acides gras, les acides gras et les esters d'acides
- 15 gras. Fondamentalement, on peut aussi utiliser des mélanges de solvants,
- les supports, tels que les poudres de roche naturelle (p.ex. les kaolins, les alumines, le talc, la craie) et les poudres de roche synthétique (p.ex. la silice hautement dispersée, les silicates) ; les émulsifiants tels que les émulsifiants non ioniques et anioniques (p.ex. les alcools gras polyéthoxylés, les alkylsulfonates et
- 20 les arylsulfonates), et les dispersants tels que les lessives de lignine-sulfite et la méthylcellulose.

En tant que substances tensioactives, entrent en ligne de compte les sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et d'ammonium de l'acide ligninesulfonique, de

25 l'acide naphthalènesulfonique, de l'acide phénolsulfonique, de l'acide dibutyl-naphthalènesulfonique, les alkylarylsulfonates, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les (alcools gras)sulfates, les acides gras et les alcools gras sulfatés polyéthoxylés, et de plus les produits de condensation du naphthalène sulfoné et des dérivés du naphthalène avec du formaldéhyde, les produits de condensation du

30 naphthalène ou de l'acide naphthalènesulfonique avec le phénol et le formaldéhyde, l'octylphénol polyéthoxylé, l'isooctylphénol, l'octylphénol, le nonylphénol éthoxylé, les alkylphénols polyalcoylés, le tributylphénylpolyglycoléther, le tristéarylphénylpolyglycoléther, les alcools alkylaryliques polyalcoylés, les produits de condensation d'un alcool et d'un alcool gras et de l'oxyde d'éthylène, l'huile de ricin éthoxylée, les

35 polyoxyéthylène-alkyléthers, le polyoxypropylène éthoxylé, l'acétal de l'alcool laurylique polyalcoylé, les esters du sorbitol, les lessives de lignine-sulfite, et la méthylcellulose.

Pour préparer des solutions, des émulsions, des pâtes ou des dispersions dans une huile directement pulvérisable, entrent en ligne de compte les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition moyen à élevé, tel que le kérosène ou le combustible diesel, et de plus les huiles de goudron, ainsi que les huiles d'origine végétale ou animale, les

5 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.

10

Les produits en poudre mouillable, pour répandage et en poudre pour poudrage peuvent être fabriqués par mélange, ou broyage commun des matières actives avec un support solide.

15 Les granulés, par exemple les granulés d'enrobage, d'imprégnation et homogènes, peuvent être préparés par liaison des matières actives à des supports solides. Les supports solides sont par exemple les terres minérales telles que les gels de silice, les silicates, le talc, le kaolin, l'attapulгите, la chaux, le calcaire, la craie, le bolus, le loess, l'argile, la dolomite, la terre de diatomées, le sulfate de calcium et de magnésium,

20 l'oxyde de magnésium, les matières plastiques broyées, les engrais tels par exemple que le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, les urées et les produits végétaux, tels que la farine de céréale, la farine d'écorce, de bois et de coquille de noix, la poudre de cellulose et d'autres supports solides.

25 Les formulations contiennent en général de 0,01 à 95 % en poids, de préférence de 0,1 à 90 % en poids des matières actives. Les matières actives sont alors utilisées selon une pureté de 90 à 100 %, de préférence de 95 à 100 % (d'après le spectre RMN).

On présente ci-dessous des exemples de formulations : 1. Produits pour dilution à

30 l'eau

A) Concentrés solubles dans l'eau (SL)

Dissoudre 10 parties en poids des matières actives dans de l'eau ou dans un solvant soluble dans l'eau. Ou bien encore, ajouter des mouillants ou d'autres adjuvants. La

35 matière active se dissout lors de la dilution dans l'eau.

B) Concentrés dispersibles (DC)

Dissoudre 20 parties en poids des matières actives dans de la cyclohexanone en ajoutant un dispersant, par exemple la polyvinylpyrrolidone. La dilution dans l'eau donne une dispersion.

5 C) Concentrés émulsionnables (EC)

Dissoudre 15 parties en poids des matières actives dans du xylène, en ajoutant 5 % de dodécylbenzènesulfonate de Ca et autant d'huile de ricin éthoxylée. La dilution dans l'eau donne une émulsion.

10 D) Emulsions (EW, EO)

Dissoudre 40 parties en poids des matières actives dans du xylène en ajoutant 5 % de dodécylbenzènesulfonate de Ca et autant d'huile de ricin éthoxylée. Introduire ce mélange dans de l'eau à l'aide d'une machine à émulsionner (Ultraturrax), et la transformer en une émulsion homogène. La dilution dans l'eau donne une émulsion.

15

E) Suspensions (SC, OD)

Par utilisation de dispersants et de mouillants, ainsi que d'eau ou d'un solvant organique, broyer 20 parties en poids des matières actives dans un broyeur à billes muni d'un agitateur, pour obtenir une suspension fine de matière active. La dilution dans l'eau donne une suspension stable de la matière active.

20

F) Granulés dispersibles et solubles dans l'eau (WG, SG)

Broyer finement 50 parties en poids des matières actives par addition de dispersants et de mouillants et, à l'aide d'appareils techniques (p.ex. extrudeuse, tour de pulvérisation, lit fluidisé), préparer des granulés dispersibles ou solubles dans l'eau. La dilution dans l'eau donne une dispersion ou une solution stable de la matière active.

25

G) Poudres dispersibles et solubles dans l'eau (WP, SP)

Broyer dans un broyeur à rotor-stator 75 parties en poids des matières actives en ajoutant des dispersants et des mouillants, ainsi que du gel de silice. La dilution dans l'eau donne une dispersion ou une solution stable de la matière active.

30

2. Produits pour application directe

35 H) Poudres pour poudrage (DP)

Broyer finement 5 parties en poids des matières actives, et procéder à un mélange intime avec 95 % de kaolin finement divisé. On obtient ainsi une poudre pour

poudrage.

I) Granulés (GR, FG, GG, MG)

Broyer finement 0,5 partie en poids des matières actives, et les lier à 95,5 % de supports. Les procédés usuels sont alors l'extrusion, le séchage par atomisation ou le lit fluidisé. On obtient ainsi un granulé pour application directe.

J) Solutions ULV (UL)

Dissoudre 10 parties en poids des matières actives dans un solvant organique, par exemple le xylène. On obtient ainsi un produit pour application directe.

Les matières actives peuvent être utilisées en l'état, sous forme de leurs formulations, ou de préparations obtenues à partir de ces dernières, par exemple sous forme de poudres, de solutions, de suspensions ou de dispersions directement atomisables, d'émulsions, de dispersions huileuses, de pâtes, de poudres pour poudrage, de produits pour répandage, de granulés, par pulvérisation, atomisation, poudrage, répandage ou coulée. Les préparations dépendent de l'application ; dans chaque cas, elles doivent garantir la répartition la plus fine possible des matières actives selon l'invention.

20

Les préparations aqueuses peuvent être obtenues à partir de concentrés en émulsion, de pâtes ou de poudres mouillables (poudre pour pulvérisation, dispersions dans une huile), par addition d'eau. Pour préparer des émulsions, des pâtes ou des dispersions dans une huile, on peut homogénéiser les substances dans de l'eau, en tant que telles ou dissoutes dans une huile ou un solvant, à l'aide de mouillants, d'adhésifs, de dispersants ou d'émulsifiants. Mais on peut aussi préparer à partir de la matière active des concentrés constitués d'un mouillant, d'un adhésif, d'un dispersant ou d'un émulsifiant et éventuellement d'un solvant ou d'une huile, qui conviennent à une dilution à l'eau.

30

La concentration des matières actives dans les préparations prêtes à l'emploi peut varier entre de larges limites. En règle générale, elle est comprise entre 0,0001 et 10 %, de préférence entre 0,01 et 1 %.

35

Les matières actives peuvent aussi être utilisées avec un bon succès dans les procédés à très faible volume (ULV), auquel cas il est possible d'appliquer des formulations contenant plus de 95 % en poids de matière active, voire la matière active

sans additifs.

On peut ajouter aux matières actives des huiles de différents types, des mouillants, des adjuvants, des herbicides, des fongicides, d'autres produits de lutte contre les ravageurs, des bactéricides, éventuellement aussi seulement immédiatement avant utilisation (mélange en cuve). Ces produits sont habituellement mélangés aux produits selon l'invention selon un rapport en poids de 1:10 à 10:1.

Les composés I et II/III, ou les mélanges ou les formulations correspondantes, peuvent être utilisés par traitement des champignons pathogènes, des plantes, des semences, des sols, des surfaces, des matériaux ou des locaux dont on veut les débarrasser, avec une quantité à effet fongicide du mélange ou des composés I et II/III, dans le cadre d'une application séparée. L'utilisation peut se faire avant ou après infestation par les champignons pathogènes.

15

L'effet fongicide du composé et des mélanges peut être mis en évidence par les essais suivants :

On prépare les matières actives, séparément ou en commun, sous forme d'une solution mère avec 0,25 % en poids de matière active dans de l'acétone ou du DMSO. On ajoute à cette solution 1 % en poids de l'émulsifiant Uniperol® EL (mouillant à effet émulsifiant et dispersant à base d'alkylphénols éthoxylés), et on dilue avec de l'eau, selon la concentration souhaitée.

25 Exemple d'application 1 - Activité contre la tavelure du pommier, provoquée par *Venturia inaequalis*, en utilisation protective

On pulvérise sur des feuilles de pommier, jusqu'à égouttage, une suspension aqueuse avec la concentration de matière active indiquée ci-dessous. Douze jours plus tard, on inocule les plantes traitées, avec une suspension aqueuse de spores de *Venturia inaequalis*. Puis les pommes sont placées d'abord pendant 48 heures dans une chambre saturée en vapeur d'eau à 24°C, puis pendant 20 jours en serre à des températures de 20 à 24°C. Puis on détermine à l'oeil nu l'importance du développement de l'infestation sur la face supérieure des feuilles.

35

Les valeurs déterminées à l'oeil nu, pour le pourcentage de l'aire des feuilles infestées, sont converties en rendement, qui expriment un pourcentage par rapport aux témoins non

traités:

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

$$5 \quad W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

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

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

- 10 Pour un rendement de 0, l'infestation des plantes traitées correspond à celle des plantes témoins non traitées ; pour un rendement de 100, les plantes traitées ne présentent aucune infestation.

- 15 Les rendements auxquels on peut s'attendre d'après Colby („Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, p. 20 - 22, 1967) pour des combinaisons de matières actives sont déterminés par la formule de Colby et comparés aux rendements observés.

Formule de Colby :

$$20 \quad E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E est le rendement prévu, exprimé en % du témoin non traité, si l'on utilise le mélange des matières actives A et B en les concentrations a et b
- x est le rendement, exprimé en % du témoin non traité, si l'on utilise la matière active A en la concentration a
- 25 y est le rendement, exprimé en % du témoin non traité, si l'on utilise la matière active B en la concentration b

Tableau A - Matières actives individuelles

Exemple	Matière active/ Rapport de mélange	Concentration de la matière active dans la bouillie [ppm]	Rendement en % du témoin non traité
1	Témoin (non traité)	-	(92 % infestation)
2	I-1	50	48
		25	18

Exemple	Matière active/ Rapport de mélange	Concentration de la matière active dans la bouillie [ppm]	Rendement en % du témoin non traité
3	Prohexadione-Ca (IIa.1)	100	29
		50	4

Tableau B - Mélanges selon l'invention

Exemple	Mélange de matières actives Concentration Rapport de mélange	Rendement observé	Rendement calculé (*)
4	I-1 + IIa.1 50 + 50 ppm 1:1	73	50
5	I-1 + IIa.1 50 + 100 ppm 1:2	78	63
6	I-1 + IIa.1 25 + 100 ppm 1:4	73	42

*) Rendement calculé par la formule de Colby

- 5 Exemple d'utilisation 2 - Activité contre le mildiou de la vigne provoqué par *Plasmopara viticola* à 9 jours d'utilisation protectrice

On pulvérise jusqu'à égouttage, sur des feuilles de vigne en pot, une suspension aqueuse en la concentration indiquée ci-dessous des matières actives. Pour pouvoir évaluer l'effet des substances sur une longue période, on place les plantes, après séchage du produit appliqué, pendant 9 jours en serre. Ce n'est qu'ensuite que l'on inocule les feuilles avec une suspension aqueuse de zoospores de *Plasmopara viticola*. Puis les plants de vigne sont placés d'abord pendant 48 heures dans une chambre saturée en vapeur d'eau à 24°C, puis pendant 5 jours en serre à des températures de 20 à 30°C. Au bout de ce laps de temps, et pour accélérer l'expulsion des sporangiophores, on place de nouveau les plantes pendant 16 heures dans une chambre humide. Puis on évalue à l'oeil nu l'importance du développement de l'infestation sur la face inférieure des feuilles.

L'évaluation est réalisée d'une manière analogue à l'Exemple 1.

Tableau C - Matières actives individuelles

Exemple	Matière active/ Rapport de mélange	Concentration de la matière active dans la bouille [ppm]	Rendement en % du témoin non traité
7	Témoin (non traité)	-	(80 % infestation)
8	I-1	50 25	25 13
9	Prohexadione-Ca (IIa.1)	100 50	0 0

Tableau D - Mélanges selon l'invention

Exemple	Mélange de matières actives Concentration Rapport de mélange	Rendement observé	Rendement calculé (*)
10	I-1 + IIa.1 50 + 50 ppm 1:1	63	25
11	I-1 + IIa.1 50 + 100 ppm 1:2	75	25
12	I-1 + IIa.1 25 + 100 ppm 1:4	69	13

5 *) Rendement calculé par la formule de Colby

Exemple d'utilisation 3 - Activité contre l'helminthosporiose de l'orge provoquée par *Pyrenophora teres* après 1 jours d'utilisation protective

- 10 On pulvérise sur des feuilles d'embryons d'orge cultivés en pot, de la variété "Hanna", avec une suspension aqueuse, en la concentration de matière active indiquée ci-dessous, jusqu'à égouttage. Vingt-quatre heures après séchage du produit appliqué, on inocule les plantes d'essai avec une suspension aqueuse de spores de *Pyrenophora [syn. Drechslera] teres*, le microorganisme à l'origine de l'helminthosporiose. Puis on place les
- 15 plantes d'essai en serre à des températures comprises entre 20 et 24°C pour une humidité relative de l'air de 95 à 100 %. Au bout de 6 jours, on détermine à l'oeil nu

l'importance du développement de la maladie, en pourcentage d'infestation par rapport à l'aire foliaire totale.

L'évaluation est effectuée d'une manière analogue à l'Exemple 1.

5

Tableau E - Matières actives individuelles

Exemple	Matière active/ Rapport de mélange	Concentration de la matière active dans la bouillie [ppm]	Rendement en % du témoin non traité
13	Témoin (non traité)	-	(89 % infestation)
14	I-1	3,1	66
15	Chlormequat-chlorure (IIc.1)	3,1	0
		6,3	0
16	Diflufenzopyr (III.1)	0,031	0

Tableau F - Mélanges selon l'invention

Exemple	Mélange de matières actives Concentration Rapport de mélange	Rendement observé	Rendement calculé *)
17	I-1 + IIc.1 3,1 + 3,1 ppm 1:1	83	66
18	I-1 + IIc.1 3,1 + 6,3 ppm 1:2	89	66
19	I-1 + III.1 3,1 + 0,031 ppm 100:1	83	66

*) Rendement calculé par la formule de Colby

10

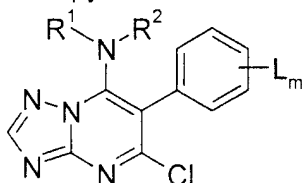
Il ressort des résultats des essais que les mélanges selon l'invention sont, en raison de la forte synergie pour tous les rapports de mélange, nettement plus actifs que ce qui ressort des calculs préalables par la formule de Colby.

Revendications

1. Mélanges fongicides pour lutter contre les champignons phytopathogènes, contenant, en une quantité à effet synergique

5

- 1) un dérivé de triazolopyrimidine de formule I,



I

dans laquelle les variables ont les significations suivantes :

10 R¹ est un groupe alkyle en C₁-C₆, halogèalkyle en C₁-C₆ ou alcényle en C₃-C₆ ;

R² est un atome d'hydrogène ou l'un des groupes donnés pour R¹ ;

R¹ et R² peuvent aussi former ensemble une chaîne alkylène en C₃-C₈ droite ou ramifiée ;

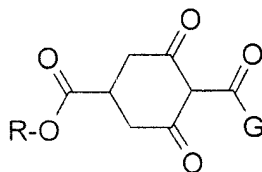
L désigne le fluor, le chlore ou le brome ;

15 m vaut 2 ou 3 ;

et

- 20 2) un ou plusieurs inhibiteurs de la biosynthèse des gibbérellines (II), choisis parmi

- les acylcyclohexadiones de formule IIa



IIa

dans laquelle

25

R est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ (alkyle en C₁-C₈)-thioalkyle, ou phényle non substitué ou substitué par un à trois groupes R^a, et

30 R^a est un groupe halogéno, nitro, cyano, amino, alkyle en C₁-C₈, halogè-nalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₈ ou halogènalcoxy en C₁-C₄,

G est un groupe alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₃-C₆-Cycloalkyl, benzyle non

FEUILLE MODIFIÉE

substitué ou substitué sur le noyau par un à trois groupes R^a, phénéthyle, phénoxy méthyle, 2-thiénylméthyle, (alcoxy en C₁-C₈)méthyle ou (alkyle en C₁-C₈)thiométhyle,

et leurs sels tolérés en agriculture ;

5

- les triazolyles (IIb), en tant qu'inhibiteurs des monooxygénases Cytochrome P-450-dépendantes, qui en tant action principale bloquent le métabolisme des gibbéréllines ;

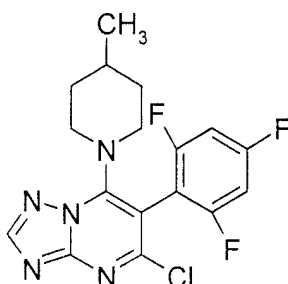
10

- les composés de l'ammonium quaternaire (IIc), qui inhibent les réactions prématurées lors de la biosynthèse des gibbéréllines,

et/ou des inhibiteurs du transport des auxines (III).

15

2. Mélanges fongicides selon la revendication 1, contenant le dérivé de triazolopyrimidine I-1



I-1

20

3. Mélanges fongicides selon la revendication 1 ou 2, contenant en tant qu'inhibiteur (II) une matière active choisie dans le groupe consistant en le prohexadione-Ca (IIa.1) ; le trinéxapac-éthyle (IIa.2) ; le paclobutrazole (IIb.1) ; l'uniconazole (IIb.2) ; le chlorméquat-chlorure (IIc.1), le mépiquat-chlorure (IIc.2) et le mépiquatpentaborate (IIc.3).

25

4. Mélanges fongicides selon la revendication 1 ou 2, contenant en tant qu'inhibiteur (III) l'acide 2-{1-[4-(3,5-difluorophényl)semicarbazono]éthyl}nicotinique, diflufenzopyr (III.1).

30

5. Mélanges fongicides selon l'une des revendications 1 à 3, contenant le composé de formule I et un inhibiteur II selon un rapport en poids de 100:1 à 1:100.

6. Mélanges fongicides selon l'une des revendications 1, 2 et 4, contenant le composé de formule I et un inhibiteur III selon un rapport de mélange de 1000:1 à 1:1.
- 5
7. Produit contenant un support liquide ou solide et un mélange selon l'une des revendications 1 à 6.
8. Procédé pour lutter contre les champignons phytopathogènes, caractérisé en ce qu'on traite les champignons, leur locus, ou les plantes, le sol ou les semences devant être protégés de l'infestation fongique, avec une quantité à effet synergique des composés I et II et/ou III selon la revendication 1.
- 10
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on applique les composés I et II et/ou III selon l'une des revendications 1 à 4 simultanément, et plus précisément ensemble ou séparément, ou successivement.
- 15
10. Procédé selon les revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise les composés I et II et/ou III selon la revendication 1 ou les mélanges selon l'une des revendications 1 à 6 en une quantité de 5 à 1000 g/ha.
- 20
11. Procédé selon les revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise les composés I et II et/ou III selon la revendication 1 ou les mélanges selon l'une des revendications 1 à 6 en une quantité de 1 à 1000 g/100 kg de semence.
- 25
12. Semence, contenant le mélange selon l'une des revendications 1 à 6 en une quantité de 1 à 1000 g/100 kg.
13. Utilisation des composés I et II et/ou III selon la revendication 1 pour préparer un produit convenant à la lutte contre les champignons pathogènes.
- 30