



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 30976 B1** (51) Cl. internationale : **A01N 43/653; A01N 25/02; A01N 25/22; A01P 3/00**
- (43) Date de publication : **01.12.2009**

- 
- (21) N° Dépôt : **31966**
- (22) Date de Dépôt : **09.06.2009**
- (30) Données de Priorité : **15.12.2006 GB 0625095.5**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/GB2007/004636 04.12.2007**
- (71) Demandeur(s) : **SYNGENTA LIMITED, European Regional Centre Priestley Road Surrey Research Park, Guildford Surrey GU2 7YH (GB)**
- (72) Inventeur(s) : **BROQUET, Jean-Charles, Daniel, Nicolas ; CHUNG, Richard, Chi, Shing ; BELL, Gordon, Alastair**
- (74) Mandataire : **CABINET PATENTMARK**

- 
- (54) Titre : **FORMULATION**
- (57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE DES MÉLANGES DE COMPOSÉS DE TRIAZOLE ET, EN PARTICULIER, L'UTILISATION DE CES MÉLANGES DANS DES COMPOSITIONS NON-CRISTALLISABLES. L'INVENTION CONCERNE ÉGALEMENT DES MÉLANGES EN SOLUTIONS CONCENTRÉES AINSI QUE L'UTILISATION DE CES SOLUTIONS CONCENTRÉES SOUS FORME DILUÉE DANS L'EAU. L'INVENTION CONCERNE ENFIN L'UTILISATION DE CES MÉLANGES À DES FINS DE PROTECTION DE MATÉRIAUX OU DE LUTTE CONTRE LES MALADIES DES PLANTES VÉGÉTALES ET L'UTILISATION D'UN COMPOSÉ DE TRIAZOLE POUR EMPÊCHER OU RETARDER LA CRISTALLISATION D'UN DEUXIÈME COMPOSÉ DE TRIAZOLE.

ABREGE

L'invention concerne des mélanges de composés de triazole et, en particulier, l'utilisation de ces mélanges dans des compositions non-cristallisables. L'invention concerne également des mélanges en solutions concentrées ainsi que l'utilisation de ces solutions concentrées sous forme diluée dans l'eau. L'invention concerne enfin l'utilisation de ces mélanges à des fins de protection de matériaux ou de lutte contre les maladies des plantes végétales et l'utilisation d'un composé de triazole pour empêcher ou retarder la cristallisation d'un deuxième composé de triazole.

30976

-1-

01 DEC 2009

WO 2008/071915

PCT/GB2007/004636

FORMULATION

5 L'invention concerne des mélanges de composés de triazole et, en particulier, l'utilisation de ces mélanges dans des compositions non-cristallisables. L'invention concerne également des mélanges en solutions concentrées ainsi que l'utilisation de ces solutions concentrées sous forme diluée dans l'eau. L'invention concerne enfin

10 l'utilisation de ces mélanges à des fins de protection de matériaux ou de lutte contre les maladies des plantes végétales et l'utilisation d'un composé de triazole pour empêcher ou retarder la cristallisation d'un deuxième composé de triazole.

15 Beaucoup de composés biologiquement actifs [souvent désignés sous le nom d'ingrédients actifs, par exemple des ingrédients actifs pharmaceutiques ou agrochimiques] appartiennent au groupe triazole des produits chimiques. Souvent, des mélanges de composés de triazole sont utilisés

20 parce que leurs spectres biologiques d'activité se complètent. En utilisation, les triazoles doivent souvent être appliqués par l'intermédiaire d'un milieu aqueux; ceci peut nécessiter qu'une formulation concentrée d'un triazole soit ajoutée à un grand volume d'eau, le 'facteur de

25 dilution' [c'est-à-dire le rapport volumique de concentré à l'eau additionnel] étant généralement de 1:1 à 1:1000.

30 Les propriétés physiques des produits chimiques à base de triazole varient de composé à composé, mais les triazoles sont invariablement soit solides soit des liquides visqueux à la température ambiante. Certains

5 triazoles peuvent exister sous forme d'une huile visqueuse plus un solide en équilibre. En règle générale, les triazoles ont de très faibles solubilités dans l'eau aux températures auxquelles ils sont utilisés. La solubilité dans des liquides organiques varie sensiblement de triazole à triazole.

10 Les problèmes associés à la formulation d'un composé ayant une faible solubilité dans l'eau sont examinés dans WO 03/037084, dont le contenu complet est incorporé dans le présent mémoire à titre de référence. Une approche consiste à dissoudre un ingrédient actif insoluble dans l'eau dans un solvant immiscible dans l'eau, comme par exemple un hydrocarbure aromatique, pour former un concentré émulsifiable (CE). Cela peut être stocké sous forme d'une solution stable et dilué avec de l'eau lorsqu'il est prêt à l'utilisation pour former une émulsion laiteuse de petite taille de gouttelettes. Les ingrédients actifs insolubles dans l'eau qui ne sont pas facilement solubles dans des solvants ordinaires immiscibles dans l'eau peuvent être dissous dans un solvant miscible dans l'eau pour former un concentré dispersable (DC) stable pendant la conservation. L'ingrédient actif forme une suspension par dilution avec de l'eau. Les concentrés dispersables de ce type sont décrits, par exemple, dans WO 92/10937, dont le contenu intégral est incorporé dans le présent mémoire à titre de référence. Ces DCs sont en général des formulations à trois composants dans lesquelles un ingrédient solide insoluble dans l'eau et un dispersant sont solubilisés dans un solvant miscible dans l'eau. Une gamme de dispersants sont appropriés incluant des polymères de vinylpyrrolidone

15  
20  
25  
30

alkylés, des condensats d'oxyde d'éthylène oxyde de propylène/glycol de propylène, des adduits de nonylphénol oxyde d'éthylène et divers éthoxylates. Les solvants miscibles dans l'eau incluent l'acétonitrile, la  $\gamma$ -butyrolactone, la cétone diméthylque, le diméthylfuran, le diméthylsulfoxyde, le méthanol et la N-méthylpyrrolidone.

Un inconvénient lors de l'utilisation de solvants miscibles dans l'eau pour dissoudre les ingrédients actifs de faible solubilité dans l'eau est les propriétés médiocres de dilution de la composition résultante de DC dans l'eau; l'ingrédient actif est souvent précipité rapidement sous forme de gros cristaux donnant à la fois des problèmes d'application, tels que le blocage de la seringue, du filtre du pulvérisateur ou de la buse, et une bioefficacité médiocre ou non constante. Pour éviter (ou, plus généralement, retarder) la cristallisation, un excès d'agent émulsifiant ou dispersant, typiquement à un rapport de 1:1 avec l'ingrédient actif, peut être incorporé, mais ce rapport conduit à des concentrations de ces agents qui peuvent engendrer des effets secondaires indésirables, tels que des problèmes de phytotoxicité.

Ce problème de cristallisation a été observé lors de la tentative de préparer des formulations de SL contenant même un seul ingrédient actif de triazole [par exemple cyproconazole ou difénoconazole]; ces formulations sont connues sous le nom de formulations "solo". Par conséquent, une approche de formulation qui a été utilisée avec des formulations de triazole [soit un triazole "solo" soit des mélanges de triazoles] est de préparer un concentré de formulation qui dépend non seulement d'un solvant miscible

dans l'eau mais aussi d'un solvant immiscible dans l'eau, le solvant immiscible dans l'eau étant présent de manière à empêcher la cristallisation des composés de triazole lorsque le concentré de formulation est ajouté à l'eau.

5 Le solvant miscible dans l'eau protège le concentré de la formulation contre la cristallisation à basse température pendant le stockage [par exemple, au-dessous de 5°C], mais lorsque le concentré est ajouté à l'eau, le solvant miscible dans l'eau passe dans la phase d'eau et par conséquent le solvant immiscible dans l'eau, qui reste avec le triazole, est nécessaire pour empêcher ou retarder la cristallisation du triazole à la dilution du concentré dans l'eau. La présence de solvant miscible dans l'eau dans le concentré de la formulation limite l'espace disponible pour le solvant polaire miscible dans l'eau, qui a à son tour un impact sur la concentration maximale de triazole qui peut être présent dans le concentré de formulation.

10  
15  
20 Étonnamment, les problèmes de cristallisation discutés ci-dessus ont été maintenant résolus sans recourir à un solvant immiscible dans l'eau [ou en utilisant uniquement de bas niveaux de solvant immiscible dans l'eau] et en développant un système de formulation qui, bien qu'il ne soit pas approprié pour un seul ingrédient actif de triazole, agit néanmoins d'une manière satisfaisante avec un mélange de triazoles en raison de l'interaction entre les ingrédients actifs de triazole.

25  
30 Ainsi selon la présente invention, il est fourni une composition comprenant deux ou plusieurs composés de triazole et un solvant miscible dans l'eau caractérisée en ce que la composition est dépourvue de solvant immiscible

dans l'eau d'une manière significative.

L'expression 'dépourvue de solvant immiscible dans l'eau d'une manière significative' signifie que le rapport du poids total de composés de triazole dans la composition au poids total de solvant immiscible dans l'eau dans la composition est supérieur à 2 à 1. Convenablement, ce rapport est supérieur à 5:1; plus convenablement, il est supérieur à 10:1; et même plus convenablement, il est supérieur à 20:1. Le plus convenablement, l'expression signifie que la composition ne comprend pas de solvant immiscible dans l'eau.

L'interaction entre des triazoles peut être décrite comme ayant pour effet que, alors que 'x' grammes d'un solvant immiscible dans l'eau, 'S', sont nécessaires pour préparer une "formulation solo" de 'X' grammes de triazole 'A'; et 'y' grammes d'un solvant immiscible dans l'eau, 'S', sont nécessaires pour préparer une "formulation solo" de 'Y' grammes de triazole 'B', de manière surprenante, quand une "formulation de mélange" qui comprend 'X' grammes de triazole 'A' et 'Y' grammes de triazole 'B' est préparée, la quantité de solvant immiscible dans l'eau, 'S', nécessaire est nettement inférieure à 'x + y' grammes.

Les compositions de la présente invention incluent non seulement des concentrés de formulations [qui peuvent être appliqués directement à une cible ou peuvent être ajoutés à l'eau avant que le mélange résultant ne soit appliqué à la cible], mais aussi le mélange résultant ci-dessus mentionné qui est obtenu lorsqu'un concentré de formulation est ajouté à l'eau. Dans un concentré de formulation, la concentration totale de triazole peut être

*D. J. P.*

typiquement de 0,5 à 600g/l, tandis qu'une 'dilution' typique dans l'eau peut comporter un litre de concentré de formulation ajouté à 1 à 1000 litres d'eau. Par conséquent, convenablement la concentration totale de triazole dans une composition de la présente invention est de 0,0005 à 600g/l.

Dans un concentré de formulation, la quantité totale de triazole utilisé sera convenablement de 0,5 à 600g/l, plus généralement de 10 à 500g/l, et typiquement de 200 à 450g/l.

L'invention est particulièrement adaptée pour les triazoles pharmaceutiques, agrochimiques et de protection de matériaux, en particulier les triazoles [pesticides] agrochimiques.

Les exemples de triazoles adaptés pour l'utilisation dans cette invention sont le cyproconazole, propiconazole, difénoconazole, hexaconazole, penconazole et tébuconazole, ipconazole, metconazole, époxiconazole et prothioconazole; plus convenablement cyproconazole, propiconazole, difénoconazole, hexaconazole, penconazole et tébuconazole; et même plus convenablement cyproconazole, propiconazole et difénoconazole.

Dans encore un autre aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation d'une composition telle que décrite dans le présent mémoire pour la protection de matériaux industriels [désignée sous le nom de "protection de matériaux"]. Convenablement, le matériau industriel à protéger est sélectionné parmi le groupe consistant en: bois, plastique, composite de bois et plastique, peinture, papier, et panneaux de revêtement.



Le terme "Matériau Industriel" inclut les matériaux utilisés dans la construction et similaires. Par exemple, le Matériau Industriel peut être du bois d'œuvre; portes, placards, unités de rangement, tapis, en particulier les tapis en fibres naturelles comme la laine et le jute, plastiques, bois (y compris le bois d'ingénierie) et composite de bois et plastique.

Dans un mode de réalisation particulier, le Matériau Industriel est un revêtement. Le "Revêtement" couvre les compositions appliquées à un substrat, par exemple, les peintures, les teintures, les vernis, les laques, les apprêts, les revêtements semi-brillants, les revêtements brillants, les revêtements mats, les couches de finition, les revêtements couvre-taches, les produits d'étanchéité pénétrants pour les substrats poreux, le béton, le marbre, les revêtements élastomères, les mastics, les produits de matage, les scellants, les revêtements pour planches et pour panneaux, les revêtements pour le transport, les revêtements des meubles, les thermolaquages, les revêtements des ponts et des réservoirs, les peintures de marquage de surfaces, les revêtements et traitements du cuir, les revêtements d'entretien de sols, les couchages du papier, les revêtements pour soins personnels [tels que pour les cheveux, la peau ou les ongles], les revêtements pour tissus tissés et non-tissé, les pâtes d'impression pigmentaire, les revêtements adhésifs [tels que, par exemple, les adhésifs sensibles à la pression et les adhésifs de laminage humide et à sec] et le plâtre.

Convenablement "revêtement" veut dire peinture, vernis, teinture, laque ou plâtre; plus convenablement

"revêtement" est une laque ou bien encore "revêtement" peut signifier peinture. Peinture peut comprendre, par exemple, un agent filmogène et un support (lequel support peut être de l'eau et/ou un solvant organique) et éventuellement un pigment.

En plus de ceci, "Matériau Industriel" comprend les adhésifs, les scellants, les matériaux d'assemblage, les joints et les matériaux isolants. Dans un mode de réalisation particulier, "Matériau Industriel" désigne le bois d'œuvre. Dans un autre mode de réalisation, "Matériau Industriel" désigne le bois d'ingénierie. Dans un autre mode de réalisation, "Matériau Industriel" désigne le plastique.

Les plastiques comprennent les polymères et les copolymères plastiques, et notamment: l'acrylonitrile butadiène styrène, le caoutchouc butyle, les époxydes, les polymères fluorés, l'isoprène, les nylons, le polyéthylène, le polyuréthane, le polypropylène, le chlorure de polyvinyle, le polystyrène, le polycarbonate, le fluorure de polyvinylidène, le polyacrylate, le méthacrylate de polyméthyle, le polyuréthane, le polybutylène, le téréphtalate de polybutylène, le polyéther sulfone, le polyphénylène oxyde, le polyphénylène éther, le polyphénylène sulfure, le polyphthalamide, le polysulphène, le polyester, la silicone, le caoutchouc styrène butadiène et les combinaisons de polymères. Dans un autre mode de réalisation, "Matériau Industriel" désigne le chlorure de polyvinyle (PVC). Dans un autre mode de réalisation, "Matériau Industriel" désigne le polyuréthane (PU). Dans un autre mode de réalisation, "Matériau Industriel" désigne le composite de bois et

*Paul*

plastique (WPC). Le composite de bois et plastique est un matériau qui est bien connu dans l'art. On peut trouver un compte rendu sur les WPCs dans la publication suivante -  
5 Craig Clemons - Forest Products Journal (Revue des Produits Forestiers). Juin 2002 Vol 52. No. 6. pp 10-18.

"Bois" doit être interprété comme incluant le bois et les produits de bois, par exemple: les produits dérivés du bois, le bois d'œuvre, le contre-plaqué, l'aggloméré, le  
10 panneau de particules, les poutres laminées, le panneau à lamelles minces orientées, les panneaux durs, le panneau de particules, le bois tropical, le bois d'œuvre, les poutres en bois, les traverses, les éléments de ponts, les appontement, les véhicules fabriqués en bois, les boîtes, les palettes, les conteneurs, les poteaux télégraphiques,  
15 les clôtures en bois, le coffrage en bois, les portes et fenêtres en bois, contreplaqué, aggloméré, la menuiserie, ou les produits en bois qui sont utilisés, d'une manière plutôt générale, pour construire des maisons ou des ponts, dans la menuiserie du bâtiment ou les produits en bois qui  
20 sont généralement utilisés dans la construction de maisons, y compris le bois d'ingénierie, la construction et la charpenterie.

"Matériau Industriel" inclut aussi les lubrifiants de refroidissement et les systèmes de refroidissement et de  
25 chauffage, les systèmes de ventilation et de climatisation et les organes d'usines de production, par exemple les circuits de refroidissement par eau.

"Matériau Industriel" inclut également les panneaux de revêtement tels que les panneaux de revêtement à base de  
30 gypse.

Dans encore un autre aspect de l'invention, il est fourni des "Matériaux Industriels" qui comprennent une composition telle que décrite dans le présent mémoire. Dans un mode de réalisation particulier, les dit matériaux industriels sont choisis parmi le groupe consistant en: bois, plastique, composite de bois et plastique, peinture, papier, et panneaux de revêtement. Dans un mode de réalisation particulier, les dits matériaux industriels comprennent le bois.

Les exemples de procédés dans lesquels un champignon ou Matériau Industriel peut être traité avec un fongicide selon l'invention sont les suivants: en incluant le dit fongicide dans le Matériau Industriel lui-même, en absorbant, imprégnant, traitant (dans des systèmes à pression fermés ou sous vide) le dit matériau avec le dit fongicide, en plongeant ou trempant le matériau de construction, ou en enduisant le matériau de construction, par exemple, d'enduction par rideau, rouleau, brosse, spray, atomisation, pulvérisation, dispersion ou en versant l'application.

Tout solvant polaire miscible dans l'eau qui peut dissoudre les deux ou plusieurs triazoles peut être utilisé dans l'invention. Les solvants appropriés comprennent le  $\gamma$ -butyrolactone, l'alcool tétrahydrofurfurylique, la *N*-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le *N,N*-diméthylformamide, le propylène glycol et le lactate d'éthyle. Les solvants miscibles dans l'eau préférés sont le  $\gamma$ -butyrolactone, le lactate d'éthyle, le propylène glycol et l'alcool tétrahydrofurfurylique, et un solvant particulièrement préféré est l'alcool tétrahydrofurfurylique. Les

mélanges de solvants polaires miscibles dans l'eau peuvent également être utilisés. La quantité de solvant utilisée est suffisante pour porter la solution totale au volume final requis du concentré de formulation.

5 Bien qu'ils ne soient pas indispensables, les compositions de la présente invention peuvent comprendre d'autres additifs, par exemple, des stabilisants polymères ou des agents anti-sédimentation pour améliorer la dilution. Les exemples de stabilisants ou d'agents anti-sédimentation convenables incluent des polymères solubles et polymères insolubles dans l'eau tels que l'éthyl-cellulose, la caséine, l'hydroxypropylcellulose, Avicel™ CL-611 (basé sur la cellulose microcristalline), Agrimer™ VEMA AN-216 (un copolymère anhydride maléique d'éther vinylique, MW 55000 à 80000 Dalton), NU-FILM-P™ (poly-1-p-menthène) et Kelzan™ (une gomme de xanthan). Ces additifs sont convenablement utilisés dans des quantités allant jusqu'à 5g/l, par exemple 1 à 4g/l, typiquement 2,5g/l, en fonction de leur solubilité dans le solvant polaire miscible dans l'eau utilisé. Par exemple, la quantité maximale de Avicel™ CL-611 et Kelzan qui peut être dissoute dans un concentré à base de N-méthyl pyrrolidone est environ 1g/l.

20 La composition peut également contenir des agents émulsifiants pour aider à la dispersion des ingrédients actifs insolubles dans l'eau. Les émulsifiants peuvent être choisis parmi ceux qui sont couramment utilisés dans l'art et peuvent être non-ioniques, anioniques ou leurs mélanges. Les exemples des émulsifiants non-ioniques appropriés comprennent les éthoxylates d'huile de ricin, les

Paul

5 copolymères à blocs, les éthoxylates d'alkylphénol, les éthoxylates d'alcool, les éthoxylates de tristyrylphénol, les esters de sorbitan et leurs dérivés d'éthoxylate, les éthoxylates d'acide gras et les alkyl polyglucosides. Les  
exemples des émulsifiants anioniques comprennent les sels d'acide sulfonique d'alkylbenzène, les sels d'acide alkylsulfosuccinique, les éthoxylates d'ester de phosphate d'alkylaryle et les éthoxylates d'ester de phosphate d'alcool.

10 Une solution fongicide aqueuse peut être appliquée par pulvérisation, ou par toute autre technique connue, à l'endroit nécessitant un traitement.

15 Ainsi, dans un autre aspect de la présente invention, il est prévu l'utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lutter contre ou contrôler une maladie agricole qui comprend l'application à la maladie ou à un locus de la maladie, une quantité fongicide efficace de la composition elle-même ou une combinaison de la composition et de l'eau.

20 L'avantage des solutions fongicides concentrées de la présente invention, c'est qu'elles peuvent produire des particules sumicroniques essentiellement mono-dispersées par dilution dans l'eau qui sont stables à une croissance subséquente pendant au moins 24 heures.

25 Dans un autre aspect de la présente invention, il est prévu l'utilisation d'un composé de triazole pour prévenir ou retarder la cristallisation d'un deuxième composé de triazole.

30 Les compositions de la présente invention peuvent également inclure un autre fongicide, tel que le chloro-

thalonile.

L'invention est illustrée en référence à, mais n'est pas limitée par, l'Exemple suivant. Dans l'Exemple, les abréviations suivantes sont utilisées:

5 NMP = N-méthylpyrrolidone

THFA = alcool tétrahydrofurfurylique

10 La NMP et le THFA sont tous les deux des solvants miscibles dans l'eau; OCTASOLV™ (2-éthylhexyl acétate) est un solvant immiscible dans l'eau; GENAPOL™O 100, NANSA™EVM 63/B, EMULSOGEN™EL360 et SOPROPHOR™BSU sont chacun émulsifiants; FOAM BLAST™ 281 est un agent antimousse; et LUVITEC™K-30 est un colloïde protecteur.

#### EXEMPLE 1

15 Cet exemple démontre que, malgré l'absence d'un solvant immiscible dans l'eau, des compositions non-cristallisables comprenant deux composés de triazole peuvent être préparés, même si des compositions correspondantes ayant un seul triazole révèlent bien la  
20 cristallisation.

Le tableau 1 donne des recettes de 10 échantillons [désignés sous le nom des échantillons A à J]. Chaque échantillon a été préparé en mélangeant les ingrédients distincts ensemble et puis en chauffant et en remuant  
25 doucement le mélange jusqu'à ce qu'une solution uniforme ait été préparée, qu'on a laissée ensuite refroidir à la température ambiante. Chaque échantillon a ensuite été évalué pour tout comportement de cristallisation de la manière suivante:

30 Une dilution à 1% [en volume] a été préparée par

1.1.1

l'addition de 1 ml de l'échantillon à 100 ml de Standard  
Hard Water A ou D (eau dure) dans une éprouvette graduée  
bouchée de 100 ml. L'échantillon dilué a ensuite été laissé  
au repos à la température ambiante et examiné pour la  
5 présence de sédiment cristallin 24 heures après la  
préparation. Le tableau indique si oui ou non chaque  
échantillon a produit des cristaux quand il a été dilué  
dans l'eau [et si oui ou non une quelconque cristallisation  
avait été escomptée].

10 Discussion des résultats:

Les échantillons A et B contiennent aussi bien un  
solvant miscible dans l'eau qu'une forte concentration d'un  
solvant immiscible dans l'eau. Comme prévu, aucun  
15 échantillon n'a produit de cristaux lorsqu'il a été dilué  
dans l'eau.

Comme contraste, les échantillons C, D, E et H sont  
très similaires aux échantillons A et B mais, à la  
différence de A et B, ils ne contiennent pas de solvant  
20 immiscible dans l'eau. Curieusement, malgré l'omission d'un  
solvant immiscible dans l'eau, ces échantillons n'ont pas  
non plus produit de cristaux lorsqu'ils ont été dilués dans  
l'eau.

Les échantillons F, G, I et J sont des compositions  
25 'solo' [c'est-à-dire, ils contiennent chacun un seul  
composé de triazole, plutôt que deux composés de triazole].  
L'échantillon G est essentiellement l'échantillon A, mais  
avec un triazole [propiconazole] éliminé. De même,  
l'échantillon I est l'échantillon E, mais avec un  
30 cyproconazole éliminé, tandis que l'échantillon J est

*MA*



l'échantillon E mais avec un difénoconazole éliminé.  
L'échantillon F a la même recette de base que les  
échantillons C, D et E, mais sa concentration de triazole  
unique est nettement plus faible que la concentration  
5 conjugée totale de triazole dans les échantillons C, D et  
E.

La présente invention est démontrée par le fait que  
les compositions solo F, G, I et J avaient chacune des  
problèmes de cristallisation tandis que les compositions de  
10 mélanges C, D, E et H ne se sont pas cristallisées.

Echantillon: Ingrédient [concentration en g/l]	A		B		C		D		E		F		G		H		I		
	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	
Cyproconazole	160	80	160	80	150	240	160	160	160	250	-	-	160	250	-	-	-	-	1
Propiconazole	250	250	250	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Difénoconazole	-	-	-	-	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	250
OCTASOLV (2-éthylhexyl acétate)	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	jusqu'à 1 litre	-	-	-	-	-	-
NMP	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	-	-	-	-
GENAPOL O 100	60	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	60	60	60	60	-	-
NANSA EVM 63/B	50	50	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	50	50	50	50	21	21	2
EMULSOGEN EL 360	70	70	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	70	70	70	70	63	63	6
SOPROPHOR BSU	-	-	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	-	-	-	-	126	126	12
THFA	-	-	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	-	-	-	-	jusqu'à 1 litre	jusqu'à 1 litre	12
FOAM BLAST 281	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-
LUVITEC K-30	-	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-

Y a-t-il cristallisation lors de la dilution dans l'eau? Non Non Non Non Non Oui Oui Non Oui Oui Non - après 24 heures [Oui-après 2 semaines] Non Non Oui Oui Oui

La cristallisation, était-elle escomptée? Non Non Oui Oui Oui Oui Non Non Non Non Non Non Non Non Non Non Non Non Non Non Non

*Handwritten mark*

REVENDEICATIONS MODIFIEES

- 5 1. Une composition comprenant deux ou plusieurs composés de triazole choisis parmi le cyproconazole, le propiconazole et le difénoconazole et un solvant miscible dans l'eau caractérisée en ce que la composition est dépourvue de solvant immiscible dans l'eau d'une manière significative.
- 10 2. Une composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la concentration totale des composés de triazole est de 0,0005 à 600 grammes par litre.
- 15 3. Une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le solvant miscible dans l'eau est la  $\gamma$ -butyrolactone, l'alcool tétrahydrofurfurylique, la *N*-méthyl pyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le *N,N*-diméthylformamide, le propylène glycol ou le lactate d'éthyle; ou c'est un  
20 mélange de n'importe lesquels de ces solvants.
- 25 4. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour prévenir ou retarder la cristallisation lorsque la composition est ajoutée à l'eau.
- 30 5. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lutter contre ou contrôler une maladie agricole qui comprend l'application à la maladie ou à un locus de la maladie, une

C. 1

quantité fongicide efficace de la composition elle-même ou une combinaison de la composition et de l'eau.

- 5           6.    Utilisation d'un composé de triazole, dans une composition qui est dépourvue de solvant immiscible dans l'eau d'une manière significative et qui comprend un deuxième composé de triazole et un solvant miscible dans l'eau, pour prévenir ou
- 10           retarder la cristallisation du deuxième composé de triazole lorsque la composition est ajoutée à l'eau.
7.    Utilisation selon la revendication 6 dans laquelle les composés de triazole sont des ingrédients actifs
- 15           agrochimiques ou de protection de matériaux.
8.    Utilisation selon la revendication 7 dans laquelle les composés de triazole sont choisis parmi le
- 20           cyproconazole, propiconazole, difénoconazole, hexaconazole, penconazole et tébuconazole, ipconazole, metconazole, époxiconazole et prothioconazole.
9.    Utilisation selon la revendication 8 dans laquelle les composés de triazole sont choisis parmi le
- 25           cyproconazole, propiconazole et difénoconazole.

