

Brevet N° **83799**
 du **30 novembre 1981**
 Titre délivré : **30 JUIN 1982**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc.dite MONTEDISON S.p.A., 31 Foro Buonaparte, 20121 Milano, Italie (1)
représentée par E.Meyers & E.Freylinger, Ing.conseils en propr.ind., (2)
46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires
 dépose(nt), ce *trente novembre mil neuf cent quatre vingt un* (3)
 à *15⁰⁰* heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Compositions acaricides agissant contre les oeufs en hibernation" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de *Milan* le *13 novembre 1981*
 3. la description en langue *française* de l'invention en deux exemplaires;
 4. — planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le *dix-sept novembre mil neuf cent quatre vingt un et le 24. novembre 1981*
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 1. *Pietro MASSERDO, 5 via Fra' Bartolomeo, Milan, Italie* (5)
 2. *Angelo LONGONI, 16 via Melzi d'Eril, Milan, Italie*
 3. *Paolo PICCARDI, 8 via E. De Maroni, Milan, Italie*

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) *brevet* déposée(s) en (7) *Italie*
 le *trois décembre mil neuf cent quatre vingt* (8)
sous le No 26401 A/80
 au nom de *la déposante* (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)
 sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à *six* mois. (11)
Le'un des mandataires

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

30 novembre 1981

à *15⁰⁰* heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
 en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
 pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

P

Revendication de la priorité d'une demande de brevet
déposée en Italie le 3 décembre 1980
sous le No 26 401 A/80

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Compositions acaricides agissant contre les oeufs
en hibernation

La soc.dite
MONTEDISON S.p.A.
31 Foro Buonaparte
20121 Milan, Italie

140

Compositions acaricides agissant contre les oeufs en hibernation.

La présente invention concerne un procédé en vue de combattre les infestations des plantes utiles par les acariens et elle concerne plus particulièrement un procédé en vue de combattre ces infestations en

5 traitant les oeufs de mites en hibernation avec des composés appartenant à la classe des diéthers d'hydroquinone.. De plus, l'invention concerne des compositions contenant les composés précités et agissant contre les oeufs de mites en hibernation.

10 Lorsqu'on évalue l'activité acaricide d'un composé agissant contre les oeufs de mites, il convient d'établir une distinction entre l'activité ovicide contre les oeufs d'été et l'activité ovicide contre les oeufs en hibernation.

15 En effet, certaines espèces de mites hibernent au stade de l'oeuf et ces oeufs en hibernation sont moins sensibles aux pesticides que les oeufs d'été. Cette caractéristique est due à l'état de repos de la vie embryonnaire, ainsi qu'à la barrière que le chorion

20 de l'oeuf (qui est plus résistant que celui des oeufs d'été) oppose à la pénétration de la substance active.

On connaît différents composés acaricides dont certains agissent contre les oeufs de mites d'été, tandis que d'autres agissent contre les néanides ou

25 les mites adultes. Toutefois, en raison des caractéristiques particulières des oeufs de mites en hibernation, la majeure partie des composés acaricides connus se sont avérés être inactifs vis-à-vis des oeufs de ce type.

30 D'autres composés ne se sont révélés actifs que partiellement et exclusivement au cours de la très courte période proche de l'éclosion des oeufs. On ef-

fectue généralement le contrôle hivernal des mites en utilisant des formulations d'esters phosphoriques (en particulier, le Parathion) dans des huiles minérales. De même, dans ce cas, l'efficacité de ces formulations n'est jamais complète et elle n'est atteinte qu'en procédant à un traitement en coïncidence avec l'éclosion des oeufs.

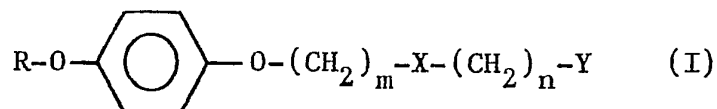
Au cours de la courte période pendant laquelle un tel traitement peut être utile, les conditions atmosphériques sont très souvent néfastes. Un traitement pratiqué avant la période précitée s'avère être peu efficace sur les oeufs d'hiver car, comme on l'a indiqué précédemment, ces oeufs sont particulièrement résistants à la pénétration du pesticide. D'autre part, un traitement retardé peut donner lieu à des phénomènes de phytotoxicité, étant donné qu'à un stade végétatif avancé, les plantes sont sensibles à de nombreuses huiles minérales.

Si l'on disposait de produits spécifiques agissant contre les oeufs en hibernation, on pourrait effectuer des traitements au coeur de l'hiver, supprimant ainsi les difficultés précitées, tout en bénéficiant en même temps de l'avantage de ne pas nuire à de nombreuses espèces d'insectes utiles pour le contrôle des mites (insectes prédateurs). De plus, d'un point de vue pratique, la possibilité de protéger les cultures contre les attaques par les mites en hiver, c'est-à-dire au cours d'une période pendant laquelle le travail agricole est limité, constitue, sans aucun doute, un avantage supplémentaire.

A la connaissance de la Demanderesse, il n'existe, dans le commerce, aucun composé acaricide spécifique agissant contre les oeufs de mites en hibernation.

Dans les demandes de brevets italiens n° 21003 A/80 et 26205 A/80, on a décrit des diéthers

d'hydroquinone pouvant rentrer dans le cadre de la formule générale suivante :



5

dans laquelle

R représente un groupe alkyle ou un groupe alcényle en C_4-C_{18} ;

10

X représente un atome d'oxygène, un groupe $-\text{CH}=\text{CH}-$ ou un groupe $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

$\underline{m}$ et $\underline{n}$ (qui peuvent être identiques ou différents) représentent chacun un nombre positif entier de 1 à 4 ;

15

Y représente un groupe OH, SH, $-\text{O}-\text{R}^1$, $-\text{S}-\text{R}^1$ ou $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}^2$

20

où R^1 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe alcényle ou un groupe alcynyle en C_2-C_4 , tandis que R^2 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe cycloalkyle en C_3-C_6 ou un groupe phényle.

25

Les composés de formule (I) qui ont été décrits dans les demandes de brevets italiens précitées, exercent des activités acaricides à la fois contre les mites adultes et leurs oeufs d'été.

30

De plus, les composés précités ont une toxicité pratiquement négligeable vis-à-vis des animaux à sang chaud et des poissons, tandis que, même en fortes doses, ils sont caractérisés par l'absence de toute phytotoxicité vis-à-vis des cultures agricoles les plus répandues.

35

A présent, la Demanderesse a trouvé que certains composés de formule I étaient dotés d'une activité acaricide particulièrement forte contre les oeufs de mites en hibernation. Ces composés peuvent rentrer dans le cadre de la formule restreinte sui-

apparaître ultérieurement à la suite de nouvelles infestations d'une origine différente.

5 Outre le fait qu'ils présentent les inconvénients précités lors de leur application, les produits connus utilisés contre les oeufs de mites en hibernation (par exemple, des huiles minérales additionnées d'esters phosphoriques) ne possèdent pas une activité complète et, partant, pour obtenir les mêmes résultats, il est nécessaire d'effectuer au moins deux traitements
10 supplémentaires au printemps avec des produits acaricides.

 Pour des applications pratiques en agriculture, il est préférable d'utiliser les composés de formule II sous forme de compositions appropriées, le
15 but principal envisagé étant d'obtenir la meilleure répartition possible du produit afin d'atteindre tous les oeufs de mites qui viennent très souvent se loger sur des parties difficilement accessibles des plantes.

 Outre un ou plusieurs composés de formule
20 II comme ingrédient actif, les compositions indiquées ci-dessus peuvent contenir un support inerte et un agent tensio-actif.

 Le choix du véhicule (support), ainsi que des additifs dépend du type de la formulation requise.

25 Des formulations appropriées sont les concentrats émulsionnables constitués de l'ingrédient actif, d'un véhicule liquide tel qu'un solvant organique, ainsi que d'agents tensio-actifs. Parmi les solvants organiques qui peuvent être utilisés dans les
30 compositions ci-dessus, certains peuvent être constitués, par exemple, d'hydrocarbures aromatiques ou alkyl-aromatiques tels que, par exemple, le xylène ou d'autres mélanges commerciaux d'hydrocarbures alkyl-aromatiques, d'alcools tels que l'alcool butylique
35 ou l'alcool isoamylique, ainsi que de cétones telles que l'éthyl-amyl-cétone ou la cyclohexanone.

Parmi les agents tensio-actifs pouvant être utilisés dans les compositions précitées, certains sont constitués, par exemple, d'alkyl-benzène-sulfonates, d'alkylphénols polyoxyéthylés, d'huiles végétales polyoxyéthylées, de glycérides d'acides gras polyoxyéthylés, d'oléates polyoxyéthylés de sorbitane ou de leurs mélanges.

Dans les compositions ci-dessus, les ingrédients peuvent être présents dans les quantités suivantes :

10	A - Ingrédient actif (composé de formule II)	0,5-50%
		en poids
	B - Solvant organique	30-80%
		en poids
15	C - Agent tensio-actif	0,5-20%
		en poids.

On sait que les huiles minérales exercent une certaine activité contre les oeufs de mites en hibernation. Cette activité qui n'est toutefois pas très prononcée, est due essentiellement à une activité de nature physique, car ces huiles peuvent recouvrir les oeufs de mites d'une pellicule très mince, empêchant ainsi les échanges gazeux en provoquant même très souvent la mort de l'embryon.

Dès lors, aux compositions décrites ci-dessus, on peut également ajouter des huiles minérales faisant à la fois office de véhicules et de substances actives.

Les huiles minérales appropriées sont les huiles disponibles dans le commerce ayant une teneur en substances non sulfonables supérieure ou égale à 80%. Les solvants et agents tensio-actifs pouvant être utilisés sont ceux mentionnés précédemment.

Dans ces compositions, les ingrédients peuvent être présents dans les quantités suivantes :

A - Composé de formule II	0,5-30% en poids
B - Huile minérale	40-80% en poids
C - Solvant organique	5-30% en poids
D - Agent tensio-actif	0,5-20% en poids.

5 Chaque fois qu'une situation spéciale l'exige, aux compositions ou formulations faisant l'objet de la présente invention, on peut également ajouter d'autres substances actives utiles pour le contrôle hivernal d'autres maladies et parasites des plantes.

10 Ces substances actives peuvent être des insecticides, mais principalement des fongicides.

 Les espèces d'acaréens que l'on peut efficacement combattre au stade des oeufs en hibernation par le procédé et les compositions faisant l'objet
15 de l'invention, appartiennent à la famille des Tetranychidae, genres : Panonychus, Bryobia et Oligonychus.

 Parmi ces espèces, la plus importante en ce qui concerne l'étendue des dégâts infligés aux plantes
20 et également en ce qui concerne sa large diffusion dans toutes les régions tempérées, est l'espèce Panonychus ulmi qui manifeste presque partout un haut degré de résistance aux différents pesticides et ce, en raison de l'attaque chimique intensive à laquelle
25 elle est systématiquement soumise.

 La quantité de substance active devant être répartie pour assurer une action efficace contre les
oeufs de mites en hibernation, peut varier suivant différents facteurs. En règle générale, des quantités
30 se situant entre 0,1 et 3 kg/ha sont parfaitement suffisantes.

 La préparation des compositions faisant l'objet de l'invention ne nécessite aucun procédé particulier.

35 On mélange ensemble l'ingrédient actif (composé de formule II), le solvant et l'agent tensio-

actif à la température ambiante et sans aucun ordre préféré. Au besoin, on ajoute l'huile minérale à ce mélange.

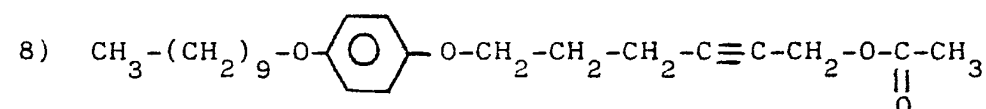
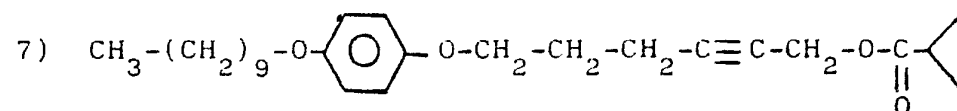
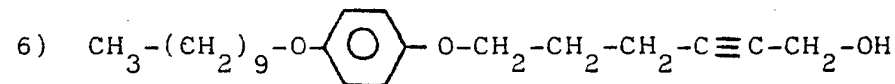
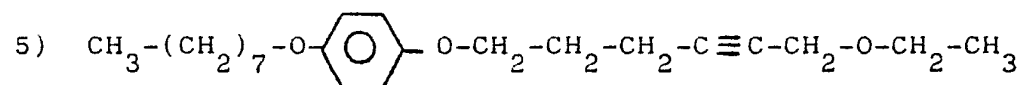
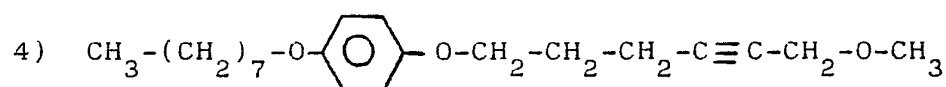
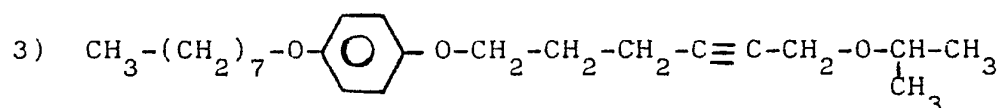
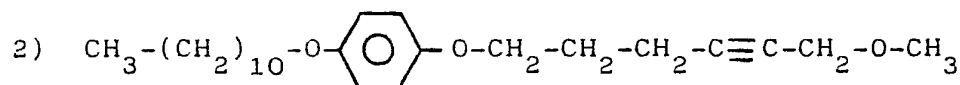
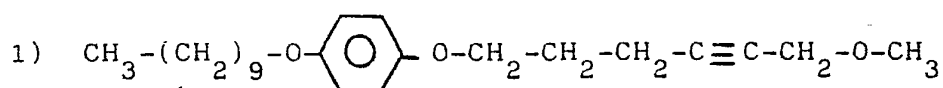
On donnera ci-après une série d'exemples afin de mieux illustrer l'invention.

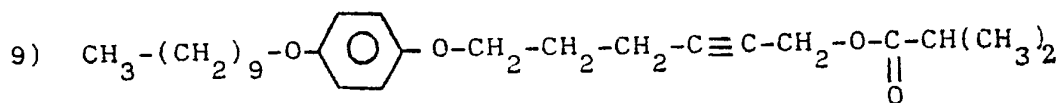
EXEMPLE 1

Préparation de compositions acaricides.

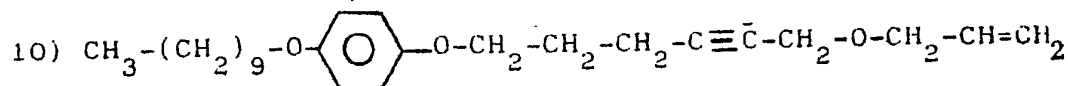
Des exemples représentatifs de compositions acaricides sont repris dans le tableau 1 ci-après.

Afin de simplifier la compréhension du tableau 1, on a utilisé les abréviations suivantes : i.a. = ingrédient actif ; les composés ci-après de formule II ont été utilisés comme ingrédient actif :





5



Solvants

10 Sol 1 = xylol, on a utilisé des mélanges disponibles dans le commerce

Sol 2 = alcool isobutylique

Sol 3 = cyclohexanone.

Huiles minérales

15 HM 1 = huile minérale ayant une teneur en substances non sulfonables supérieure ou égale à 90%

HM 2 = huile minérale ayant une teneur en substances non sulfonables supérieure ou égale à 80%.

Agents tensio-actifs

20 ATA 1 = mélange de nonylphénol polyoxyéthylé (7 moles d'oxyde d'éthylène par mole de substrat), d'oléate polyoxyéthylé de sorbitanne (20 moles d'oxyde d'éthylène par mole de substrat) et de dodécyl-benzène-sulfonate de calcium dans le rapport de 4,9:2,1:3.

25 ATA 2 = mélange de nonylphénol (7 moles d'oxyde d'éthylène) et d'oléate de sorbitanne (20 moles d'oxyde d'éthylène) polyoxyéthylés dans le rapport de 5:3.

30 ATA 3 = mélange de nonylphénol (7 moles d'oxyde d'éthylène) et d'oléate de sorbitanne (20 moles d'oxyde d'éthylène) polyoxyéthylés dans le rapport de 7:3.

35

Handwritten signature

TABLER 1

[illegible]

On a préparé les compositions reprises dans le tableau 1 en mélangeant simplement ensemble les ingrédients à la température ambiante. On a préparé les compositions contenant également des huiles minérales en ajoutant l'huile au mélange des autres ingrédients.

EXEMPLE 2

Détermination de l'activité acaricide sur des oeufs de Panonychus ulmi en hibernation.

En automne, on a détaché des ramilles de pommiers fortement infestées d'oeufs de Panonychus ulmi dans un verger infesté naturellement de mites.

On a ensuite conservé les ramilles dans des conditions naturelles à l'air libre.

Au cours de l'hiver, en travaillant dans un milieu ambiant non chauffé, on a découpé, des ramilles, une petite partie sur laquelle la présence d'oeufs était particulièrement concentrée et, pour chacune de ces parties, on a compté le nombre d'oeufs qui étaient manifestement en vie en éliminant tous les oeufs détériorés et ceux dont l'éclosion était incertaine.

Avec chacun des composés devant être soumis aux essais, on a préparé des compositions et des formulations appropriées et, avec chacune d'elles, on a procédé à un traitement par pulvérisation sur 20 parties de ramilles comportant, au total, environ 800 à 1.000 oeufs.

Après séchage, on a conservé les parties de ramilles à l'air libre sous abri dans des conditions naturelles jusqu'à la fin de l'essai.

On a déterminé les résultats plusieurs jours après la fin de l'éclosion des oeufs lors du contrôle (parties de ramilles infestées traitées uniquement avec une solution hydro-acétonique et un agent tensio-actif) en comptant le nombre d'oeufs non éclos comparativement avec les oeufs existants avant le

traitement et en prenant en considération le nombre d'oeufs non éclos lors du contrôle.

5 En suivant le même procédé, on a également traité des parties de ramilles infestées avec une formulation commerciale contenant du Parathion dans de l'huile minérale.

10 Le tableau 2 ci-après reprend les résultats d'activité de certains composés de l'invention et de certains composés connus contre des oeufs de Panonychus ulmi en hibernation.

15 Etant donné qu'un certain nombre d'oeufs de mites (à la fois au cours de l'essai et du contrôle) peuvent être altérés ou être manquants pour des raisons naturelles indéfinies, les résultats ont été exprimés par classes d'activité plutôt que par des pourcentages qui ne seraient pas appropriés pour le caractère pratique de l'expérience ; en l'occurrence :

++++ = activité acaricide pratiquement complète
 +++ = haute activité
 ++ = activité partielle
 20 + = activité négligeable ou nulle.

25 D'après les résultats repris dans le tableau 2, il apparaît que les composés de l'invention exercent une haute activité contre les oeufs de mites en hibernation.

30 Cette activité est élevée même si les composés sont soumis à des essais sous forme de simples solutions hydro-acétoniques et elle devient pratiquement complète lorsque les composés sont formulés indépendamment de la présence d'une huile minérale.

TABLEAU 2
 Activité acaricide contre les oeufs de Panonychus ulmi en hibernation.

Ingrédient actif (a)	Formulation (b)	Dose d'ingrédient actif (%) [% huile minérale]	Activité acaricide (c)
Composé n° 1	Solution hydro-acétonique	0,05	++++
	CE 20	0,01	+++
	CE 20 + huile minérale	0,05 0,01 0,01 [2]	++++ ++++ ++++
Composé n° 2	Solution hydro-acétonique	0,05 0,01	+++ ++
Composé n° 6	CE 20 CE 20 + huile minérale	0,05 0,01 0,01 [2]	++++ ++++ ++++
Composé n° 9	CE 20 CE 20 + huile minérale	0,05 0,01 0,01 [2]	++++ ++++ ++++
Composé n° 10	CE 20 CE 20 + huile minérale	0,05 0,01 0,01 [2]	++++ ++++ ++++

TABLEAU 2 (suite)

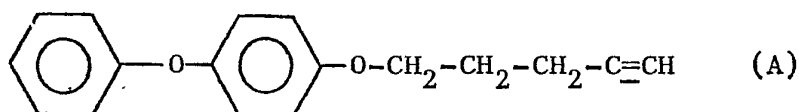
Ingrédient actif (a)	Formulation (b)	Dose d'ingrédient actif (%) [% huile minérale]	Activité acaricide (c)
Composé A (comparaison)	CE 20	0,05	+
		0,01	+
	CE 20 + huile minérale	0,01 [2]	++
Parathion dans de l'huile minérale	Formulation commerciale	0,06 [0,96]	++
Huile minérale	-	[2]	++

Remarques à propos du tableau 2

(a) Ingrédients actifs :

Les composés 1, 2, 6, 9 et 10 suivant l'invention ont été identifiés par leur formule à l'exemple 1 ;

le composé A est un composé de référence (comparaison) de formule :



suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.061.683 ;

le Parathion est le nom commun du composé suivant: phosphorothioate d'O,O-diéthyl-O-p-nitrophényle.

L'huile minérale est une huile minérale ayant une teneur en substances non sulfonables supérieure à 80%. Dans les essais, on a utilisé une émulsion d'huile minérale (80% en poids) dans l'eau.

(b) CE 20 désigne un concentrat émulsionnable à 20% en poids d'ingrédient actif ;

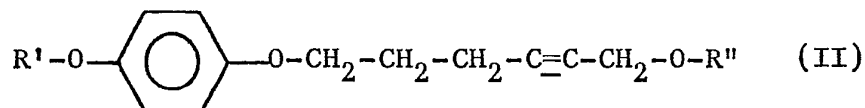
CE 20 + huile minérale est un mélange préparé au moment du traitement.

La solution hydro-acétonique est une solution ou une dispersion de l'ingrédient actif dans un mélange d'eau et d'acétone (acétone : 10% en poids).

(c) On a obtenu d'aussi bons résultats en utilisant des compositions suivant l'exemple 1 contenant les autres composés actifs de formule II énumérés à l'exemple 1, à la fois avec et sans huile minérale.

REVENDICATIONS

1. Compositions acaricides appropriées pour combattre les infestations par les mites en traitant les oeufs de mites en hibernation, caractérisées en ce que, comme ingrédient actif, elles contiennent un ou plusieurs composés de formule :



dans laquelle

R^I représente un groupe alkyle en C_8-C_{11} ;

R^{II} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe allyle ou un groupe $-C-\overset{\overset{R^2}{\parallel}}{O}$ dans lequel

R^2 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe cycloalkyle en C_3-C_6 ou un groupe phényle.

2. Compositions acaricides suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent un composé de formule II comme ingrédient actif, ainsi que des supports inertes, des agents tensio-actifs et éventuellement des huiles minérales.

3. Compositions acaricides suivant la revendication 2, sous forme de concentrats émulsionnables dans lesquels le support est un solvant organique.

4. Compositions acaricides suivant la revendication 3, caractérisées en ce qu'elles ont la composition suivante :

A - Ingrédient actif (composé de formule II)	0,5-50%
	en poids
B - Solvant organique	30-80%
	en poids
C - Agent tensio-actif	0,5-20%
	en poids.

5. Compositions acaricides suivant la revendication 3, caractérisées en ce qu'elles ont la composition suivante :

	A - Ingrédient actif (composé de formule II)	0,5-30%
		en poids
	B - Huile minérale	40-80%
		en poids
5	C - Solvant organique	5-30%
		en poids
	D - Agent tensio-actif	0,5-20%
		en poids.

10 6. Compositions acaricides suivant la revendication 4 ou 5, caractérisées en ce que le solvant organique est choisi parmi les hydrocarbures alkylaromatiques, les alcools et les cétones.

15 7. Compositions acaricides suivant la revendication 4 ou 5, caractérisées en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi les alkylbenzène-sulfonates, les alkylphénols polyoxyéthylés, les huiles végétales polyoxyéthylées, les oléates polyoxyéthylés de sorbitanne et leurs mélanges.

20 8. Compositions acaricides suivant la revendication 5, caractérisées en ce que l'huile minérale est choisie parmi les huiles minérales ayant une teneur en substances non sulfonables supérieure ou égale à 80%.

25 9. Procédé en vue de combattre les infestations des plantes utiles par les mites, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter les oeufs de mites en hibernation en répartissant, sur la zone infestée des plantes, une quantité efficace d'une composition acaricide suivant la revendication 1.

30 10. Procédé en vue de combattre les infestations par les mites suivant la revendication 9, caractérisé en ce que les mites à combattre appartiennent à la famille Tetranychidae, genres : Panonychus, Bryobia et Oligonychus.

11. Procédé en vue de combattre les infestations par les mites suivant la revendication 10, caractérisé en ce que les mites à combattre appartiennent à l'espèce Panonychus ulmi.

5

