



NUMERO DE PUBLICATION : 1002744A4

NUMERO DE DEPOT : 8900025

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: A01N

Date de délivrance : 28 Mai 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Janvier 1989 à 14h40
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ESZAKMAGYARORSZAGI VEGYIMUVEK
3792 SAJOBABONY(HONGRIE)

représenté(e)s par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine
Depage, 13 - B-1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS SYNERGIQUES FONGICIDES ET ACARICIDES CONTENANT DEUX OU TROIS INGREDIENTS ACTIFS.

INVENTEUR(S) : Balogh Karoly, Gyula u.22, HU-3532 Miskolc (HU);Bartha Marta, née Kocsis, Erkel u.8, HU-3792 Sajobabony (HU);Dancs Zsuzsa, née Rozsnyai, Koboltkut u. 13, HU-1118 Budapest (HU);Dombay Zsolt, Arpad u.82, HU-3534 Miskolc (HU)

Priorité(s) 14.01.88 HU HUA 12988 27.10.88 HU HUA 12988

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 28 Mai 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

08900025

INVENTEURS.

Grega Toth Erzsébet
Huszar u. 47, 3526 Miskolc (HU)

Magyar Tömörkényi Magdolna
Marx K.u. 102, 3534 Miskolc (HU)

Nagy Istvan
Tizeshonved u. 20, 3524 Miskolc (HU)

Nagy Jozsef
Derkovits u. 54, 3529 Miskolc (HU)

Sz Nagy Hegyi Gyoengyver
Somlai u. 20/b , 1118 Budapest (HU)

Oros Gyula
Huszar u. 5, 1074 Budapest (HU)

Csaba Pavliscsak
Bocskai u. 6, 3792 Sajobabony (HU)

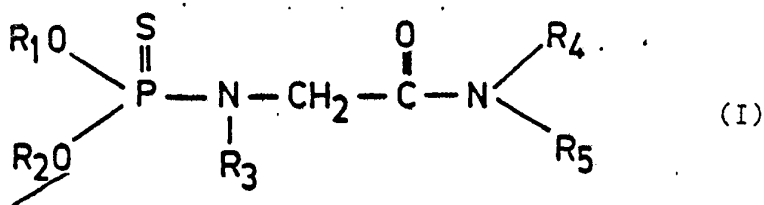
Pasztor Karoly
Koezepszer u. 26, 3529 Miskolc (HU)

Tarpai Gyula
Vasveroe u. 40, 3535 Miskolc (HU)

Urszin Simon Eszter
Sagvary u. 14, 3792 Sayobabony (HU)

"Compositions synergiques fongicides et acaricides contenant deux ou trois ingrédients actifs"

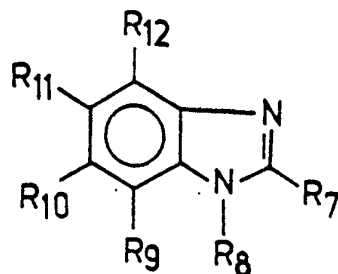
Les compositions selon l'invention contiennent une quantité totale de 0,001-95 % en poids et un rapport de 10:1-1:10 et 20:1:1-1:10:10 respectivement d'un N-alkyl(ène)-N-(O,O-thiophosphoryle substitué)-N'-N'-glycine-amide disubstitué de formule (I)



et de Triforine (N,N'-bis(1-formamido-2,2,2-trichloro-éthyl)-pipérazine) et/ou d'oxyquinoléate de cuivre ou cycloheximide (4-[(2R)-2-[(1S,3S,5S)-(3,5-diméthyl-2-oxo-cyclohexyl)]-2-hydroxyéthyl]-pipéridine-2,6-dione) ou Mancozeb ([Mn+Zn]éthylène-bis-dithiocarbamate) et/ou d'un dérivé benzimidazol de formule (II)

08900025

5

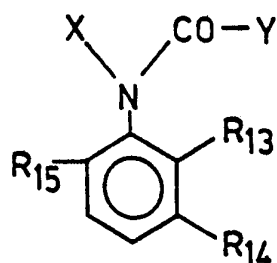


(II)

10

et/ou d'un dérivé phénylamide de formule (III)

15

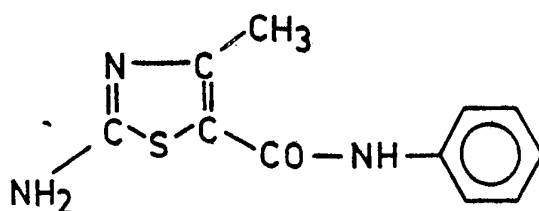


(III)

20

et/ou de F-849 de formule IV

25



(IV)

30

et/ou de Folpet (N-(trichloro-méthylthio)-phtalimide)
 et/ou de Captafol (N-(1,1,2,2-tétrachloro-éthylthio)-
 tétrahydro-phtalimide) et/ou de Iprodione (1-isopropyl-
 carbamoyl-3-(3,5-dichlorophényl)-hydantoïne) et/ou de
 Nystatine et/ou de Quintozène (pentachloro-nitroben-
 zène), et/ou S-39475 de (3,4-diéthoxyphényl-isopropyl-
 carbamate) comme ingrédients actifs en mélange avec des
 véhicules connus solides ou liquides ou avec des di-
 luants et d'autres additifs, par exemple des agents
 émulsifiants, dispersants, mouillants, stabilisants et

35

améliorants de l'activité.

Les N-alkyl(ène)-N-(O,O-thiophosphoryl disubstitués)-N,N'-glycine amides disubstitués sont décrits dans le brevet HU-PS n° 194 258 et peuvent être largement utilisés avec de nombreux fruits (par exemple pomme, poire, abricot, pêche, prune, raisin), des légumes (par exemple haricot, soja, des cultures (par exemple houblon) et des plantes d'agrément (par exemple rose, gerbera, oeillet) en protection contre différents parasites tels que papillons phytophages, différents insectes, par exemple poux des plantes, mouches vertes, mouches, mites, aussi bien que contre certains champignons pathogènes, par exemple *Phytophthora infestans*, *Botrytis cynerea*, *Podosphaera leucotricha*, *Uromyces appendiculatus*, *Erwinia caratuvora*, *Erysiphe graminis*, *Kuseia oryzae*, *Helminthosporium carbonum*.

La composition fongicide (Saprol) contenant le Triforine comme ingrédient actif est utilisées dans les vergers (par exemple de pommier), pour la vigne, le blé d'hiver et dans les cultures de houblon contre le mildiou poudreux, avec les fruits à noyau contre les infections monilia et maladies des pousses, avec les plantes d'ornement par exemple l'oeillet, contre la rouille de l'oeillet.

L'activité fongicide protectrice du complexe de cuivre de (8-oxyquinoline) a été décrite pour la première fois par Powell (*Phytopathology*, 36, p. 573, (1946)).

Les compositions fongicides contenant du cycloheximide comme ingrédient actif ont été préconisées pour l'utilisation contre les champignons pathogènes des plantes.

La composition fongicide contenant du Mankozeb comme ingrédient actif (Dithane M-45) est utile pour combattre différentes maladies provoquées par les

champignons, sauf le mildiou poudreux, la gale de la poire, la pourriture brune de l'abricot, de la pêche et de la cerise, le feu rouge, le mildiou duvetoux du raisin et la rouille de l'oeillet et pour traiter les semences des céréales de printemps et d'hiver et les semences de tournesol, pour lutter contre le charbon, généralement en combinaison avec Chinoin Fundazol.

Les compositions fongicides contenant des dérivés de benzimidazole de formule (II) sont utilisées en agriculture et horticulture. Par exemple la composition Kolfugo 250 FW contenant du Carbendazim (benzimidazolyl-2-carbamate de méthyle) comme ingrédient actif (dont l'activité fongicide est décrite dans le brevet US n° 3 647 443) est utilisée avec les céréales d'automne et de printemps contre le mildiou poudreux des céréales et la pourriture fusarium des céréales, avec la betterave sucrière contre la rouille des feuilles cercospora et contre différentes maladies en plaques du tournesol. En outre, par exemple la composition Tecto 450 FW contenant du Thiabendazole est utilisée contre différentes maladies du stockage de pomme de terre et contre différents champignons infectant les racines dans le sol, par exemple contre les espèces Fusarium et Rhizoctonia.

Les dérivés phénylamides de formule (III), qui peuvent être des dérivés d'acylalanine par exemple Metalaxyl (méthyl-N-(2-méthoxy-acétyl)-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninate), Benalaxyl (méthyl-N-phénylacétyl-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninate) ou Furalaxyl (méthyl-N-(2-furoyl)-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninate); des dérivés d'acétamide, par exemple Ofurace (2-chloro-N-(2,6-diméthylphényl)-N-(tétrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acétamide) ou Oxadixyl (N-(2,6-diméthylphényl)-2-méthoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acétamide), des dérivés de carboxamide, par exemple Cyprofuram (N-(3-chlorophényl)-

N-(tétrahydro-2-oxo-3-furanyl`-cyclopropane carboxa-
mide) sont les ingrédients actifs de fongicides systé-
miques, par exemple Ridomil, Galben, Fongarid, Caltan,
Sandofan Vinicur qui ont surtout été efficaces contre
5 les champignons Oomycètes, spécialement en agriculture
et horticulture. Ces ingrédients actifs, compositions
et leur application sont décrits par exemple dans le
"Manuel des Pesticides, 1983. Les compositions fongi-
cides (par exemple Buvidid, Folpan, Ortho-Phaltan,
10 Difolatan) contenant des dérivés de phtalimide, par
exemple Folpet ou Captotol, peuvent être utilisés à
la protection du raisin et de différents fruits et
légumes contre l'attaque fongique, sauf le mildiou :
poudreux.

15 Les compositions fongicides (par exemple
Rovral, Botrilex) contenant de l'Iprodione ou du
Quintozone comme ingrédient actif sont utilisées
contre les maladies fongiques des céréales, des lé-
gumes et des plantes d'ornement, par exemple contre
20 les espèces Botrytis, Sclerotium et Rhizoctonia.

Les F-849 et S-39475 sont de nouveaux composés
ayant une activité fongicide, et dont le spectre d'ac-
tivité est maintenant en cours d'examen.

25 Nous avons trouvé qu'en mélangeant des compo-
sés de formule (I) ayant surtout une activité acaricide
avec un ou deux autres composés ayant une activité fon-
gicide, choisis parmi Triforine, oxyquinolate de cuivre,
cycloheximide, Mankozeb, dérivés de benzimidazole de
formule (II), dérivés phénylamide de formule (III),
30 F-849 de formule (IV), Folpet, Captotol, Iprodione,
Nystatine, quintozone ou S-39475 on obtient des compo-
sitions synergiques fongicides et acaricides.

La présente invention propose donc des compo-
sitions synergiques fongicides et acaricides contenant
35 deux ou trois ingrédients actifs pour une quantité

- totale de 0,001-95 % en poids dans un rapport de 10:1-1:10 et 20:1:1-1:10:10, choisis dans le groupe constitué de N-alkyl(ène)-N-(O,O-thiophosphoryle di-substitué)-N',N'-glycine amide disubstitué de formule
- 5 générale (I), dans laquelle
- R_1 et R_2 sont identiques et représentent un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone, substitué éventuellement par un ou deux atomes d'halogène ou un alcoxy ayant 1-3 atomes de carbone, cycloalkyle ayant
- 10 3-6 atomes de carbone, alcényle ayant 2-6 atomes de carbone ou phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène,
- R_3 représente un alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, alcényle ayant 2-6 atomes de carbone ou alcoxyalkyle
- 15 dans lequel les deux restes alkyles contiennent 1-3 atomes de carbone,
- R_4 et R_5 sont identiques et représentent un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone, un alcényle ayant 2-6 atomes de carbone, ou
- 20 R_4 et R_5 sont différents et représentent l'hydrogène, un alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, alcényle ayant 2-6 atomes de carbone, cycloalkyle ayant 3-6 atomes de carbone, cycloalkyle ayant 3-6 atomes de carbone, phényle, benzyle, phényle substitué par
- 25 un ou deux groupes alkyles ayant 1-3 atomes de carbone ou atomes d'halogène et/ou trihalogénométhyle, alcoxyalkyle dans lequel les deux restes contiennent 1-3 atomes de carbone, un groupe de formule
- 30 $-(CH_2)_n-R_6$, dans lequel n est 0-3, et R_6 représente le 1,2,4-triazolyle, 3-furyle, 2-furyle, 2-thiényle, pyrrolidinyle, pyranyle, pyridyle, 2-imidazolyle, 2-imidazoliny-4, oxazolyle, thiadiazolyle, pipéridyle, morpholinyle, aziridinyle, thiolanyle, 1,3-dioxolanyle ou
- 35 R_4 et R_5 forment avec l'atome d'azote adjacent un

08900025

groupe hexaméthylèneimino -
et de Triforine et/ou d'oxyquinolate de cuivre ou de
cycloheximide ou de Mankozeb et/ou de dérivé de benzi-
midazole de formule générale (II),

5 dans laquelle

R_7 représente un alkyle ayant 1-6 atomes de carbone
éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes
d'halogène, un amino éventuellement substitué par un
méthoxy-carbonyle, un cyano, un groupe de formule
10 CS-NH-R' dans lequel R' représente un atome d'hy-
drogène, un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone, un
alcényle ayant 2-4 atomes de carbone, un alcynyle,
un alcoxycarbonyle, un cycloalkyle, un aryle ou un
acyle, de plus R_7 peut être aussi un groupe hétéro-
15 cyclique à 4-6 membres comprenant 1-3 hétéroatomes
choisis dans le groupe de l'oxygène et/ou du soufre
et/ou de l'azote,

R_8 représente l'hydrogène, $-CO-NH-C_4H_9$, $-CO-NH-(CH_2)_5-$
CN, le benzoyloxy ou un groupe de formule $-SO_2-R''$ dans
20 lequel R'' est un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone
substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène; un
cycloalkyle, amino éventuellement substitué par un ou
deux alkyles; ou un groupe hétérocyclique à 4-6 membres
contenant 1-3 hétéroatomes choisis dans le groupe de
25 l'oxygène et/ou le soufre et/ou l'azote,

R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} représentent indépendamment l'un
de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène,
un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone, un alcényle
ayant 2-4 atomes de carbone, un alcynyle ayant 2-4
30 atomes de carbone, chacun pouvant éventuellement
être substitué par un ou plusieurs atomes d'halo-
gène, alcoxy, alcényloxy, alcynyloxy, alkylthio,
alcénylthio, alcynylthio, alcoxycarbonyle ou acyle,
chacun contenant au maximum 6 atomes de carbone,
35 un aryle, nitro, cyano, isocyanato, thiocyanato,

isothiocyanato, amino, sulfamoyle, aryloxy, alkyl-
 SO_n , aryl- SO_n dans lesquels n est 0-2.
et/ou de dérivé phénylamide de formule générale (III),
dans laquelle

- 5 X représente un atome d'hydrogène, un alcoxycarbonyle
alkyle, dans lequel les deux restes alkyles con-
tiennent 1-3 atomes de carbone, un tétrahydro-2-oxo-
3-furannyle, 2-oxo-3-oxazolidinyle, 3-méthyl-4,5-
isoxazol-dione-imino,
- 10 Y représente un atome d'hydrogène, un alkyle ayant
1-4 atomes de carbone éventuellement substitué par
1-3 atomes d'halogène, un cycloalkyle ayant 3-6
atomes de carbone, un alcoxyalkyle, dans lequel les
deux restes alkyles contiennent 1-3 atomes de car-
bone, un phényle, un benzyle ou des groupes hétéro-
cycliques à 4-6 membres comprenant 1-3 hétéroatomes
choisis dans le groupe de l'oxygène et/ou du soufre
et/ou de l'azote,
- 15 R_{13} , R_{14} et R_{15} représentent indépendamment l'un de
l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène,
un alkyle ayant 1-3 atomes de carbone, un alcényle
ou un alcynyle ayant tous deux 2-4 atomes de car-
bone,
- 20 et/ou de F-849 de formule (IV) et/ou de Folpet et/ou
de Captofol et/ou d'Iprodione et/ou de Nystatine et/ou
de Quintozene, et/ou de S-39475, en mélange avec des
véhicules connus solides ou liquides et/ou des di-
luants et éventuellement d'autres additifs, par exemple
des agents émulsifiants, dispersants, mouillants, sta-
bilisants et améliorants d'activité.
- 30

Un véhicule dans une composition selon l'in-
vention est tout matériau avec lequel l'ingrédient ac-
tif est formulé pour faciliter l'application sur l'en-
droit à traiter, qui peut être par exemple une plante,
des semences ou un sol, ou pour faciliter le stockage,

35

le transport ou la manipulation. Un véhicule peut être un solide ou un liquide y compris un matériau qui est normalement gazeux mais qui a été comprimé pour donner un liquide et un quelconque des véhicules normalement
5 utilisés en formulation de compositions pesticide et fongicide peut être utilisé.

Dzs véhicules solides appropriés comprennent par exemple des silicates synthétiques, terre de diatomée, talc.

10 Des véhicules liquides comprennent par exemple des hydrocarbures, éventuellement halogénés, des hydrocarbures aromatiques, du diméthylformamide.

Les compositions agricoles sont souvent formulées et transportées sous forme concentrée qui est ensuite diluée par l'utilisateur avant l'application.
15 La présence d'une petite quantité d'un véhicule qui est un agent tensio-actif facilite ce processus.

Un agent tensio-actif peut être un agent émulsifiant, un agent dispersant ou un agent mouillant; il
20 peut être non ionique ou ionique.

Les compositions de l'invention peuvent être par exemple formulées sous forme de poudre mouillable, poudres, granulés, solutions, concentrés émulsionnables, émulsions, suspensions, concentrés de suspension.
25 Les concentrés émulsionnables, les poudres mouillables et les poudres sont préférés.

L'invention fournit en outre un procédé pour maîtriser des parasites et des champignons, qui comprend l'application d'une composition selon l'invention en quantité suffisante sur la plante.
30

Les composés préférés de formule (I) utilisés en tant qu'un des ingrédients actifs dans les compositions selon l'invention sont rassemblés dans le Tableau I suivant.

Tableau I

08900025

N.º	Substituants				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
5	1. éthyle	éthyle	éthyle	phényle	méthyle
	2. éthyle	éthyle	éthyle	phényle	éthyle
	3. éthyle	éthyle	éthyle	phényle	i-propyle
	4. éthyle	éthyle	allyle	allyle	H
	5. éthyle	éthyle	allyle	i-propyle	phényle
10	6. éthyle	éthyle	i-propyle	phényle	i-propyle
	7. chloro- -éthyle	chloro- -éthyle	allyle	allyle	H
	8. éthyle	éthyle	éthyle	2,6-di- éthyl- -phényle	H
15	9. éthyle	éthyle	éthyle	2,6-di- méthyl- -phényle	H
	10. éthyle	éthyle	éthyle	2-méthyl- -6-éthyl- -phényle	H
20	11. éthyle	éthyle	éthyle	allyle	allyle
	12. éthyle	éthyle	méthyle	n-propyle	n-propyle
	13. éthyle	éthyle	n-propyle	n-propyle	n-propyle
	14. éthyle	éthyle	i-propyle	n-propyle	n-propyle
	15. éthyle	éthyle	n-butyle	n-propyle	n-propyle
	16. éthyle	éthyle	i-butyle	n-propyle	n-propyle
	17. éthyle	éthyle	éthyle	n-propyle	n-propyle

Suite du Tableau I

08900025

N ^o	Substituants				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
5	18. éthyle	éthyle	éthyle	éthyle	éthyle
	19. éthyle	éthyle	allyle	éthyle	éthyle
	20. éthyle	éthyle	i-propyle	éthyle	éthyle
	21. éthyle	éthyle	allyle	n-propyle	n-propyle
	22. éthyle	éthyle	éthyle	cyclo-	H
10				hexyle	
	23. éthyle	éthyle	éthyle	hexa-	
				méthylène	
	24. éthyle	éthyle	éthyle	3-chloro-	H
				-phényle	
15	25. n-butyle	n-butyle	éthyle	allyle	allyle
	26. i-butyle	i-butyle	allyle	allyle	allyle
	27. n-propyle	n-propyle	éthyle	allyle	allyle
	28. éthyle	éthyle	éthyle	3,4-di-	H
				chloro-	
20				-phényle	
	29. éthyle	éthyle	éthyle	cyclo-	méthyle
				hexyle	
	30. méthyle	méthyle	éthyle	benzyle	H
	31. éthyle	éthyle	éthyle	n-butyle	n-butyle
25	32. éthyle	éthyle	éthyle	4-tri-	n-butyle
				fluoro-	
				-méthyl-	
				-phényle	

Suite du Tableau I

08900023

N°	Substituants				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
5	33. éthyle	éthyle	éthyle	4-bromophényle	H
	34. méthyle	méthyle	éthyle	4-fluoro- -phényle	H
	35. éthyle	éthyle	éthyle	4-méthyl- -phényle	H
10	36. allyle	allyle	éthyle	allyle	allyle
	37. phényle	phényle	éthyle	n-propyle	n-propyle
	38. cyclo- -hexyle	cyclo- -hexyle	éthyle	allyle	allyle
	39. méthoxy- -éthyle	méthoxy- -éthyle	éthyle	allyle	allyle
15	40. éthoxy- -éthyle	éthoxy- -éthyle	éthyle	n-propyle	n-propyle
	41. éthyle	éthyle	éthyle	2,6-diéthyl- -phényle	éthoxy- -méthyle
	42. éthyle	éthyle	éthyle	2,6-diéthyl- -phényle	méthoxy- -méthyle
20	43. éthyle	éthyle	éthyle	2-méthyl-2- -éthyl- -phényle	méthoxy- -méthyle
	44. éthyle	éthyle	éthyle	i-propyle	i-propyle
25	45. éthyle	éthyle	n-propyle	i-propyle	i-propyle
	46. i-propyle	i-propyle	allyle	allyle	H
	47. éthyle	éthyle	n-propyle	i-butyle	i-butyle

Suite du Tableau I

08900025

N °	S u b s t i t u a n t s				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
5	48. éthyle	éthyle	éthyle	i-butyle	i-butyle
	49. éthyle	éthyle	éthyle	éthyle	cyclo- -hexyle
	50. éthyle	éthyle	n-propyle	éthyle	cyclo- -hexyle
10	51. éthyle	éthyle	éthyle	morpholinyle	H
	52. éthyle	éthyle	n-propyle	morpholinyle	H
	53. éthyle	éthyle	éthyle	pipéridyle	H
	54. éthyle	éthyle	n-propyle	pipéridyle	H
	55. méthyle	méthyle	éthyle	cyclo- hexyle	éthyle
15	56. méthyle	méthyle	n-propyle	cyclo- hexyle	H
	57. méthyle	méthyle	n-propyle	phényle	i-propyle
	58. méthyle	méthyle	éthyle	phényle	i-propyle
	59. méthyle	méthyle	allyle	phényle	i-propyle
20	60. méthyle	méthyle	n-propyle	n-propyle	n-propyle
	61. méthyle	méthyle	n-butyle	n-propyle	n-propyle
	62. méthyle	méthyle	i-butyle	n-propyle	n-propyle
	63. méthyle	méthyle	allyle	n-propyle	n-propyle
	64. méthyle	méthyle	éthyle	i-butyle	i-butyle
25	65. méthyle	méthyle	n-propyle	i-butyle	i-butyle
	66. méthyle	méthyle	éthyle	n-propyle	n-propyle
	67. éthyle	éthyle	éthyle	2-chloro- phényle	H

Suite du Tableau I

08900025

N°	R ₁	R ₂	Substituants		R ₅
			R ₃	R ₄	
5	68. éthyle	éthyle	éthyle	3-trifluoro- méthyl-4- chlorophényle	H
	69. éthyle	éthyle	éthyle	4-trifluoro- méthyl-phényle	H
10	70. éthyle	éthyle	éthyle	4-chlorophényle	H
	71. éthyle	éthyle	éthyle	4-fluoro-phényle	H
	72. éthyle	éthyle	allyle	benzyle	H
	73. éthyle	éthyle	n-propyle	benzyle	H
15	74. éthyle	éthyle	n-butyle	benzyle	H
	75. méthyle	méthyle	éthyle	i-propyle	i-propyle
	76. méthyle	méthyle	n-propyle	benzyle	H
	77. éthyle	éthyle	n-propyle	i-propyle	phényle
20	78. éthyle	éthyle	éthoxy- -propyle	n-propyle	n-propyle
	79. éthyle	éthyle	éthoxy- -propyle	phényle	i-propyle
	80. éthyle	éthyle	éthyle	éthoxy- -propyle	H
	81. éthyle	éthyle	n-propyle	éthoxy- -propyle	H
25	82. éthyle	éthyle	allyle	éthoxy- -propyle	H

Suite du Tableau I

08900025

N°	Substituants				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
5	83. méthyle	méthyle	éthyle	phényle	i-propyle
	84. chloro-	chloro-	éthyle	phényle	i-propyle
	-éthyle	-éthyle			
	85. phényle	phényle	éthyle	phényle	i-propyle
	86. 3-chloro-	3-chloro-	éthyle	phényle	i-propyle
10	-phényle	-phényle			
	87. chloro-	chloro-	éthyle	n-propyle	n-propyle
	-éthyle	-éthyle			
	88. méthyle	méthyle	allyle	allyle	H
	89. i-propyle	i-propyle	éthyle	n-propyle	n-propyle
15	90. éthyle	éthyle	éthyle	2,6-di-	1,2,4-triazolyl-
				méthyl-	-1-méthyle
				-phényle	
	91. cyclo-	cyclo-	méthyle	cyclo-	3-furyle
	propyle	propyle		propyle	
20	92. dichloro-	dichloro-	éthyle	H	2-furfuryle
	-méthyle	-méthyle			
	93. n-propyle	n-propyle	méthyle	benzyle	2-thiényle
	94. bromo-	bromo-	allyle	allyle	2-thényle
	-éthyle	-éthyle			
25	95. allyle	allyle	n-hexyle	méthyle	pyrrolidinyle
	96. vinyle	vinyle	allyle	allyle	pyranyle
	97. méthoxy-	méthoxy-	méthyle	benzyle	pyridyle
	-méthyle	-méthyle			

Suite du Tableau I

08900025

N.º	Substituants				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
5	98. méthyle	méthyle	n-pentyle	méthyle	2-imidazolyle
	99. allyle	allyle	éthyle	éthyle	2-imidazoli - nyl-4
	100. phényle	phényle	méthyle	méthyle	oxazolyle
	101. éthyle	éthyle	vinyle	H	thiadiazolyle
	102. méthyle	méthyle	n-pentyle	benzyle	pipéridyle
10	103. éthoxy- -méthyle	éthoxy- -méthyle	méthyle	éthyle	morpholinyle
	104. cyclo- hexyle	cyclo- hexyle	méthyle	n-butyle	aziridinyle
	105. éthyle	éthyle	n-pentyle	n-pentyle	thiolanyle
15	106. n-pentényle	n-pentényle	éthyle	éthyle	1,3--dioxolanyle

25 Les compositions synergiques fongicides et acaricides selon l'invention sont illustrées par les Exemples suivants non limitatifs. Dans les Exemples - sauf indication contraire - les quantités des composants sont toujours données en % en poids.

08900025

Exemple 1

Concentré émulsifiable (35 EC)

5 30 % du composé 17 du Tableau I (appelé ci-dessous composé I/17) et 5 % de Carbendazim sont dissous dans un mélange de solvants comprenant 28,5 % de xylène et 28,5 % de diméthylformamide. A la solution ainsi obtenue on a ajouté 6 % d'Emulsogen IP-400 (alkylphénol polyglycoléther) et 2 % d'Emulsogen EL-400 (oléate de polyéthylène glycol) comme agents émulsifiants et la solution a été ajoutée jusqu'à ce qu'elle devienne claire, puis elle est filtrée. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient le composé I/17 et le Carbendazim pour une concentration totale de 35 % et dans un rapport de 6:1.

15 En suivant le mode opératoire ci-dessus mais en utilisant un quelconque autre composé du Tableau I avec le Carbendazim on peut préparer de manière semblable des compositions 35 EC.

Exemple 2

20 Poudre mouillable (35 WP)

Dans un mélangeur de laboratoire 30 % du composé I/17 est pulvérisé sous agitation sur 40 % de Sipernat 50 (véhicule silicate synthétique, sous forme d'une masse fondue, ensuite on ajoute 5 % de Carbendazim ingrédient actif, 15 % de terre siliceuse comme véhicule, 2 % de mouillant Netzer 1S (sel de sodium d'acide sulfonique aliphatique) comme agent mouillant, 3 % d'agent dispersant 1494 (condensat crésol/formaldéhyde= et 5 % de poudre de liqueur résiduaire au sulfite. 25 Après quoi, le mélange obtenu est homogénéisé sous agitation et finement broyé dans un broyeur de laboratoire, du type Alpine 63C. La composition de poudre mouillable ainsi obtenue contient le composé I/17 et le Carbendazim pour une quantité totale de 35 % et un ratio de 30 6:1. 35

08900025

En suivant le mode opératoire ci-dessus, mais en utilisant tout autre composé du Tableau I et du Carbendazim, on peut préparer des compositions similaires de 35 WP.

5 Exemple 3

Poudre mouillable (35 WP)

Le mode opératoire de l'Exemple 2 est suivi mais au lieu de Carbendazim comme ingrédient actif on utilise le Triforine pour une quantité totale de 35 % et un ratio de 6:1.

10. Exemple 4

Concentré émulsionnable (20 EC)

18 % d'un composé I/17 et 2 % de Triforine comme ingrédients actifs sont dissous sous agitation dans un mélange solvant de 42 % de xylène et 30 % de N-méthyl-pyrrolidone et ensuite on ajoute 6,5 % d'Emulsogen IP-400 et 1,5 % d'Emulsogen EL-400 comme agent émulsionnant et ensuite on suit le mode opératoire de l'Exemple 1. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient le composé I/17 et le Triforine pour une quantité totale de 20 % et dans un ratio de 9:1.

20 Exemple 5

Poudre mouillable (40 WP)

Dans un mélangeur de laboratoire 35 % du composé I/17 est pulvérisé sous agitation sur 40 % de véhicule Sipernat 50 sous forme de masse fondue, après quoi on ajoute 5 % d'ingrédient actif Triforine, 10 % de terre siliceuse comme véhicule, 2 % de Netzer IS comme mouillant, 3 % de Dispersant 1494 et 5 % de poudre de liqueur résiduaire au sulfite comme agents dispersants et on continue par le mode opératoire de l'Exemple 2. La composition de poudre mouillable ainsi obtenue contient le composé I/17 et le Triforine pour une quantité totale de 40 % et dans un ratio de 7:1.

08900025

Exemple 6

Concentré émulsionnable (20 EC)

On suit le mode opératoire de l'Exemple 4 mais en utilisant 15 % du composé I/17 et 5 % de Triforine.
5 Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient les deux ingrédients actifs pour une quantité totale de 20 % et dans un ratio de 3:1.

Exemple 7

Concentré émulsionnable (50 EC)

10 45 % de composé I/17 et 5 % de Carbendazim sont dissous dans le mélange de 25 % de xylène et 17 % de diméthylformamide et on ajoute 6 % d'Emulsogen IP-400 et 2 % d'Emulsogen EC-400 comme agents émulsion-
15 nants sous agitation et on suit le mode opératoire de l'Exemple 1. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient les deux ingrédients actifs en question pour une quantité de 50 % dans un ratio de 9:1.

En suivant le mode opératoire ci-dessus mais en utilisant tout autre composé du Tableau I et du Carbendazim comme ingrédients actifs, on obtient un
20 concentré analogue 50 EC.

Exemple 8

Concentré émulsionnable (25 EC)

20 % du composé I/17 et 5 % de Triforine sont
25 dissous dans le mélange de 37 % de xylène et 30 % de N-méthylpyrrolidone, et on ajoute sous agitation 5 % d'Emulsogen IP-400 et 3 % d'Emulsogen EL-400 et on poursuit avec le mode opératoire de l'Exemple 1. Le
30 concentré émulsionnable ainsi obtenu contient les deux ingrédients actifs en question pour une quantité totale de 25 % et dans un ratio de 4:1.

Exemple 9

Poudre mouillable (25 WP)

Dans un mélangeur de laboratoire on pulvérise
35 15 % du composé I/17 sur 50 % de véhicule Sipernat 50,

5 après quoi on ajoute sous agitation 10 % de Triforine
comme ingrédient actif, 15 % de terre de silice comme
véhicule, 2 % de Netzer IS comme agent mouillant,
4 % de Dispersant 1494 et 4 % de poudre de liqueur ré-
siduaire au sulfite comme agents dispersants et on con-
tinue avec le mode opératoire de l'Exemple 2. La poudre
mouillable ainsi obtenue contient le composé I/17 et
le Triforine pour une quantité totale de 25 % et dans
un ratio de 3:2.

10 Exemple 10

Poudre mouillable (25 WP)

Le mode opératoire de l'Exemple 9 est suivi en
utilisant les deux ingrédients actifs à une concentra-
tion de 12,5 %. La poudre mouillable ainsi obtenue
15 contient le composé I/17 et le Triforine pour une
quantité totale de 25 % dans un ratio de 1:1.

Exemple 11

Poudre mouillable (50 WP)

Dans un mélangeur de laboratoire on pulvérise
20 20 % du composé I/17 sur 30 % de véhicule Sipernat 50
et 30 % d'ingrédient actif Triforine, 10 % de terre de
silice comme véhicule, 2 % de Netzer IS comme agent
mouillant, 2 % de Dispersant 1494 et 6 % de poudre de
liqueur résiduaire au sulfite et on poursuit par le
25 mode opératoire de l'Exemple 2. La poudre mouillable
ainsi obtenue contient les deux ingrédients actifs
pour une concentration totale de 50 % et dans un ratio
de 2:3.

Exemple 12

30 Poudre mouillable (50 WP)

On suit le mode opératoire de l'Exemple 11 en
utilisant 15 % du composé I/17 et 35 % de Triforine
comme ingrédients actifs. La poudre mouillable ainsi
obtenue contient les ingrédients actifs en question
35 pour une concentration totale de 50 % et dans un ratio

de 3:7.

08900025

Exemple 13

Poudre mouillable (77 WP)

5 Dans un mélangeur de laboratoire un mélange
7 % du composé I/17, 70 % de Triforine, 13 % de Siper-
nat 50 comme véhicule, 2 % de Netzer IS comme agent
mouillant, 3 % de Dispersant 1494 et 5 % de poudre
de liqueur résiduaire au sulfite et on les broie fine-
ment dans un broyeur du type Alpine 63C. La compo-
10 sition mouillable ainsi obtenue contient les deux ingréd-
ients actifs en question pour une concentration to-
tale de 77 % dans un ratio de 1:10.

Exemple 14

Concentré émulsionnable (35 EC)

15 25 % du composé I/17, 5 % de Carbendazim et
5 % de Triforine comme ingrédients actifs sont dis-
sous dans le mélange de 32 % de xylène et 25 % de
diméthylformamide et on ajoute à la solution 6 %
d'Emulsogen IP-400 et 2 % d'Emulsogen EL-400 et on
20 poursuit à l'aide du mode opératoire de l'Exemple 1.
Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient les
trois ingrédients actifs pour une concentration totale
de 35 % et dans un ratio de 5:1:1.

25 En suivant le mode opératoire ci-dessus mais
en utilisant tout autre composé du Tableau I avec le
Carbendazim et le Triforine on peut obtenir des compo-
sitions similaires 35 EC contenant trois ingrédients
actifs.

Exemple 15

30 Poudre mouillable (35 WP)

Dans un mélangeur de laboratoire on mélange
25 % de composé I/17, 5 % de Carbendazim et 5 % de
Triforine comme ingrédients actifs, 35 % de Siper-
nat 50 et 20 % de terre de silice comme véhicules, 2 % de
35 Netzer IC, comme agent mouillant, 3 % de Dispersant

08900025

1494 et 5 % de poudre de liqueur résiduaire au sulfite comme agents dispersants et on les broie finement dans un broyeur du type Alpine 63C. La poudre mouillable ainsi obtenue contient les trois ingrédients actifs en question pour une quantité totale de 35 % dans un ratio de 5:1:1.

En suivant le mode opératoire ci-dessus mais en utilisant tout autre composé du Tableau I avec le Car bendazim et le Triforine, on obtient des compositions similaires 35 WP contenant 35 % d'ingrédients actifs.

Exemple 16

Concentré émulsionnable (60 EC)

50 % de composé I/17, 5 % de Car bendazim et 5 % de Triforine sont dissous dans le mélange de 16 % de xylène et 16 % d'Isoforone (3,5,5-triméthylcyclohexène-2-one, brevet GB n° 2 029 415), on ajoute à la solution 6 % d'Emulsogen IP-400 et 2 % d'Emulsogen EL-400 comme agents émulsifiants et on poursuit avec le mode opératoire de l'Exemple 1. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient le composé I/17, le Car bendazim et le Triforine, pour une concentration totale de 60 % et dans un ratio de 10:1:1.

Exemple 17

Poudre mouillable (84 WP)

Dans un mélangeur de laboratoire on mélange 4 % du composé I/17, 40 % de Car bendazim, et 40 % de Triforine comme ingrédients actifs, 8 % de Sipernat 50 comme véhicule, 1,5 % de Netzer IS comme agent mouillant, 2,5 % de dispersant 1494 et 4 % de poudre de liqueur résiduaire au sulfite comme agents dispersants et après on les broie finement dans un broyeur du type Alpine 63C. La poudre mouillable ainsi obtenue contient le composé I/17, le Car bendazim et le Triforine pour une concentration totale de 84 % dans un ratio de

08900025

1:10:10.

L'activité fongicide et acaricide des compositions préparées selon les Exemples 1-17 ci-dessus est démontrée par les Exemples biologiques suivants.

5 Exemple 18

Activité fongicide contre les conidies du mildiou
poudreux

Les compositions des Exemples 4, 5 et 6 contenant le composé I/17 et le Triforine en ratio de 9:1,
10 7:1 et 3:1 ont été mélangées avec du milieu de culture aqueux agar agar à une concentration de 2 mg d'ingrédient actif/litre, immédiatement avant de fermer les plaques. Les deux ingrédients actifs ont aussi été testés séparément, à une concentration de 0,2-10mg
15 d'ingrédient actif/litre, sous forme d'une formulation préparée selon les Exemples 4 et 5.

Quatre différentes conidies de mildiou poudreux ont été prélevées sur des plantes élevées en serre et testées sur film de cellophane placé sur des plaques
20 d'agar agar. Le test a été réalisé selon le test de Gy. Sz. Nagy, (Növényvédelem, XI. (9), [1975], 397-400). Les résultats obtenus ont été calculés en % d'inhibition rapporté au témoin non traité.

L'effet à attendre (effet synergique) de la
25 composition a été calculé selon Colby en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Efficacité \% (E}_i\text{)} = X + Y - \frac{XY}{100}$$

30 dans laquelle

X est l'effet de l'ingrédient actif A utilisé à un ratio de p (kg/ha), calculé dans le pourcentage du témoin,

Y est l'effet de l'ingrédient actif B utilisé à un
35 ratio de q (kg/ha), calculé dans le pourcentage du

03900025

témoin.

E_i est l'effet synergique obtenu en utilisant A + B
à un ratio de p + q (kg/ha), calculé dans le pour-
centage du témoin.

5 Les résultats calculés et trouvés sont rassem-
blés dans le Tableau suivant.

35
30
25
20
15
10
5

TABLEAU II

N°	Nom d'ingrédients actifs	Quantité mg/l d'ingrédients actifs	Ratio	Inhibition % de différentes espèces de mildiou poudreux											
				Sphaerotheca fuliginea				betae				heraclei			
				effet calc.	effet trouvé %	effet sup. %		effet calc.	effet trouvé %	effet sup. %		effet calc.	effet trouvé %	effet sup. %	
1	I/17 Triforine	10			0				0				0		
2		0,2			17				0				0		
		0,25			33				67				0		
		0,5			57				88				70		
3	Triforine + I/17	0,2													
		1,8	1:9	17	70	53		0	99	99	0	99	99	99	
4	Triforine + I/17	0,25													
		1,75	1:7	33	80	47		67	99	32	0	99	99	99	
5	Triforine + I/17	0,5													
		1,5	1:3	57	100	43		88	100	12	70	100	100	73	

Les données du Tableau II ci-dessus montrent clairement que les fongicides selon l'invention possèdent une activité synergique significative contre les quatre champignons de mildiou poudreux.

5 Exemple 19

Activité fongicide contre Colletotrichum atramentarium

10 Le test décrit dans l'Exemple 18 a été répété sauf qu'à la place du mildiou poreux, les milieux de culture d'agar agar contenant les compositions suivant les Exemples 7-12 ont été infectés avec l'espèce atramentarium. Les données calculées et trouvées ont été rassemblées dans le Tableau III.

Tableau III

15	N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l	Ratio	Inhibition du développement de colonies		
					effet calc. %	effet trouvé %	effet sup. %
20	1.	1/17	25			30	
			22,5			28	
			20			27	
			15			23	
			12,5			21	
			10			19	
25			7,5			12	
30	2.	Triforine	2,5			4	
			5,0			17	
			10			26	
			12,5			28	
			15			29	
			17,5			31	
			25			35	
	3.	1/17 + Triforine	22,5				
			2,5	9:1	30,9	42	11,1

Suite du Tableau III

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l	Ratio	Inhibition du développement de colonies		
				Effet calc. %	Effet trouvé %	Effet sup. %
5	4. 1/17 + Triforine	20 5	4:1	39,4	52	12,6
10	5. 1/17 + Triforine	15 10	3:2	43,0	63	20,0
	6. 1/17 + Triforine	12,5 12,5	1:1	43,1	69	25,9
15	7. 1/17 + Triforine	10 15	2:3	42,5	57	14,5
	8. 1/17 + Triforine	7,5 17,5	3:7	39,3	55	15,7
20						

Les données du Tableau III ci-dessus montrent clairement que les fongicides selon l'invention possèdent une activité synergique significative contre *Colletotrichum atramentarium*. Cette activité présente une valeur maximale quand le ratio de I/17 et de Triforine est de 1:1.

Exemple 20

Activité fongicide contre le mildiou poudreux de la vigne

L'activité fongicide de compositions comprenant des composés du Tableau I en combinaison avec du Carbendazim ou avec du Triforine contre le mildiou poudreux du raisin a été testée sur des petites parcelles de culture de vigne. Le test a été répété trois

fois en utilisant les compositions des Exemples 1-3. Les ingrédients actifs ont aussi été testés séparément sous forme de formulations 35 EC et 35 WP préparées selon les Exemples 1-3.

- 5 L'effet attendu des compositions contenant deux ingrédients actifs a été calculé par l'équation de Colby (voir Exemple 18). Les données calculées et trouvées ont été rassemblées dans le Tableau IV.

35
30
25
20
15
10
5

TABLEAU IV

Nom des ingrédients actifs	Quantité g/ha des ingrédients actifs	Activité contre le mildiou poudreux (Uncinula necator)				
		Feuille infectée %	Infection rapportée au témoin %	Effet calc. %	Effet trouvé %	Effet sup. %
I / 17	350	59	86		14	
I / 3	300	61	88		12	
	350	57	83		17	
I / 56	300	60	87		13	
	350	54	78		22	
	300	53	76,8		23	
Carbendazim	350	29	42		58	
	50	56	81		19	
Triforine	350	8	12		88	
	50	54	78		22	
I / 17 + Carbendazim	300+					
	50	20	29	28,7	71	42,3
I / 17 + Triforine	300+					
	50	3	4	31,4	96	64,6

35 30 25 20 15 10 5

TABLEAU IV (suite)

Nom des ingrédients actifs	Quantité g/ha des ingrédients actifs	Activité contre le mildiou poudreux (Uncinula necator)			
		Feuille infectée %	Infection rapportée au témoin %	Effet calc. %	Effet trouvé %
I / 3 + Carbendazim	300 + 50	22	32	29,5	68
I / 3 + Triforine	300 + 50	3	4	32,1	96
I / 56 + Carbendazim	300 + 50	17	25	37,6	75
I / 56 + Triforine	300 + 50	2	3	39,9	97
Témoin non traité		69	100		0

Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que les composés du Tableau I, dont l'activité acaricide est connue avant tout, possèdent une faible activité fongicide (12-33 %), l'activité fongicide du Carbendazim est un peu plus élevée (19-58 %) et celle du Triforine, qui est connu comme composé fongicide est 88 % pour une dose de 350 g/ha et 22 % pour une dose de 50 g/ha. Cependant en mélangeant les composés du Tableau I avec le Carbendazim ou avec le triforine dans un rapport de 6:1 présente un effet synergique significatif (effet supplémentaire) qui apparaît (37,4-64,6 %) dans le cas de traitement du mildiou poudreux de la vigne.

Exemple 21

Activité fongicide contre le mildiou poudreux de la pomme

Des pommiers Jonathan et Starking plantés sur une parcelle de 35 m² ont été traités le 27 Juillet contre le mildiou poudreux de la pomme (*Podosphaera Lencotricha*) en utilisant une pulvérisation à raison de 700 l/ha, qui contient 350 g/ha d'ingrédient actif, préparée à partir de formulations 35 EC et 35 WP selon les Exemples 14 et 15 respectivement. Les résultats ont été évalués le 17 Août sur la base de l'infection de 25-25 pousses.

Les ingrédients actifs ont aussi été testés séparément sous forme d'une formulation préparée selon les Exemples 14 et 15.

L'effet attendu des compositions contenant trois ingrédients actifs a été calculé sur la base de l'équation de Colby de la manière suivante :

$$E_i = X + Y + Z - \frac{XY + XZ + YZ}{1000} + \frac{XYZ}{10000}$$

dans laquelle

X est l'effet de l'ingrédient actif A utilisé à un ratio de p (kg/ha) et exprimé en pourcent du témoin.

Y est l'effet de l'ingrédient actif B utilisé à un ratio de q (kg/ha) et exprimé en pourcent du témoin.

5 Z est l'effet de l'ingrédient actif C utilisé à un ratio de r (kg/ha) et exprimé en pourcent du témoin,

E_i est l'effet calculé des ingrédients actifs A, B, C utilisés à un ratio de $p + q + r$ (kg/ha) exprimé en pourcent du témoin.

10 Les résultats calculés et trouvés sont rassemblés dans le Tableau V.

Tableau V

Nom des ingrédients actifs	Quantité g/ha	Ratio	A c t i v i t é contre le mildiou poudreux de la pomme			
			Feuille in- fectée, %	Infection rapportée au témoin, %	Activité fongicide effet calculé, %	effet trouvé, % sup. %
I/17	350		13.9	41		59
	250		19.4	57		43
I/3	350		14.3	42		58
	250		20.4	60		40
I/56	350		15.0	44		56
	250		20.8	64		36
Carbendazim	350		13.2	39		61
	50		28.9	85		15
Triforine	350		14.5	43		57
	50		30.7	90		10
I/17 +	250 +					
Carbendazim +	50 +					
Triforine	50	5:1:1	0	0	67.4	100
						32.6

Suite du Tableau V

Nom des ingrédients actifs	Quantité Ratio g/ha	A c t i v i t é contre le mildiou poudreux de la pomme				
		Feuille infectée %	Infection rapportée au témoin, %	Fungicidal effet calc. %	activity effet trouvé, %	erret sup. %
I/3 +	250 +					
Carbendazim+ 50 +						
Triforine 50	5:1:1	0.7	2	64.4	96	33.6
I/56 +	250+					
Carbendazim+ 50 +						
Triforine 50	5:1:1	1.7	5	60.5	95	34.5
Témoin						
non traité		34.06	-			

Les données du Tableau V montrent clairement que les compositions contenant des composés du Tableau I, ou du Carbendazim ou du Triforine comme ingrédient actif possèdent presque la même activité (56-61 %) à une dose de 350 g, cependant les compositions contenant les trois ingrédients actifs en combinaison dans un ratio de 5:1:1 possèdent une activité nettement plus élevée (95-100 %) ce qui représente un effet supplémentaire de 32-35 % rapporté à l'effet calculé.

Exemple 22

Activité acaricide contre les acariens rouges

Des pommiers Jonathan et Starking plantés sur une parcelle de 35 m² ont été traités le 27 juillet contre les acariens rouges (*Panonychus ulmi*), en utilisant une pulvérisation à raison de 700 l/ha, contenant 350 g/ha d'ingrédient actif, préparé à partir des compositions des Exemples 14 et 15. Le nombre des acariens a été compté le 27 Juillet (avant traitement), le 30 Juillet et le 3 Août au microscope et en utilisant 100 feuilles dans chaque cas.

Les ingrédients actifs ont aussi été traités séparément dans des formulations préparées selon les Exemples 14 et 15.

L'efficacité des compositions a été calculée par la formule de Henderson-Tilton (efficacité = pourcent de mortalité).

$$\% \text{ mortalité} = 100 \times \left(1 - \frac{T_a \times C_b}{T_b \times C_a} \right)$$

dans laquelle

T_a = le nombre d'acariens vivants au moment de l'évaluation (après traitement)

T_b = le nombre d'acariens vivants au début de l'expérience (avant traitement)

C_a = le nombre d'acariens vivants rapporté au témoin non traité au moment de l'évaluation.

C_b = le nombre d'acariens vivants rapporté au témoin non traité au début de l'expérience.

- 5 Le résultat à attendre des compositions contenant les trois ingrédients actifs a été calculé par l'équation de Colby sur la base de leur effet quand on les utilise individuellement (voir Exemple 21). Les données calculées et trouvées sont rassemblées dans le Tableau VI.

Tableau VI

Nom d'ingrédient actif	Quantité Ratio g/ha	A c t i v i t é contre l'acarien rouge									
		Nombre d'acarien/feuille					Efficacité				
		Avant le traitement	Le 3 ^e jour après le traitement	le 7 ^e jour	le 3 ^e jour effet effet calc. trouvé sup.	%	le 7 ^e jour effet effet calc. trouvé sup.	%	le 3 ^e jour effet effet calc. trouvé sup.	%	le 7 ^e jour effet effet calc. trouvé sup.
Témoin		23.8	26.8	24.3							
non traité											
I/17	350	14	2.4	2.1	84.8	85.3					
	250		6.2	5.5	60.5	61.2					
I/3	350	12.1	1.3	0.7	90.5	94.3					
	250		4.0	3.4	70.1	72.5					
I/56	350	16.7	2.0	0.9	89.4	94.7					
	250		5.4	4.3	71.3	74.6					
Carbendazim	350	27.2	17.0	24.2	44.5	12.9					
	50		19.5	24.7	0	0					
Triforine	350	14.1	19.7	17.8	0	0					
	50		20.1	21.2	0	0					

Suite du Tableau VI

Nom d'ingrédient actif	Quantité Ratio g/ha	A c t i v i t é contre l'acarien rouge										
		Nombre d'acarien/feuille					Efficacité					
		Avant le traitement	Le 3 ^e jour après le traitement	le 7 ^e jour	effet calc. %	le 3 ^e jour	effet trouve sup. %	le 7 ^e jour	effet trouve sup. %			
I/17 + Carbendazim +	250	50	5:1:1	18.5	2.9	1.8	70.3	86.1	15.8	61.2	90.5	29.3
I/3 + Carbendazim +	250	50	5:1:1	23.5	1.4	0.6	70.1	94.7	24.6	72.5	97.5	25.0
I/56 + Carbendazim +	250	50	5:1:1	22.9	0.5	1.1	81.0	98.1	17.1	74.6	95.3	20.7
Triforine	50	5:1:1										

- 38 -

08900025

08900025

Les données du Tableau ci-dessus montrent
clairement que les compositions contenant les composés
du Tableau I comme ingrédient actif possèdent une acti-
5 vité acaricide significative à la dose de 350 g/ha et
250 g/ha aussi. La composition contenant du Carbendazim
présente une activité acaricide seulement à la dose de
350 g/ha et la composition contenant le Triforine comme
10 ingrédient actif est inefficace aux deux doses. Les
compositions comprenant la combinaison des trois ingréd-
ients actifs dans le ratio de 5:1:1 possède une activi-
té acaricide significative (86-98 %) qui est supérieure
de 15-29 % aux valeurs attendues (valeurs calculées).

Exemple 23

Activité acaricide contre l'acarien de la vigne

15 La vigne Oporto a été utilisée dans les expé-
riences. Les plantes ont été traitées au moment du bour-
geonnement (18 Avril) et au stade de feuilles 2-5 (9 mai).
Les compositions préparées selon les Exemples 1-3 ont
été appliquées au pulvérisateur sur les plantes avec
20 1000 l/ha d'eau, la dose de l'ingrédient actif a été
350 g/ha. L'évaluation sur le terrain a été faite avant
la floraison de la vigne (27 Mai) en comptant le nombre
d'acariens sur une surface de feuille de 10 x 5 mm.

25 L'efficacité % de la composition a été calculée
par l'équation d'Abbot.:

$$\text{Efficacité \%} = \frac{C - T}{C} \times 100$$

30 C = le nombre d'acariens vivants sur le témoin au moment
de l'évaluation,

T = le nombre d'acariens vivants après le traitement.

L'effet à attendre des compositions contenant
deux ingrédients actifs a été calculé par l'équation de
Colby (voir Exemple 18).

35 Les données calculées et trouvées sont résumées

dans le Tableau VII.

08900025

Tableau VII

Nom des ingrédients actifs	Quantité g/ha	Ratio	Activité contre l'acarien de la vigne			
			Nombre d'a- cariens sur une surface de feuille de 10x5x5 mm	Effet calc. %	Effet trouvé %	Effet sup. %
1/17	350		25		88,5	
	300		41		81,1	
1/3	350		16		92,6	
	300		19		91,2	
1/56	350		22		89,9	
	300		28		87,1	
Carbendazim	350		203		6,5	
	50		219		0	
Triforine	350		235		0	
	50		228		0	
1/17 +	300+					
Carbendazim	50	6:1	15	81,1	93,1	12,0
1/17 +	300+					
Triforine	50	6:1	23	81,1	89,4	8,3
1/3 +	300+					
Carbendazim	50	6:1	2	91,2	99,1	7,9
1/3 +	300+					
Triforine	50	6:1	7	91,2	96,8	5,6
1/56 +	300+					
Carbendazim	50	6:1	9	87,1	95,9	8,8
1/56 +	300+					
Triforine	50	6:1	4	87,1	98,2	11,1
Témoin non traité			217			

Les données du Tableau VII ci-dessus montrent clairement que les compositions contenant le composé du Tableau I comme ingrédient actif possèdent une activité acaricide significative à des doses de 350 g/ha et 300 g/ha aussi, cependant les compositions contenant le Car bendazim et le Triforine sont inefficaces. Les compositions comprenant deux ingrédients actifs dans un ratio 6:1 présentent une activité synergétique, dont le taux est 5,6-12 %.

10 Exemple 24

Concentré émulsifiable 20 EC

14 % de composé 1/17, 3 % de Triforine et 3 % d'oxyquinolate de cuivre comme ingrédients actifs sont dissous dans le mélange de 35 % de xylène et 35 % de diméthylsulfoxyde et à la solution ainsi obtenue on a ajouté 6 % d'Atlox 4851 B (alkylarylsulfonate de calcium) et 4 % d'Atlox 4857 B (éthoxylate d'acide gras) comme agents émulsionnants et on a poursuivi avec le mode opératoire de l'Exemple 1. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu contient le composé I/17, le Triforine et l'oxyquinolate de cuivre à une concentration de 20 % et dans un ratio de 14:3:3.

Exemple 25

Concentré émulsionnable 60 EC

25 20 % du composé 1/17, 15 % de Triforine et 25 % d'oxyquinolate de cuivre ont été dissous dans un mélange solvant comprenant 14 % de xylène et 20 % de diméthylsulfoxyde, après quoi on a ajouté 4 % d'Atlox 4851 B et 2 % d'Atlox 4857 B à la solution et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple 1. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu a contenu le composé 1/17, le Triforine et l'oxyquinolate de cuivre en concentration de 60 % et dans un ratio de 4:3:5.

08900025

Exemple 26

Poudre mouillable (50 WP)

Dans un mélangeur de poudre de laboratoire on a pulvérisé 35 % du composé I/17 sur 40 % de véhicule
5 Sipernat 50S, après quoi on ajoute 7,5 % de Triforine et 7,5 % de Thiabendazole (2-[thiazolyl-4]-benzimidazole) comme ingrédients actifs, 2 % de Netzer IS comme agent mouillant, 3 % de Dispersant 1494 et 5 % de poudre de
10 liqueur résiduaire au sulfite comme agents dispersants et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple 2. La poudre mouillable ainsi obtenue comprend le composé I/17, le Triforine et le Thiabendazole à une concentration de 50 % et dans un ratio de 14:3:3.

Exemple 27

15 Poudre mouillable (46 WP)

Le mode opératoire de l'Exemple 26 est suivi sauf qu'on utilise 30 % du composé I/17, 8 % de Triforine et 8 % de Thiabendazole, 44 % de Supernat 50S, 1,5 % de Netzer IS, 3,5 % de Dispersant 1494 et 5 % de
20 poudre de liqueur résiduaire au sulfite. La poudre mouillable ainsi obtenue comprend le composé I/17, le Triforine et le Thiabendazole en concentration de 46 % et dans un ratio de 3,75:1:1.

Exemple 28

25 Concentré émulsionnable (70 EC)

34,3 % de composé I/17, 14,7 % de Triforine et 21 % de Methalaxyl(méthyl-N-[méthoxyacétyl]-N-[2,6-xylyl]-D-L-alaninate) comme ingrédients actifs, ont été dissous sous agitation dans 24 % de N-méthylpyrrolidone
30 puis on a ajouté à la solution obtenue 5 % d'Emulsogen IP-400 et 1 % d'Emulsogen EL-400 comme agents émulsionnants, et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu
35 comprend le composé I/17, le Triforine et le Méthalexyl à une concentration de 70 % et dans un ratio de

4,9:2,1:3.

08900025

Exemple 29

Concentré émulsionnable (55 EC)

24 % de composé I/17, 20 % de Triforine et 10 %
5 de Méthalexyl comme ingrédients actifs ont été dissous
dans 40 % de N-méthylpyrrolidone puis on a ajouté à la
solution obtenue 4 % d'Emulsogen IP-400 et 1 % d'Emul-
sogen EL-400 comme agents émulsionnants, et on a pour-
10 suivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple I. Le
concentré émulsionnable ainsi obtenu comprend le com-
posé I/17, le Triforine et le Méthalexyl à une concen-
tration de 55 % et dans un ratio de 2,5:2:1.

Exemple 30

Concentré émulsionnable (50 EC)

15 24,5 % de composé I/17, 10,5 % de Triforine et
15 % de Benalaxyl (méthyl-N-phénylacétyl-N-[2,6-xylyl]-
D,L-alaninate) comme ingrédients actifs ont été dissous
sous agitation dans le mélange de 22 % d'aromatol et de
20 % de dichlorométhane puis on a ajouté à la solution
20 obtenue 6,5 % d'Emulsogen IP-400 et 1,5 % d'Emulsogen
EL-400, et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire
de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu
comprend le composé I/17, le Triforine et le Benalaxyl
à une concentration de 50 % et dans un ratio de
25 4,9:2,1:3.

Exemple 31

Concentré émulsionnable (43 EC)

35 35 % de composé I/17, 5 % de Triforine et 3 %
d'Ofurace (2-chloro-N-[2,6-diméthylphényl]-N-tétrahydro-
2-oxo-3-furanylacétamide) comme ingrédients actifs,
30 ont été dissous dans le mélange de 25 % de xylène et
25 % de diméthylformamide puis on a ajouté à la solution
obtenue 6 % d'Emulsogen IP-400 et 1 % d'Emulsogen EL-400,
et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exem-
35 ple I. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu comprend

le composé I/17, le Triforine et l'Ofurace à une concentration de 43 % et dans un ratio de 11,7:1,7:1.

Exemple 32

Concentré émulsionnable (46 EC)

5 28 % de composé I/17, 6 % de Triforine et 14 %
d'Ofurace comme ingrédients actifs ont été dissous dans
le mélange de 22 % d'aromatol et 22 % de diméthylforma-
mide, puis on a ajouté à la solution obtenue 7 % d'E-
10 mulsogen IP-400 et 1 % d'Emulsogen EL-400 comme agents
émulsionnants, et on a poursuivi à l'aide du mode opéra-
toire de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable ainsi
obtenu comprend le composé I/17, le Triforine et l'Ofu-
race à une concentration de 48 % et dans un ratio de
14:3:7.

15 Exemple 33

Concentré émulsionnable

 42 % de composé I/17, 9 % de Triforine et 9 %
d'Ofurace comme ingrédients actifs ont été dissous
dans le mélange de 10 % de xylène et 24 % de dichloro-
20 méthane puis on a ajouté à la solution obtenue 4,5 %
d'Emulsogen IP-400 et 1,5 % d'Emulsogen EL-400 comme
agents tensioactifs, et on a poursuivi à l'aide du mode
opératoire de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable
ainsi obtenu comprend le composé I/17, le Triforine et
25 l'Ofurace à une concentration de 60 % et dans un ratio
de 14:3:3.

Exemple 34

Concentré émulsionnable (65 EC)

 24,5 % de composé I/17, 10,5 % de Triforine et
30 30 % d'Ofurace comme ingrédients actifs ont été dissous
dans le mélange de 10 % de xylène et 17 % de dichloro-
méthane puis on a ajouté à la solution obtenue 6,5 %
d'Emulsogen IP-400 et 1,5 % d'Emulsogen EL-400 comme
agents tensioactifs, et on a poursuivi à l'aide du mode
35 opératoire de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable

08900025

ainsi obtenu comprend le composé I/17, le Triforine et l'Ofurace à une concentration de 65 % et dans un ratio de 4,9:2,1:6.

Exemple 35

5 Concentré émulsionnable (50 EC)

24,5 % de composé I/17, 10,5 % de Triforine et 15 % d'Oxadixyl (N-[2,6-diméthylphényl]-2-méthoxy-N-[2-oxo-3-oxazolidinyl]-acétamide) comme ingrédients actifs ont été dissous dans le mélange de 22 % d'aromatol et 20 % de diméthylsulfoxyde puis on a ajouté à la solution obtenue 1 % de Tensiofix 7416 (octylphénol-polyglycoléther) et 7 % de Tensiofix 7438 (nonylphénol-polyglycoléther) comme agents émulsionnants, et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple I.

10

15 Le concentré émulsionnable ainsi obtenu comprend le composé I/17, le Triforine et l'Oxadixyl à une concentration de 50 % et dans un ratio de 4,9:2,1:3.

Exemple 36

Concentré émulsionnable (50 EC)

20 24,5 % de composé I/17, 10,5 % de Triforine et 15 % de Cyprofuram (N-[3-chlorophényl]-N-[tétrahydro-2-oxo-3-furanyl]-cyclopropane carboxamide) comme ingrédients actifs ont été dissous dans le mélange de 22 % d'aromatol et 22 % de cyclohexanone puis on a ajouté à

25 la solution obtenue 2 % de Tensiofix 7416 et 6 % de Tensiofix 7438 comme agents émulsionnants, et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu comprend le composé I/17, le Triforine et le Cyprofuram à une concentration

30 de 50 % et dans un ratio de 4,9:2,1:3.

Exemple 37

Concentré émulsionnable (65 EC)

24,5 % de composé I, 17, 10,5 % de Triforine et 30 % de Cyprofuram comme ingrédients actifs ont été

35 dissous dans le mélange de 15 % d'aromatol et 12 % de

cyclohexanone puis on a ajouté à la solution obtenue 3 % de Tensiofix 7416 et 5 % de Tensiofix 7438 comme agents émulsionnants, et on a poursuivi à l'aide du mode opératoire de l'Exemple I. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu comprend le composé I/17, le Triforine et le Cyprofuram à une concentration de 65 % et dans un ratio de 4,9:2,1:6.

Exemple 38

10 Activité fongicide contre peronospora (Plasmopara halstedii), traitement curatif.

Des plants de tournesol infectés de peronospora ont été traités avec la solution aqueuse de compositions préparées selon l'Exemple 4 mais contenant seulement un ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17, ou le Triforine ou l'oxyquinolate de cuivre à raison de 30-200 mg/l, et avec la solution aqueuse de composition préparée selon l'Exemple 24, contenant la combinaison de trois ingrédients actifs à une concentration de 100-200 mg/l. Les plantes ont été conservées pendant 24 heures dans une chambre humide, après quoi l'activité des compositions a été évaluée sur la base de l'effet d'inhibition produit sur la sporulation de Plasmopara halstedii. Le traitement, l'évaluation et le calcul de l'activité fongicide ont été réalisés selon le procédé d'Oros et Virány (Annals of Applied Biology (Cambridge), 110, (1978), 53,63). Les ingrédients actifs utilisés dans les tests, la quantité et leurs ratios, le % d'inhibition de la sporulation rapportée au témoin non traité et le pourcentage d'augmentation de l'efficacité de la composition contenant trois ingrédients actifs sont rassemblés dans le Tableau VIII.

L'augmentation d'efficacité, c'est-à-dire l'effet synergique a été évaluée selon les deux méthodes suivantes :

35 A) L'efficacité de la combinaison a été comparée à l'ef-

08900025

ficacité du composant le plus efficace de la combinaison et l'effet supplémentaire a été indiqué en %, ou

5 B) l'effet à attendre a été calculé par l'équation de Colby et a été comparé à l'effet trouvé.

Tableau VIII

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l	Inhibition de sporu- lation %	Augmentation d'ef- ficacité, %		
				A %	B calc. %	effet sup. %
10	1. I/17	200	26			
	I/17	140	14			
	I/17	100	7			
	I/17	70	3			
15	I/17	50	0			
	2. Triforine	200*	51			
	Triforine	100	22			
	Triforine	50	5			
20	Triforine	30	0			
	3. oxyquinolate de cuivre	200	40			
	oxyquinolate de cuivre	100	6			
	oxyquinolate de cuivre	50	0			
25	4. 1+2+3(14:3:3)	200	72	+21	14	58
	1+2+3(14:3:3)	100	48	+26	3	45

30 * a provoqué des symptômes phytotoxiques sur les plants de tournesol.

35 Les données du tableau ci-dessus montrent clairement que la composition selon l'Exemple 24 contenant trois ingrédients actifs possède une activité synergique contre peronospora, en comparaison du Triforine - qui est le plus efficace parmi les compositions ne compre-

08900025

nant qu'un ingrédient actif - aussi bien que par rapport à l'effet attendu calculé par l'équation de Colby.

Exemple 39

activité fongicide contre peronospora (traitement des
feuilles)

5 Le test décrit dans l'Exemple 38 a été répété, sauf que les traitements ont été réalisés en utilisant les suspensions aqueuses de compositions préparées selon l'Exemple 5 mais contenant seulement un ingrédient
10 actif, c'est-à-dire le composé I/17, le Triforine ou le Thiabendazole à une concentration de 30-200 mg/l, et les suspensions aqueuses de la préparation contenant trois ingrédients actifs et préparées selon les Exem-
15 ples 26 et 27.

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau IX.

Tableau IX

n°	Nom des ingrédients	Quantité mg/l actifs	Inhibition de sporu- lation %	Augmentation d'ef- ficacité, %		
				A %	B.effet calc. %	effet sup. %
20	1. I/17	200	26			
	I/17	140	14			
	I/17	100	7			
	I/17	70	3			
	I/17	50	0			
25	2. Triforine	200*	51			
	Triforine	100	22			
	Triforine	50	5			
	Triforine	30	0			
30	3. Thiabendazole	200	10			
	Thiabendazole	100	3			
	Thiabendazole	30	0			

08900023

Suite du TABLEAU IX

N°	Nom des ingrédients	Quantité mg/l actifs	Inhibition de sporu- lation %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B. effet calc. sup. %	effet sup. %
5	4. 1+2+3(14:3:3)	200	61	+10	14	47
	1+2+3(14:3:3)	100	24	+ 2	3	21
	1+2+3(3,75:1:1)	100	20	- 2	0	20

10

* a provoqué des symptômes phytotoxiques sur des plants de tournesol.

Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que les compositions ne contenant qu'un ingrédient actif possèdent une faible activité contre peronospora même à une concentration de 200mg/l, sauf le Triforine qui présente une activité fongicide moyenne à cette concentration, cependant il est toxique pour le tournesol. Parmi les compositions contenant trois ingrédients actifs la composition selon l'Exemple 26 est efficace à la dose de 200 mg/l, cependant elle ne provoque pas de symptômes phytotoxiques.

15

20

Exemple 40

25

Activité fongicide contre peronospora (effet d'élimination)

30

35

Des morceaux de 10 mm ont été découpés dans l'hypocotyle de plants de tournesol et mis à tremper pendant 1 heure dans des solutions aqueuses de compositions préparées selon l'Exemple 7 mais comprenant seulement un ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17, le Triforine ou le Metalaxyl, et de composition préparée selon l'Exemple 28 et contenant trois ingrédients actifs, contenant les ingrédients actifs à une concentration de 5,3-100 mg/l. Après quoi les morceaux ont été incubés en chambre humide pour constater si le thalle du champi-

gnon a été détruit ou non. L'activité fongicide a été exprimée en % d'inhibition rapporté au témoin non traité.

5 L'effet synergique des compositions comprenant trois ingrédients actifs a été calculé selon les deux méthodes décrites dans l'Exemple 38. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau X.

Tableau X

10	N°	Nom des ingrédients	Quantité mg/l actifs	Inhibition de sporu- lation %	Augmentation d'efficacité, %		
					A %	B effet calc. %	effet sup. %
15	1.	I/17	100	30			
		I/17	50	19			
		I/17	25	11			
		I/17	12,3	6			
20	2.	Triforine	100	37			
		Triforine	50	18			
		Triforine	25	7			
		Triforine	21	5,5			
		Triforine	10,5	1,5			
		Triforine	5,3	0			
25	3.	Metalaxyl	100	50			
		Metalaxyl	50	43			
		Metalaxyl	30	38			
		Metalaxyl	25	36			
		Metalaxyl	15	31			
		Metalaxyl	7,5	25			
30	4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	74	+24	61,9	12,1
			50	62	+20	43,2	18,8
			25	48	+18	30,9	17,1

Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que les compositions contenant seulement le composé I/17 ou le Triforine comme ingrédient actif sont des fongicides très faibles même à une dose de 100 mg/l.

5 La composition contenant le Méthalexyl comme ingrédient actif est un fongicide moyen. Cependant la composition préparée selon l'Exemple 28 et contenant trois ingrédients actifs présente une bonne activité fongicide même à une concentration de 50 mg/l et possède une meilleure activité fongicide au quart de la dose ci-dessus (25 mg/l) ou que le Triforine à une concentration de 100 mg/l. L'effet synergique existe aux trois valeurs de concentration, qu'on compare à la composition contenant le Méthalexyl ou au résultat à attendre calculé par l'équation de Colby.

10

15

Exemple 41

Activité fongicide contre peronospora (traitement des feuilles)

Les séries de tests de l'Exemple 38 ont été répétées, sauf que les compositions préparées selon l'Exemple 7 ne contiennent qu'un seul ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17, ou le Triforine ou le Benalaxyl, aussi bien que sous forme de composition contenant trois ingrédients actifs, préparée selon l'Exemple 30 quand il est utilisé sous forme de solutions aqueuses contenant 25-100 mg/l d'ingrédient actif. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XI.

20

25

08900095

Tableau XI

N°	Nom des ingrédients	Quantité mg/l actifs	Inhibition de sporu- lation %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B effet calc. %	Effet sup. %
5	1. I/17	100	7			
	I/17	50	0			
10	2. Triforine	100	22			
	Triforine	25	0			
	3. Benalaxyl	100	13			
	Benalaxyl	25	0			
	4. 1+2+3(4,9:2,1:3)	100	63	+41	0	63

15 Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que les compositions contenant seulement un ingrédient actif possèdent une très faible activité fongicide contre peronospora, cependant la composition contenant les trois ingrédients actifs montre une inhibition significative de la sporulation. L'effet synergique calculé selon les deux méthodes ci-dessus est important.

20

Exemple 42

Activité fongicide contre peronospora (effet d'élimination)

25 Les tests de l'Exemple 40 ont été répétés mais les traitements ont été réalisés avec la composition de l'Exemple 41. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau XII.

Tableau XII

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l	Inhibition %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B effet calc. %	Effet sup. %
5	1. I/17	100	30			
	I/17	49	19			
10	2. Triforine	100	37			
	Triforine	21	5,5			
	3. Benalaxyl	100	42			
	Benalaxyl	30	21			
	4. 1+2+3(4,9:2,1:3)	100	57	+15	45	12

15 Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que la composition contenant trois ingrédients actifs et préparée selon l'Exemple 30 est plus efficace que la meilleure composition contenant seulement un ingrédient actif. L'effet synergique peut être démontré

20 par les deux méthodes mentionnées ci-dessus.

Exemple 43

Activité fongicide contre peronospora (traitement des feuilles)

25 Les séries de tests de l'Exemple 38 ont été répétées sauf que les compositions préparées selon l'Exemple 7 ne contiennent qu'un ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17 ou le Triforine ou l'Ofurace et les compositions selon l'Exemple 31, 32 et 33, comprenant trois ingrédients actifs ont été utilisées sous

30 forme de solutions aqueuses, contenant 20-200 mg/l d'ingrédient actif. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau XIII.

08900025

Tableau XIII

N°	Nom des ingrédients	Quantité mg/l actifs	Inhibition de sporu- lation %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B calc. %	Effet sup. %
5	1. I/17	200	26			
	I/17	125	12			
	I/17	100	7			
	I/17	81,4	4,1			
10	I/17	73	3,6			
	I/17	70	3			
	I/17	50	0			
	I/17	50	0			
15	2. Triforine	200*	51			
	Triforine	125	31			
	Triforine	100	22			
	Triforine	50	5			
	Triforine	20	0			
20	3. Ofurace	200	12			
	Ofurace	125	9			
	Ofurace	100	8			
	Ofurace	50	0			
25	4. 1+2+3(11,7:1,7:1)	100	27	+5	4,1	22,9
	1+2+3(14:3:7)	125	79	+42	3,6	75,4
	1+2+3(14:3:3)	100	70	+48	3,0	67,0

* provoque des symptômes phytotoxiques chez les plants de tournesol.

30 Les données du Tableau ci-dessus montrent que
les compositions selon les Exemples 31, 32 et 33 possè-
dent une activité fongicide synergique. Cet effet est
spécialement fort dans le cas des compositions des
Exemples 30 et 31 qui sont plus efficaces à une concen-
35 tration de 100-125 mg/l que la composition contenant un

ingrédient actif à la concentration de 200 mg/l.

Exemple 44

Activité fongicide contre peronospora (effet d'élimination)

5 Les tests de l'Exemple 40 ont été répétés sauf
que les compositions préparées selon l'Exemple 7 et
comprenant seulement un ingrédient actif, c'est-à-dire
le composé I/17, ou le Triforine ou l'Ofurace et la
10 composition préparée selon l'Exemple 34 et comprenant
trois ingrédients actifs ont été utilisés sous forme
de solutions aqueuses contenant 20-125 mg/l d'ingrédient
actif.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le
Tableau XIV.

15 Tableau XIV

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l actifs	Inhibition %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B effet calc. %	Effet sup. %
20	1. I/17	125	32			
	I/17	50	19			
	I/17	47	18			
	2. Triforine	125	43			
25	Triforine	25	7			
	Triforine	20	5			
	3. Ofurace	125	80			
	Ofurace	60	58			
	Ofurace	58	56			
30	4. 1+2+3(4,9:2,1:6)	125	89	+9	78,1	10,9

35 Les données du Tableau ci-dessus montrent clai-
rement que la composition selon l'Exemple 34, contenant
trois ingrédients actifs possède une meilleure activité
fongicide que la composition connue et largement utili-

sée contenant de l'Ofurace comme ingrédient actif.

Exemple 45

Activité fongicide contre peronospora (effet d'élimination)

5 Les séries de test de l'Exemple 40 ont été répétées mais la composition préparée selon l'Exemple 7 et contenant seulement un ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17 ou le Triforine ou l'Oxadixyl et
10 trois ingrédients actifs ont été utilisées sous forme de solutions aqueuses contenant 21-100 mg/l d'ingrédient actif. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XV.

Tableau XV

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l actifs	Inhibition %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B effet calc. %	Effet sup. %
20	1. I/17	100	30			
	I/17	49	19			
	2. Triforine	100	37			
	Triforine	21	5,5			
25	3. Oxadixyl	100	31			
	Oxadixyl	30	0			
	4. 1+2+3(4,9:2,1:3	100	96	+59	24,4	71,6

30 Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que la composition comprenant seulement un ingrédient actif possèdent une faible activité fongicide, cependant la composition selon l'Exemple 35 contenant trois ingrédients actifs a presque 100 % d'efficacité contre lesdites maladies fongiques grâce à un important effet synergique.

08900025

Exemple 46

Activité fongicide contre peronospora (effet d'élimination)

Les tests de l'Exemple 40 ont été répétés mais les compositions préparées selon l'Exemple 7 et comprenant seulement un ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17 ou le Triforine ou le Cyprofuram et la composition préparée selon l'Exemple 36 et comprenant trois ingrédients actifs ont été utilisées sous forme de solutions aqueuses contenant 21-125 mg/l d'ingrédient actif. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau XVI.

Tableau XVI

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité mg/l	Inhibition %	Augmentation d'efficacité, %		
				A %	B effet calc. %	Effet sup. %
1.	I/17	125	32			
20	I/17	100	30			
	I/17	49	19			
	I/17	47	18			
2.	Triforine	125	43			
	Triforine	100	37			
25	Triforine	25	7			
	Triforine	21	5,5			
3.	Cyprofuram	125	84			
	Cyprofuram	100	80			
	Cyprofuram	57,7	51			
30	Cyprofuram	30	21			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	61	-19	45,1	15,9
	1+2+3(4,9:2,1:6)	125	88	+ 4	62,3	25,7

Les données du Tableau ci-dessus montrent que

l'effet synergique apparaît si le composé I/17, le Triforine et le Cyprofuram comme ingrédients actifs sont mélangés dans le ratio de 4,9:2,1:6.

Exemple 47

5 Activité fongicide contre le mildiou poudreux du pom-
mier et du concombre

Des feuilles de pommier infestées de *Podosphaera leucotricha* et des feuilles de concombre infestées de *Sphaerotheca fuliginea* ont été détachées et baignées pendant 60 minutes dans la solution aqueuse à 15-1000 mg/l de composition préparée selon l'Exemple 7 et comprenant un, deux ou trois ingrédients actifs, après quoi on les place sur des billes de polystyrène flottant sur l'eau. Les feuilles traitées ont ensuite été conservées sous lumière diffuse pendant deux jours et l'activité fongicide a été évaluée au microscope. Le traitement a été considéré comme efficace quand la formation de conidies a été totalement inhibée (100 %) dans les 50 colonies traitées. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau XVII et ont été caractérisés par les intervalles de concentration, la limite inférieure représentant la valeur à laquelle au moins une conidie s'est formée et la limite supérieure correspond à la valeur de concentration pour laquelle l'inhibition totale a lieu.

08900025

Tableau XVII

N°	Nom des ingrédients actifs	Ratio	Concentration d'inhibition pour le mildiou poudreux mg/l	
			Pommier	Concombre
5	1. I/17		500-1000	250-500
	2. Triforine		125-250	125-250
	3. Thiabendazole		250-500	250-500
10	4. I/17 +	7:3	62,5-125	62,5-125
	Triforine	7:5	62,5-125	62,5-125
		1:1	125-250	125-250
		3:7	125-250	125-250
	5. I/17 +	7:2	62-125	62,5-125
15	Thiabendazole			
	I/17 +	1:1	125-250	125-250
	Thiabendazole	2:7	125-500	250-500
	6. Triforine +	2:1	125-250	125-250
	Thiabendazole	1:1	125-250	125-250
20		1:2	125-250	250-500
	7. 1+2+3	7:3:2	31,25-62,5	16-62,5
		7:2:1	62,5-125	31,25-125
		7:1:2	125-500	125-250
		3:1:1	125-250	125-500
25		5:1:4	125-250	125-250

Les données du Tableau ci-dessus montrent clairement que les compositions comprenant deux ou trois ingrédients actifs sont actifs comme fongicides, c'est-à-dire produisent 100 % d'inhibition à une dose beaucoup plus faible que celle des compositions contenant seulement un ingrédient actif, c'est-à-dire le composé I/17 ou le Thiabendazole. Dans cinq cas les combinaisons (I/17 + Triforine = 7:3 et 7:5, I/17 3 + Thiabendazole = 7:2, 1+2+3 = 7:3:2 et 7:2:1) possèdent une meilleure

activité que la combinaison contenant seulement le Triforine.

Exemple 48

Activité fongicide contre Cytospora cincta

5 Une suspension de piconoconidies de Cytospora
cincta a été étalée uniformément à la surface d'un
milieu de culture pomme de terre-dextrose, 25 µg de
chaque ingrédient actif répertorié dans le Tableau
XVIII ont été absorbés par des bandes de papier de
10 50 x 40 mm et deux de ces bandes ont été placées à la
surface de milieux de culture infectés de manière rec-
tangulaire. Les boîtes de Petri ont été incubées pen-
dant 96 heures à 25°C, après quoi les résultats obte-
nus ont été évalués sur la base de la forme des zones
15 d'inhibition formées. Les cas où il y a interaction
entre les ingrédients actifs sont signalés par "+" dans
le Tableau XVIII.

Tableau XVIII

20	Nom des ingréd- ients actifs	Composants des combinaisons		
		I/17	Triforine	I/17 + Triforine
	I/17		+	
	Benalaxyl			+
25	Cyprofuram			+
	F-849	+		+
	Folpet	+	+	+
	Iprodione	+		+
	Captafole			+
30	Mankozeb	+		+
	Nystatine			+
	Ofurace			+
	Quintozene	+		+
	S-39475			+

08900025

Exemple 49

Activité acaricide contre l'acarien du soja

5 Récemment des acariens ont endommagé des
plants de soja à côté de cultures de pommier. Comme
l'importance du soja et de ses aires d'ensemencement
augmente, l'effet des compositions selon l'invention
a été testé aussi sur le soja.

10 Des plants de soja ont été plantés le 24 avril
sur des parcelles de 50 m². L'expérimentation a commen-
cé le 22 juillet à 10 endroits différents en comptant
le nombre d'acariens sur 2 x 3 feuilles du sommet pré-
levées sur 5 plantes. Le traitement a été réalisé le
25 Juillet par pulvérisation des plants avec la solu-
15 tion aqueuse de 0,75-2,33 kg/ha de composition prépa-
rée selon l'Exemple 7 et comprenant seulement un ingrédient
actif, c'est-à-dire le composé I/17, ou le Tri-
forine ou l'oxyquinolate de cuivre ou le Métalaxyl et
de composition préparée selon les Exemples 25 et 29
20 contenant trois ingrédients actifs, 3 et 7 jours après
le traitement on a compté au microscope le nombre
d'acariens vivants sur 100 feuilles pour chaque traite-
ment. L'efficacité des compositions a été calculée par
l'équation de Henderson-Tilton comme décrit dans l'Exem-
ple 22. Les données calculées et trouvées ont été ras-
25 semblées dans le Tableau XIX.

5

10

15

20

25

30

35

TABLEAU XIX

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité des ingrédients actifs.	Ratio	Nombre d'acariens			Efficacité, %	
				Avant le traitement	3 jours après le traitement	7 jours après le traitement	Après 3 jours	Après 7 jours
1.	I/17	0,9		366	69,6	80,3	84,26	80,5
2.		1,9		366	50,8	56,4	88,5	86,3
3.	Triforine	0,32		366	440	413	0	0
4.		0,48		366	438	410	0	0
5.	Oxyquinolate de cuivre	2,33		366	375	346,8	15,2	16,0
6.	Metalaxyl	0,75		366	361	363	18,3	12,0
7.	I/17 + Triforine +	0,43	4:3:5	366	58,3	77,1	86,8	81,3
8.	Oxyquinolate de cuivre I/17 + Triforine +	0,32 0,54 0,64 0,48	4:3:5	366	35,8	26,4	91,9	93,6
9.	Oxyquinolate de cuivre I/17 + Triforine + Metalaxyl	0,80 0,405 0,324 0,162	2,5:2:1	366	68,5	80,0	84,5	80,6

TABLEAU XIX (suite)

N°	Nom des ingrédients actifs	Quantité des ingré- dients actifs	Ratio	Nombre d'acariens			Efficacité, %	
				Avant le trai- tement	3 jours après le trai- tement	7 jours après le trai- tement	Après 3 jours	Après 7 jours
10	I/17 + Triforine + Metalaxyl	0,60 0,48 0,24	2,5:2:1	366	17,7	17,3	96,0	95,8
11	Témoin non traité			366	442	412		

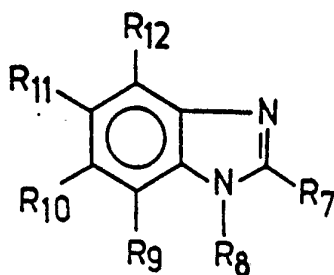
08900025

Les données ci-dessus montrent que les compositions contenant seulement le Triforine ou l'oxyquinolate de cuivre ou le Metalaxyl sont inefficaces ou n'ont seulement qu'une très faible activité contre les acariens, cependant les compositions contenant ces ingrédients actifs en combinaison avec le composé I/17 possèdent une très bonne activité acaricide. La dose inférieure de compositions contenant trois ingrédients actifs et comprenant le composé I/17 à raison de 0,405-0,43 kg/ha est plus efficace que des compositions contenant seulement le composé I/17 à raison de 0,9 kg/ha. De plus les doses supérieures de ces compositions, comprenant le composé I/17 à raison de 0,6-0,64 kg/ha sont nettement meilleures que les compositions comprenant le composé I/17 à une dose triple (1,9 kg/ha).

Les Exemples 18-23 et 38-49 ci-dessus prouvent que les compositions selon l'invention comprenant deux ou trois ingrédients actifs possèdent une activité fongicide et une activité acaricide synergiques et peuvent être utilisées économiquement pour combattre à la fois les acariens et les champignons.

alcoxyalkyle dans lequel les deux restes contiennent
1-3 atomes de carbone, un groupe de formule
 $-(CH_2)_n-R_6$, dans lequel n est 0-3, et R_6 représente
 le 1,2,4-triazolyle, 3-furyle, 2-furyle, 2-thiényle,
 5 pyrrolidinyle, pyrannyle, pyridyle, 2-imidazolyle,
 2-imidazoliny1-4, oxazolyle, thiadiazolyle, pipéri-
 dyle, morpholinyle, aziridinyle, thiolanyle, 1,3-
 dioxolanyle ou

R_4 et R_5 forment avec l'atome d'azote adjacent un grou-
 10 pe hexaméthylèneimino-
 et du Triforine et/ou de l'oxyquinolate de cuivre ou
 du cycloheximide ou du Mankozeb et/ou du dérivé de
 benzimidazole de formule générale (II)



(II)

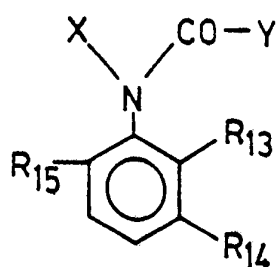
dans laquelle

R_7 représente un alkyle ayant 1-6 atomes de carbone
 éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes
 25 d'halogène, un amino éventuellement substitué par un
 méthoxycarbonyle, un cyano, un groupe de formule
 $CS-NH-R'$ dans lequel R' représente un atome d'hy-
 drogène, un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone, un
 alcényle ayant 2-4 atomes de carbone, un alcynyle,
 30 un alcoxycarbonyle, un cycloalkyle, un aryle ou un
 acyle, de plus R_7 peut être aussi un groupe hétéro-
 cyclique à 4-6 membres comprenant 1-3 hétéroatomes
 choisis dans le groupe de l'oxygène et/ou du soufre
 et/ou de l'azote,

35 R_8 représente l'hydrogène, $-CO-NH-C_4H_9$, $-CO-NH-(CH_2)_5-$

CN, le benzoyloxy ou un groupe de formule $\text{SO}_2\text{-R}''$ dans lequel R'' est un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène; un cycloalkyle, amino éventuellement substitué par un ou deux alkyles; ou un groupe hétérocyclique à 4-6 membres contenant 1-3 hétéroatomes choisis dans le groupe de l'oxygène et/ou le soufre et/ou l'azote,

R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone, un alcényle ayant 2-4 atomes de carbone, un alcynyle ayant 2-4 atomes de carbone, chacun pouvant éventuellement être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, alcoxy, alcényloxy, alcynyloxy, alkylthio, alcénylthio, alcynylthio, alcoxycarbonyle ou acyle, chacun contenant au maximum 6 atomes de carbone, un aryle, nitro, cyano, isocyanato, thiocyanato, isothiocyanato, amino, sulfamoyle, aryloxy, alkyl- SO_n , aryl- SO_n dans lesquels n est 0-2 - et/ou du dérivé phénylamide de formule générale (III)



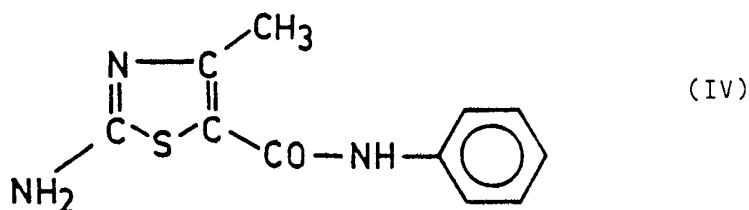
(III)

dans laquelle

X représente un atome d'hydrogène, un alcoxycarbonyle alkyle, dans lequel les deux restes alkyles contiennent 1-3 atomes de carbone, un tétrahydro-2-oxo-3-furannyle, 2-oxo-3-oxazolidinyle, 3-méthyl-4,5-isoxazol-dione-imino,

08900025

- Y représente un atome d'hydrogène, un alkyle ayant 1-4 atomes de carbone éventuellement substitué par 1-3 atomes d'halogène, un cycloalkyle ayant 3-6 atomes de carbone, un alcoxyalkyle, dans lequel les deux restes alkyles contiennent 1-3 atomes de carbone, un phényle, un benzyle ou des groupes hétérocycliques à 4-6 membres comprenant 1-3 hétéroatomes choisis dans le groupe de l'oxygène et/ou du soufre et/ou de l'azote,
- R_{13} , R_{14} et R_{15} représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un alkyle ayant 1-3 atomes de carbone, un alcényle ou un alcynyle ayant tous deux 2-4 atomes de carbone,
- et/ou de F-849 de formule (IV)



et/ou du Folpet et/ou du Captotofol et/ou de l'Iprodione et/ou de Nystatine et/ou de Quintozene, et/ou de S-39475.

2 - Compositions selon la revendication 1 comprenant dans un rapport de 10:1 - 1:10 et 10:1:1 - 1:10:10 respectivement un composé de formule (I) - dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et n sont les mêmes que ceux mentionnés dans la revendication 1 - et du Triforine ou de l'oxyquinolate de cuivre ou du cycloheximide ou du Mancozeb et/ou du Carbendazim comme ingrédients actifs.

3 - Compositions selon la revendication 1 comprenant dans un rapport de 10:1 - 1:10 un composé

de formule générale I - dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et n sont les mêmes que ceux mentionnés dans la revendication 1.- et du Triforine ou du Carbendazim comme ingrédients actifs.

- 5 4 - Compositions selon la revendication 1 comprenant dans un rapport de 10:1:1 - 1:10:10 un composé de formule générale (I) - dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et n sont les mêmes que ceux mentionnés dans la revendication 1 - et du Carbendazim et du Triforine
- 10 , comme ingrédients actifs.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900025
BO 1651

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 570 704 (ESZAKMAGYARORSZAGI VEGYIMUVEK) * Page 3, ligne 32 - page 6, ligne 3 * ---	1-4	A 01 N 57/26 // (A 01 N 57/26 A 01 N 53:00 A 01 N 47:38 A 01 N 47:22 A 01 N 47:18 A 01 N 47:14 A 01 N 47:08 A 01 N 43:90 A 01 N 43:78 A 01 N 43:76 A 01 N 43:60 A 01 N 43:42 A 01 N 43:08 A 01 N 41:12 A 01 N 37:46 A 01 N 33:18)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 17, 23 avril 1984, page 232, résumé no. 134252a, Columbus, Ohio, US; N.K. FUNGO et al.: "The effects of eight fungicides on the glasshouse spider mite (Tetranychus urticae (Koch))", & J. LIFE SCI. 1983, 4(2), 175-81 ---	1-4	
A	DD-A- 219 098 (AKADEMIE DER LANDWIRTSCHAFTSWISSENSCHAFTEN DER DDR) * Pages 1-3 * ---	1-4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 1, 5 juillet 1976, page 96, résumé no. 1062p, Columbus, Ohio, US; A. BRUNELLI et al.: "Mixtures of agrochemicals: effects of acaricides on fungicides", & INF. FITOPATOL. 1975, 25(10), 9-16 ---	1-4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 1, 5 janvier 1976, page 115, résumé no. 1121m, Columbus, Ohio, US; G. SVAMPA et al.: "Phytopharmaceutical mixtures. Effects of insecticides on fungicides", & INF. FITOPATOL. 1974, 24(12), 5-10, 43-5 -----	1-4	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14-12-1990		MUELLNERS W.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900025
BO 1651

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04/01/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2570704	28-03-86	AT-B- 387577	10-02-89
		AU-B- 573036	26-05-88
		AU-A- 4790785	10-04-86
		CA-A- 1240992	23-08-88
		CH-A- 662814	30-10-87
		DE-A- 3534194	03-04-86
		GB-A, B 2164940	03-04-86
		JP-A- 61171492	02-08-86
		LU-A- 86096	11-03-86
		NL-A- 8502605	16-04-86
		SE-A- 8504346	27-03-86
		SU-A- 1588266	23-08-90
		US-A- 4889944	26-12-89
		US-A- 4870065	26-09-89

DD-A- 219098	Aucun		
