

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 573 624

②1 N° d'enregistrement national :

85 17542

⑤1 Int CI* : A 01 N 33/12.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 novembre 1985.

③0 Priorité : DD, 27 novembre 1984, n°
WP A 01N/269 902-4.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 22 du 30 mai 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : VEB FAHLBERGLIST Chemische u.
pharmazeutische Fabriken. — DD.

⑦2 Inventeur(s) : Burkhard Beyme, Werner Ficke, Hans-
Jürgen Schäfer, Marion Nachtigall, Klaus Richter, Dieter
Beyme, Frank Bombach et Dieter Spengler.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin et Ahner.

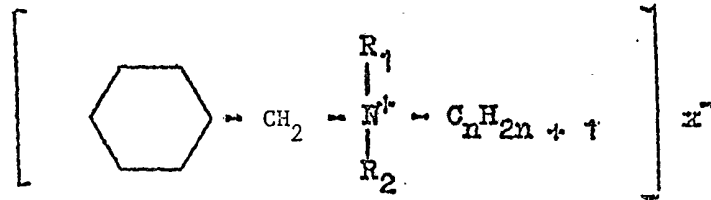
⑤4 Agent pour combattre les bactéries et les champignons phytopathogènes comportant des composés d'ammonium quaternaire.

⑤7 L'invention décrit des agents microbicides pour combattre les bactéries et champignons phytopathogènes dans les cultures fruitières et en horticulture, en agriculture et dans les bois d'ornement et en arboriculture. Les agents contiennent comme matière active des bactéricides de la classe des composés d'ammonium quaternaire, qui sont le cas échéant produits et appliqués avec des fongicides de la classe des benzimidazoles ou formateurs de benzimidazoles, des phtalimides, des alcoyl-morpholines ou des dithiocarbamates.

FR 2 573 624 - A1

La présente invention décrit des agents microbicides pour combattre les bactéries et les champignons phytopathogènes dans les cultures fruitières et en horticulture, en agriculture et dans les arbres d'ornement et en arboriculture.

5 Les agents contiennent comme matière active des bactéricides appartenant à la classe des composés d'ammonium quaternaire de formule générale



où R1 et R2 représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux alcoyle ou des radicaux hydroxyalcoyle en C1 à C4, n représente un entier de 1 à 20 et donc $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ un radical alcoyle en C1 à C20 et X représente un halogène comme le chlore, le brome ou l'iode et qui sont produits et appliqués éventuellement mélangés à des fongicides de la classe des benzimidazoles ou promoteur de benzimidazoles, des phtalimides, des alcoyl-morpholines ou des dithiocarbamates.

10 L'invention poursuit le but d'inhiber les atteintes microbiennes des plantes cultivées pendant la période de végétation.

L'invention concerne des matières actives microbicides, leur formulation et combinaison pour combattre les bactéries et les champignons dans les cultures fruitières et l'horticulture, en agriculture et arboriculture.

15 Les agents selon l'invention peuvent être appliqués avant, pendant ou après la période végétative de la plante cultivée, des arbustes ou des bois considérés pour combattre les maladies bactériennes ou fongiques.

20 On dispose à peine à l'échelle internationale d'agents pour combattre les maladies bactériennes dans les cultures. On manque jusqu'ici à l'échelle mondiale d'agents bactéricides permettant d'endiguer rapidement les maladies dans les cultures fruitières, qui agissent de façon spécifique et dont l'application ne pose pas de problèmes toxicologiques.

25 La lutte contre les maladies bactériennes dans les cultures fruitières et en horticulture, en agriculture et dans les arbres d'ornement et en arboriculture prend de plus en plus d'importance avec l'extension épidémique des maladies bactériennes depuis une vingtaine d'années sur le continent

européen. Bien qu'on utilise pour combattre les pourritures bactériennes dans la conservation des pommes de terre et des diverses espèces de chou pommé des matières actives fongicides avec du chloramphénicol (DD -WP 78 423 et DD -WP 84 958 comme brevet d'addition, DD -WP 107 204 et DD -WP 110 423 comme brevet d'addition) ou du bronopol (DD -WP 133 885), on ne dispose pas de préparations de ce genre dans les cultures fruitières. Au contraire, étant donné les possibilités d'extension rapide dans les cultures par les insectes, les précipitations pluviales ou les mesures de traitement, il faut souvent défricher et brûler les cultures.

Les agents chimiques de désinfection des blessures dans les cultures et des outils de coupe avec des agents contenant du chlorure mercurique, du crésol ou du goudron, du cyanure de mercure, de l'hypochlorite de sodium ou du lysol n'ont pas apporté les succès désirés ou selon les cas n'étaient pas à recommander du point de vue toxicologique.

Pour prévenir l'infection des fleurs on a utilisé très tôt et encore actuellement des préparations au cuivre. L'inconvénient est cependant que les composés de cuivre provoquent dans une mesure importante des attaques de rouille sur feuilles et les fruits. Les fongicides organiques n'ont qu'une action bactéricide limitée. On ne peut cependant obtenir une inhibition des maladies bactériennes que par le Mancozeb, le Thiram ou le Maneb, et il existe des différences régionales d'utilisation dans les divers pays européens.

Les antibiotiques comme la pénicilline, la streptomycine, la terramycine, l'agrimycine, la tétracycline, entre autres, parmi lesquels en particulier la streptomycine acquiert une grande importance, se sont révélés prometteurs. Cependant l'application fréquente des antibiotiques a conduit en peu de temps à des souches résistantes à la streptomycine (CROSSE, J.E.: "Prospects for the use of bactericides for the control of bacterial disease". 6th Brit. Insect. & Fungicid. Conf. 1971, Brighton, Proceedings 1971, 694... 705), si bien qu'on a eu de nouveau recours de façon renforcée à des agents à base de cuivre ou à des combinaisons d'agents à base de cuivre avec des antibiotiques (MOLLER et coll.: Fireblight, Streptomycin-Resistant Control Studies, 1971 Calif. Agric., 27 (1973), H 6, pp 4-5).

Du point de vue de la médecine humaine, on se détourne pour les raisons les plus différentes de l'utilisation d'antibiotiques en phytopatho-

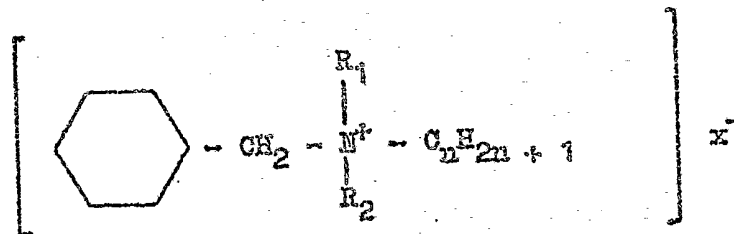
logie, pour ne pas renforcer les problèmes de résistance vis-à-vis des résidus dans les aliments en médecine humaine. C'est également pour des raisons économiques que les antibiotiques ne peuvent être utilisés que de façon limitée. La voie souvent suivie pour éliminer les bois atteints, par essartage ou élimination chimique par des préparations contenant du 2,4 D et du 2,4,5 T, par la fosamine ou les Glyphosates n'est souvent pas remplaçable pour des raisons économiques et/ou toxicologiques et de protection de l'environnement.

On sait que les composés d'ammonium quaternaire possèdent des propriétés bactéricides prononcées et sont utilisés comme désinfectants en médecine humaine.

En outre, on sait que les composés d'ammonium quaternaire possèdent une action algicide (brevet américain N° 3 166 471, brevet bulgare N° 1 120 523) et sont également utilisés à cet effet en combinaison avec des herbicides à base d'urée (DD -WP 158 502). De plus on sait que les composés d'ammonium quaternaire possèdent un très large spectre d'activité contre les bactéries et les champignons dans le domaine de la désinfection et agissent également très bien contre les champignons *Alternaria* et *Botrytis* (WITEK et coll.: DD -WP 140 403).

L'invention a pour but d'inhiber les maladies bactériennes des plantes cultivées, des bois fruitiers et d'ornement pendant la période végétative ainsi que leur extension par infection des fleurs ou des mesures de soins et simultanément de permettre par élimination de l'infection primaire une production de pépinière ou selon les cas de bois d'ornement et d'obtenir des plantations dans le domaine des loisirs, dans les espaces verts et les bordures de routes ainsi que l'arboriculture. Les agents doivent être ici suffisamment compatibles avec les plantes. On envisage simultanément de combiner l'action bactéricide avec une action fongicide et ainsi d'élargir les possibilités d'application.

On a trouvé que les composés d'ammonium quaternaire de formule générale



où

R1 et R2 représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux alcoyle ou des radicaux hydroxylcoyle en C1 à C4,

n représente un nombre entier de 1 à 20 et $C_n H_{2n+1}$ un radical alcoyle en C1 à C20

5 X représente un halogène comme le chlore, le brome ou l'iode
avec des fongicides surmontent les insuffisances des solutions techniques
connues jusqu'ici. Les agents selon l'invention conviennent pour lutter contre
les agents des maladies bactériennes et fongiques dans les cultures fruitières
et en horticulture, en agriculture et dans les bois d'ornement et en arbori-
10 culture.

L'application peut s'effectuer après formulation correspondante
des matières actives par poudrage, pulvérisation, épandage, arrosage et
d'autres procédés appropriés.

15 On peut ainsi éviter les déficiences techniques des solutions
déjà connues comme

- Essartage des bois tombés
- Economie de 5 à 15 applications avec les antibiotiques
- Problèmes de résistance
- Essartage des haies d'aubépine au voisinage des vergers
- 20 - Anéantissement des colonies d'abeilles au voisinage des foyers d'infestation
- Pertes de rendement sur le long terme.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention
apparaîtront à la lecture des exemples et des tableaux ci-après.

EXEMPLE 1

On teste l'aptitude à la désinfection des outils de travail du composé d'ammonium quaternaire chlorure de benzalkonium(BAC) avec une longueur moyenne de chaîne de $n = 15$, et des radicaux méthyle pour R1 et R2, sous forme de concentré à 50%. A cet effet on contamine la surface d'outils habituels avec des germes pathogènes puis on désinfecte avec BAC et on effectue 1000 coupes. Les résultats de la désinfection sont donnés au tableau 1.

EXEMPLE 2

Pour empêcher une infection des fleurs par *Erwinia amylovora* on traite des fleurs de façon prophylactique avec du chlorure de benzal konium puis on les contamine avec une suspension d'agents pathogènes. On stérilise les fleurs extérieurement et à l'aide de sol nutritif on contrôle une infection avec *Erwinia amylovora*. Les résultats sont donnés au tableau 2.

EXEMPLE 3

L'inhibition de la floraison des bois d'ornement représente une possibilité essentielle et entièrement nouvelle d'inhibition de l'extension de l'infection. A cet effet on traite 500 boutons de fleurs avec l'agent biocide selon l'invention. Ensuite on détermine les fleurs qui s'ouvrent. Les résultats quant à l'inhibition de la floraison sont donnés au tableau 3.

EXEMPLE 4

Dans de multiples autres expériences on a pu déterminer que l'agent biocide selon l'invention convient pour donner une production de pousses quantitativement supérieure sur les bois. A cet effet on traite au moment de la floraison des bois de même espèce et de même âge avec du chlorure de benzalkonium et on compte le nombre de pousses appropriées pour produire des boutures par comparaison avec les bois non traités. Les résultats sont représentés au tableau 4 et montrent nettement que l'agent biocide selon l'invention est utilisable au sens d'une coupe chimique (pincement) et peut être utilisé pour accroître la production de boutures.

TABLEAUX

Tableau 1: Action du chlorure de benzalmonium pour la désinfection des outils de travail sur l'exemple d'*Erwinia amylovora*

Agent biocide	Coupe d'arbre fruitier (enrobage)		
	Immersion	Enduction	Pulvérisation
BAC à 1%	+++	+++	-
BAC à 5%	+++	+++	+++
Légende:	très bonne action	+++	
	bonne action	++	
	pas d'action	-	

Tableau 2: Action de BAC pour inhiber une infection des fleurs par *Erwinia amylovora* (n = 50 fleurs)

Agent biocide	Nombre de fleurs atteintes	
	1×10^4	Densité de la suspension 1×10^9
BAC 50 ppm	0 %	0 %
BAC 10 ppm	14 %	22 %
Témoin	60 %	100 %

Tableau 3: Action de l'agent biocide pour l'inhibition des fleurs (n = 500)

Bois	Nombre de fleurs ouvertes			
	Concentration	2 %	2,5 %	3% Témoin
Aubépine		12	8	10 500
Néflier d'Allemagne(Feuerdorn)		2	0	1 500

Tableau 4: Nb de nouvelles pousses après traitement avec BAC à 2 %

Pyracantha	Expérience	Témoin	BAC à 2%
	1		6 15
	2		5 21
	3		6 17
	4		8 18
	5		10 25

Tableau 5: Action de la préparation sur une suspension de bactéries de densité de germes différentes

Agent pathogène	Concentration des préparations (%)	Durée d'action					
		imm. 1 min 5 min			imm. 1 min 5 min		
		2 x 10 ⁹ germes/ml			2 x 10 ⁴ germes/ml		
Corynebacterium michiganense	1	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+
p.v. michiganense	5	+	+	+	+	+	+
Bacillus subtilis	1	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
Pseudomonas syringae	1	-	-	-	-	-	+
	2	-	-	+	+	+	+
	5	-	-	+	+	+	+
Erwinia amylovora	1	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+
	5	+	+	+	+	+	+

Légende: + préparation active
- préparation non active

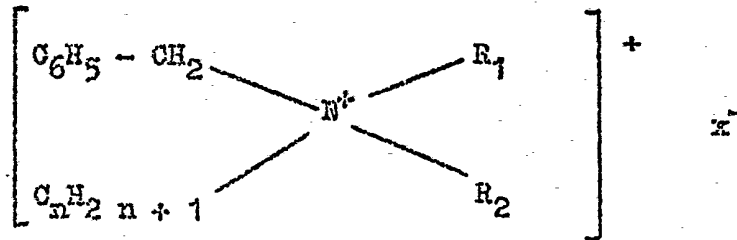
Tableau 6: Action de la préparation in vitro (test des plaquettes)

Conc. de la préparation	1000 ppm	500 ppm	100 ppm
Agent pathogène			
Erwinia amylovora	+	+	-
Pseudomonas syringae pr. tomato	+	+	-
Corynebacterium michiganense pr. michiganense	+++	++	++
Bacillus subtilis	++	++	++

Légende: - pas de niveau d'inhibition
+ faible niveau d'inhibition
++ degré d'inhibition moyen
+++ degré d'inhibition important

REVENDEICATIONS

- 5 1. Agent pour combattre les bactéries et les champignons phytopathogènes dans les cultures fruitières et l'horticulture, en agriculture et dans les bois d'ornement et en arboriculture, caractérisé en ce qu'il contient, outre les additifs de dissolution et de formulation habituels, des composés d'ammonium quaternaire de formule I



où

- 10 R1 + R2 représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux alcoyle ou des radicaux hydroxyalcoyle en C1 à C4
 n représente un radical alcoyle en C1 à C20 et
 x représente des atomes d'halogène comme le chlore, le brome ou l'iode.

- 15 2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés d'ammonium quaternaire préférés se composent d'un mélange de chlorures d'alcoyl-diméthylbenzyl-ammonium homologues (chlorure de benzalconium).

3. Agent selon la revendication 2, caractérisé en ce que le chlorure de benzalconium se présente en solution aqueuse.

- 20 4. Agent selon les revendications 1-3, caractérisé en ce qu'on peut les produire et les appliquer avec des fongicides de la classe des benzimidazoles ou formateurs de benzimidazole, des phtalimides, des alcoyl-morpholines ou des dithiocarbamates.