

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 802 771**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **99 16474**

⑤① Int Cl⁷ : **A 01 N 43/653**, A 01 N 43/08, 25/08, B 27 K 3/38,
D 21 H 21/36

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.12.99.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.06.01 Bulletin 01/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel* — FR.

⑦② Inventeur(s) : BACH SYLVIE, CHAUMAT GILLES,
GANDINI ALESSANDRO, SEIGLE MURANDI FRAN-
COISE et SAGE LUCILE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ **COMPOSES BIOCIDES, ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION.**

⑤⑦ La présente invention concerne des nouveaux com-
posés biocides, plus précisément des composés biocides
réactifs comportant soit un groupe isocyanate, soit un grou-
pe anhydride, soit un groupe époxyde, leur procédé de pré-
paration et un procédé de greffage de ces composés sur un
substrat, afin de conférer à ce substrat des propriétés bioci-
des, en particulier antifongiques.

FR 2 802 771 - A1



COMPOSES BIOCIDES,
ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

DESCRIPTION

5

La présente invention concerne des nouveaux composés biocides, plus précisément des composés biocides réactifs comportant soit un groupe isocyanate, soit un groupe anhydride, soit un groupe époxyde, leur
10 procédé de préparation et un procédé de greffage de ces composés sur un substrat, afin de conférer à ce substrat des propriétés biocides, en particulier antifongiques.

Le domaine technique de l'invention est
15 celui des composés biocides et, plus particulièrement, celui de la protection d'un substrat contre les bactéries, insectes et autres parasites, notamment contre les champignons, mettant en œuvre de tels biocides.

20 Certains substrats et, en particulier, les composés cellulosiques, tels que le bois, sont notamment soumis à l'attaque par des champignons, en particulier, lorsque ces composés sont utilisés à l'extérieur et/ou dans des conditions favorables à la
25 croissance de micro-organismes fongiques.

Les agents fongicides, utilisés pour le traitement de substrats cellulosiques, tels que le bois ou autres, sont généralement mis en œuvre par traitement de surface ou par imprégnation, incorporés
30 dans des formulations, telles que des solvants liquides, des gaz et/ou des supports solides. Il se

pose alors le problème d'une lixiviation des agents fongicides, qui se produit au cours du temps.

Le même problème se pose dans le cas d'autres composés, notamment biocides, utilisés pour le traitement de substrats, en particulier, pour le traitement de substrats cellulosiques, tels que le bois.

Il existe donc un besoin pour des composés, en particulier, des composés présentant une activité biocide, notamment une activité fongicide, qui puissent, entre autres, conserver leur activité sur une longue durée, lorsqu'ils sont appliqués à ces substrats, tels que des substrats cellulosiques, comme le bois, qui ne subissent pas de phénomène de lixiviation et qui assurent un traitement homogène en surface et en profondeur du substrat.

Le but de la présente invention est de fournir des composés qui répondent, entre autres, à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus ; qui ne présentent pas les défauts, désavantages et inconvénients des composés de l'art antérieur et qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un composé biocide de formule (I), (I bis) ou (I ter) :

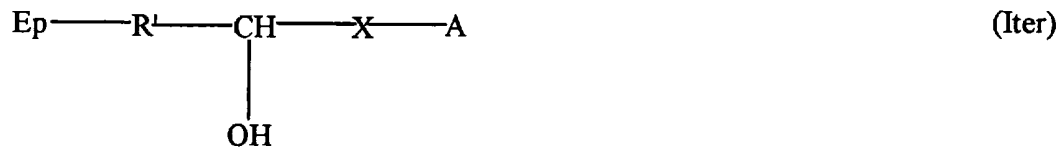


ou

30



ou



5

dans lesquelles R et R' sont des fragments organiques, Anh représente un groupe anhydride, Ep représente un groupe époxyde, et -X-A est un résidu issu d'une molécule de formule A-XH (II), présentant une activité biocide.

On note que les nouveaux composés biocides, selon l'invention, possèdent, dans leur structure, un groupe réactif disponible : à savoir, un groupe isocyanate ou un groupe anhydride, qui leur permet de se lier de façon covalente, notamment aux groupes hydroxyles, d'un substrat, en particulier d'un substrat cellulosique, afin de leur conférer, une activité biocide, par exemple fongicide, antifongique, généralement par l'intermédiaire du résidu -X-A.

De plus, il n'était pas évident que des composés, tels que ceux de formule (I), (I bis) ou (I ter), bien que comprenant dans leur molécule un résidu issu d'une molécule à activité biocide, présentent eux-mêmes une activité biocide. En d'autres termes, il est surprenant que l'activité biocide des molécules de formule (II) ne soit pas affecté par leur incorporation en tant que résidu -X-A dans les composés

(I), (I bis) ou (I ter) selon l'invention. En effet, et comme cela est rappelé plus loin, dans la description du procédé de préparation des composés (I), (I bis) et (I ter), ces derniers ont, de manière étonnante, une
5 activité biocide, alors même que la fonction -XH de la molécule (II), connue pour son activité biocide, est consommée lors de la synthèse du produit (I), (I bis) ou (I ter). On peut penser, et c'est en fait souvent le cas, que la fonction -XH de cette molécule (II)
10 participe à l'activité biocide ou même soit seule responsable de cette dernière. On pouvait donc supposer que la transformation de cette fonction -XH en un autre groupement, tel que ester ou uréthane, entraîne de manière inéluctable la disparition ou au moins la très
15 forte diminution de l'activité biocide. Or, il n'en est rien dans les composés de l'invention (I), (I bis) ou (I ter), ce qui est extrêmement étonnant.

Les composés selon l'invention vont donc à l'encontre d'un préjugé, et triomphent de ce préjugé de
20 par leurs excellentes propriétés biocides conservant, voire améliorant, celles des molécules de formule (II).

En outre, la synthèse de ces composés est simple à mettre en œuvre et elle ne fait appel qu'à des réactifs connus, de faible coût, et à des réactions
25 éprouvées.

Dans les formules (I), (I bis) et (I ter), R et R' sont, de préférence, des fragments organiques carbonés.

R et R' pourront donc être choisis parmi
30 les fragments cycliques aromatiques, tels que 1,4-phénylène, les fragments aliphatiques, tels que les

groupes alkylènes, de préférence, de 1 à 15 atomes de carbone $[(-CH_2)_n-]$, les fragments mixtes aliphatiques et aromatiques, tels que les groupes benzyles, et toutes les autres structures de pointage entre des fonctions réactives, telles que les oligoéthers, par exemple $(-(CH_2-CH_2-O)_n-)$ avec $n = 1$ à 12 ou les oligoesters, etc..

La molécule de formule A-XH, est choisie parmi les molécules présentant une activité insecticide et/ou fongicide et/ou bactéricide.

Le groupe XH est choisi parmi les groupes réactifs présentant un hydrogène labile.

XH sera donc choisi, de préférence, parmi les groupes hydroxyle, amine et acide carboxylique $(-OH ; -NH_2 , -COOH)$. Le groupe préféré est le groupe hydroxyle $-OH-$. Il en résulte que X représente, de préférence, $-O ; -N ;$ ou $-CO-O-$.

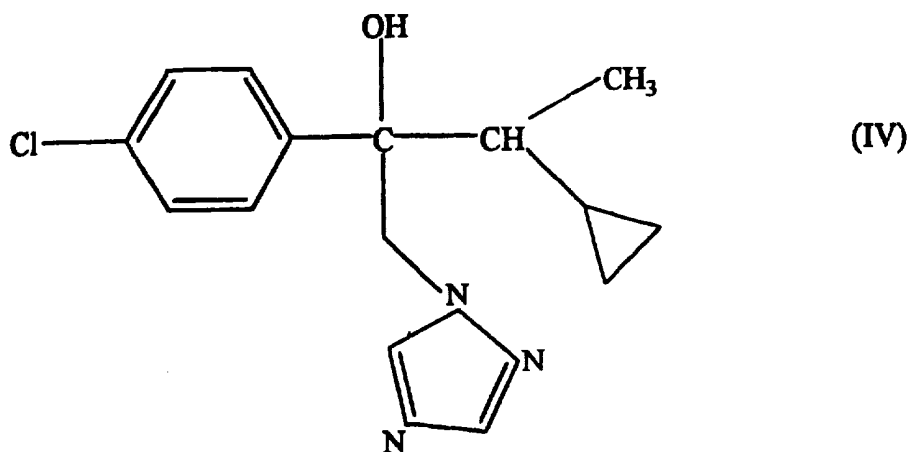
De telles molécules, comprenant un groupe à hydrogène labile, tel qu'un groupe hydroxyle et présentant cette activité, sont connues de l'homme du métier, dans ce domaine de la technique.

Le groupe A sera donc choisi généralement parmi les groupes comprenant un cycle phényle et/ou triazole, issus des molécules à activité biocide.

De préférence encore, le groupe A est issu des composés fongicides, comprenant un cycle triazole, tels que la cyproconazole et la tébuconazole ou encore un groupe de type biphényle, tel que le 2-phénylphénol.

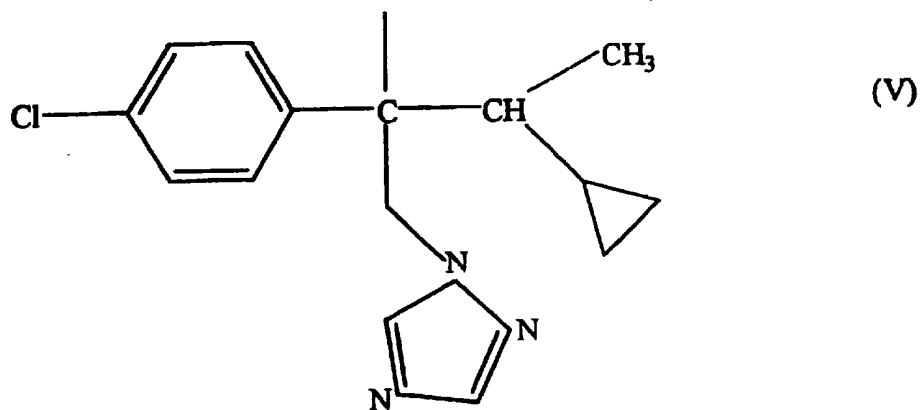
De tels composés sont décrits, par exemple, dans le document US-A-5 691 363, à la description duquel on pourra se reporter.

La cyproconazole répond à la formule suivante :

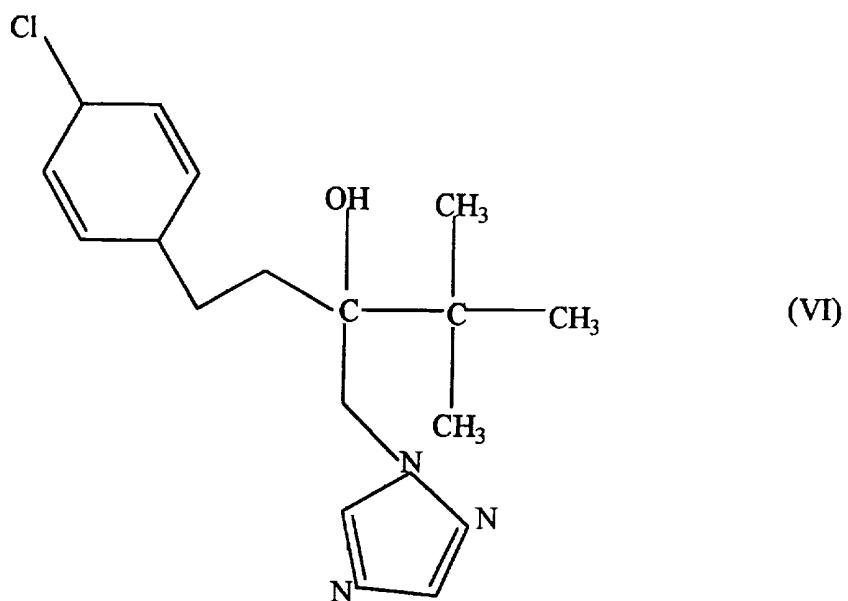


5

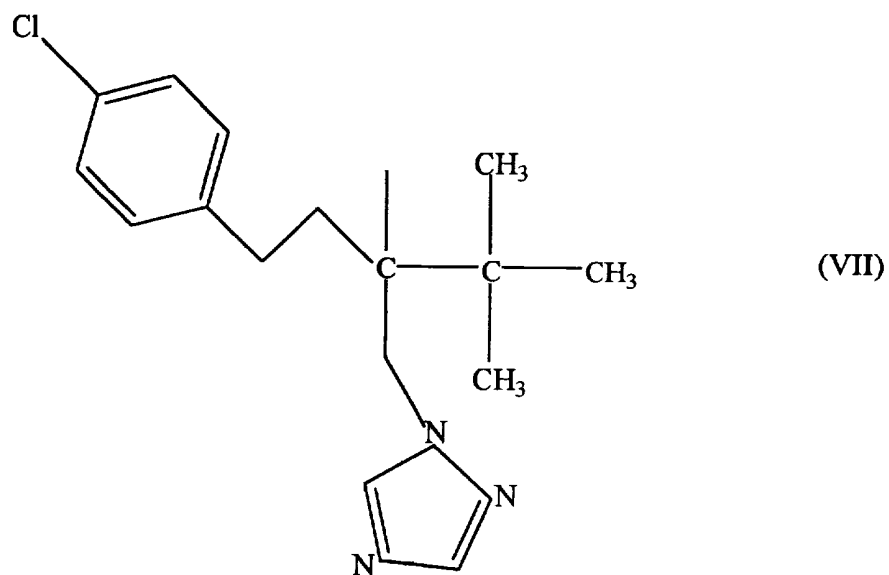
c'est-à-dire que le groupe A a la formule :



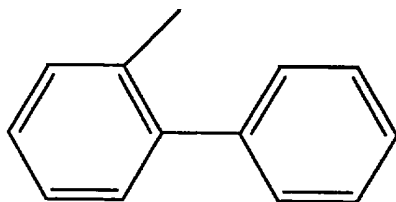
10 tandis que le tébuconazole répond à la formule suivante :



Le groupe A est alors le radical de formule :



Le groupe A peut aussi être issu des composés de la famille du 2-phénylphénol et répondre ainsi à la formule suivante :



(VIII)

5

L'invention concerne également un procédé de préparation des composés biocides de formule (I) ou (I bis) ou (I ter), ci-dessus, dans lequel on fait réagir un composé de formule (II) :

10



, dans laquelle A-X a la signification déjà donnée ci-dessus, avec un composé de formule (IX) :

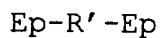
15



ou un composé de formule (IX bis) :



ou encore un composé de formule (IX ter) :



25

dans lesquelles Anh, Ep, R et R' ont la signification déjà donnée ci-dessus, pour donner un composé de formule (I) ou un composé de formule (I bis) :



ou encore un composé de formule (I ter) :

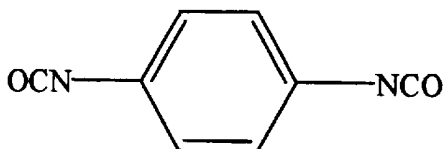
10



tels que définis plus haut.

Les composés de formule (II) ont déjà été cités ci-dessus. Les composés préférés sont le
 15 2-phénylphénol (ou 2-hydroxybiphényle) (VIII), la tébuconazole, c'est-à-dire le
 (α -[2-(4-chlorophényl)éthyl]- α -[1,1-diméthyléthyl]-1H-1,2,4-triazole-1-éthanol) ou la cyproconazole, c'est-à-dire le
 (α -(4-chlorophényl)- α -(1-cyclopropényl)éthyl)-1H-1,2,4-triazole-1-éthanol).
 20

Parmi les composés isocyanates de formule (IX), on peut citer, de manière préférée le 1,4-phénylène diisocyanate dont la formule est :



Parmi les composé dianhydrides de formule (IX bis), on peut citer, de manière préférée, le dianhydride de l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

La réaction du composé, à activité biocide de formule (II) avec le composé isocyanate de formule (IX) ou le composé dianhydride de formule (IX bis) ou encore le composé diépoxyde de formule (IX ter), est généralement réalisée dans un solvant choisi généralement parmi le dichlorométhane, le tétrahydrofuranne, la pyridine et le N,N'-diméthylformamide.

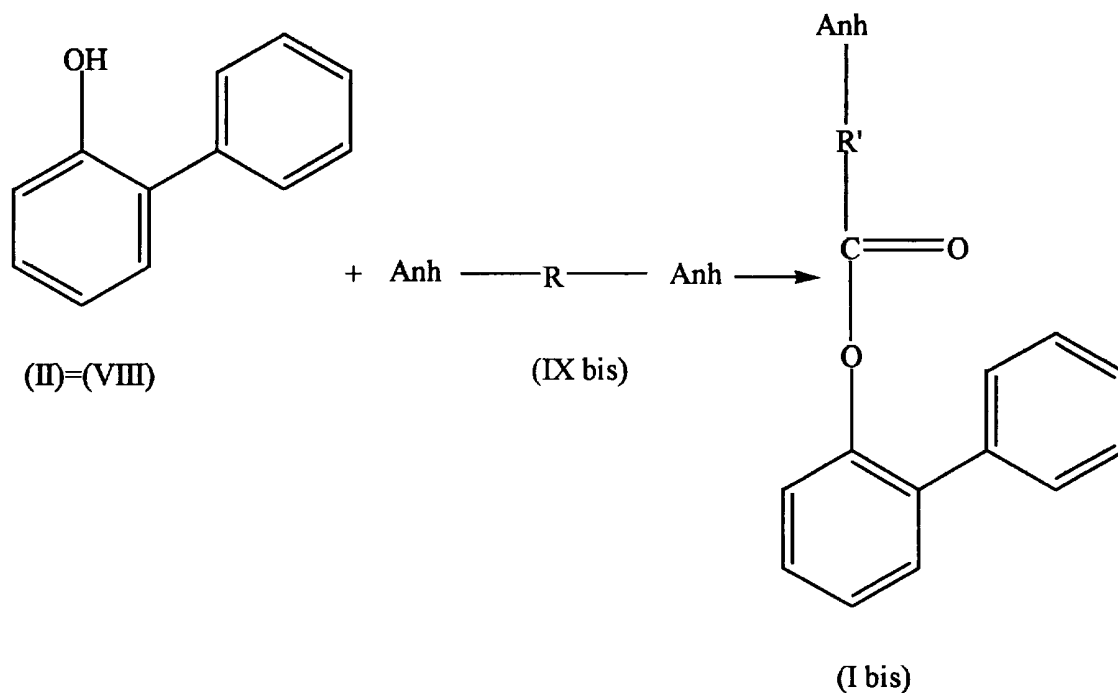
La réaction est généralement réalisée à reflux de solvant, c'est-à-dire à une température voisine de son point d'ébullition.

La température de la réaction sera donc généralement de 60 à 70°C et la durée de la réaction généralement de 2 à 5 heures.

La réaction s'effectue généralement sous atmosphère inerte, par exemple d'azote ou d'argon. La réaction est effectuée généralement en présence d'un catalyseur choisi parmi le laurate de dibutylétain (DBTL), et la N,N'-4, diméthylaminopyridine.

A l'issue de la réaction, le produit obtenu (I) (I bis) ou (I ter) est généralement cristallisé, par exemple par addition d'un solvant non miscible, tel que l'hexane, puis séparé, par exemple par filtration sous vide et ensuite généralement séché, par exemple au four, pendant une durée de 24 à 48 heures.

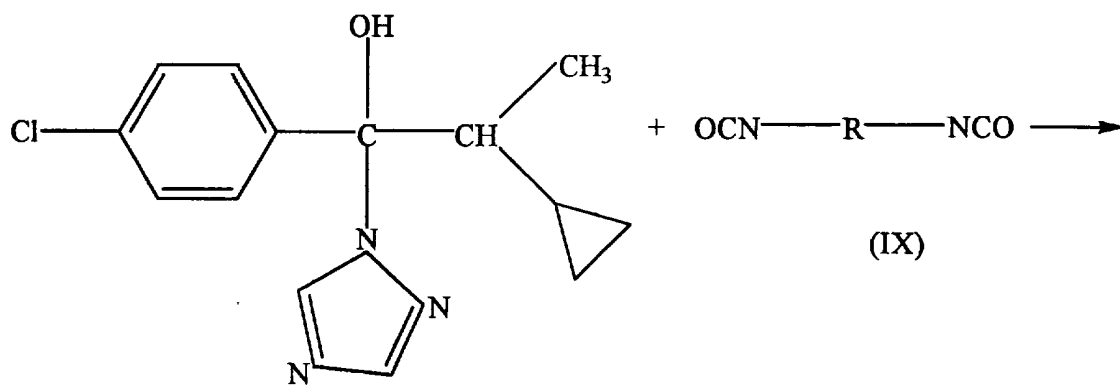
Dans le cas d'un composé de formule (II), qui est le 2-hydroxybiphényle, le procédé de préparation du composé selon l'invention peut être représenté par l'équation suivante :



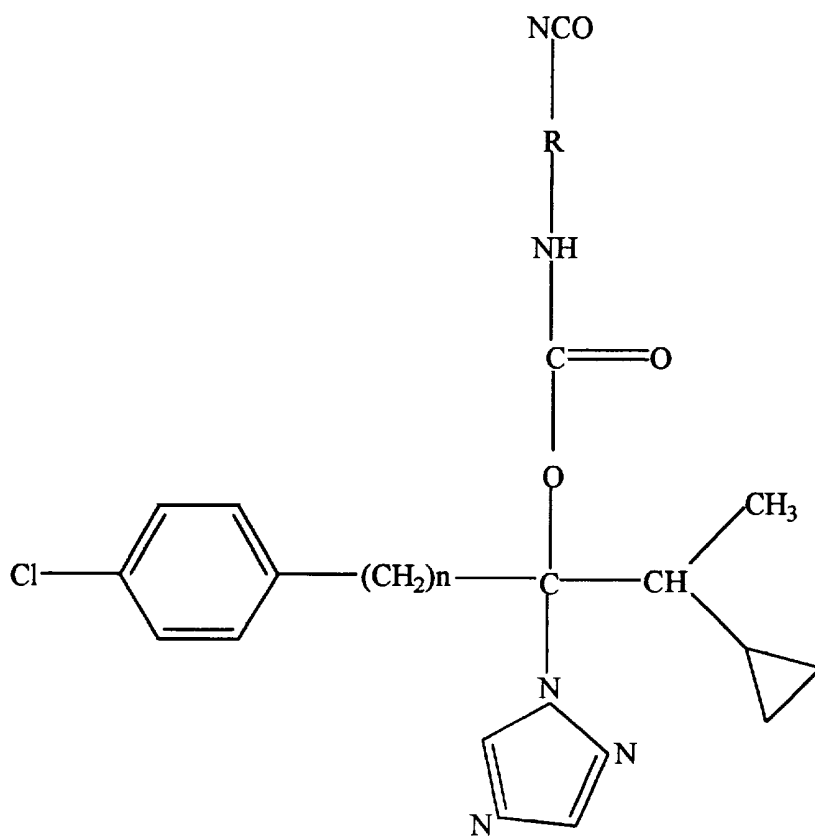
5

Si le composé de formule (II) est la cyproconazole (IV), alors le procédé de préparation du composé selon l'invention peut être représenté par l'équation suivante :

15



(II)=(IV)

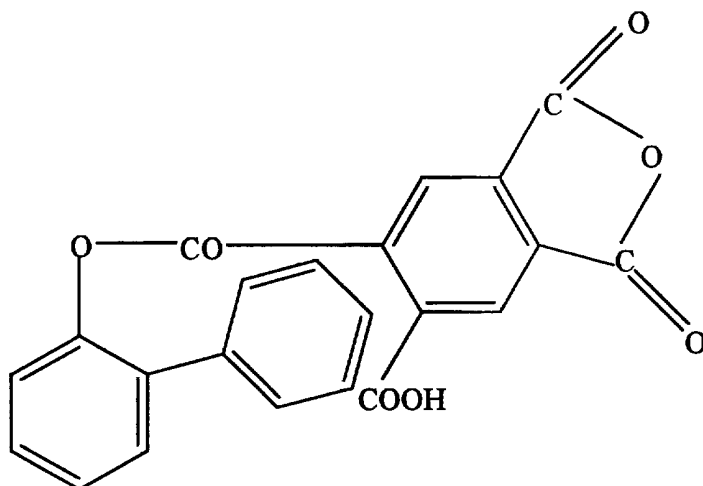


(I)

Le procédé de préparation selon l'invention est tout à fait analogue, dans le cas où le composé de formule (II) est la tébuconazole (VI).

Dans les formules ci-dessus, R est de
5 préférence un groupe 1,4-phénylène.

Les composés de formule (I) ou (I bis), encore préférés, selon l'invention, seront donc les composés suivants : le composé de formule :



(XIV)

10

le α -(4-chlorophényl)- α -(1-cyclopropényléthyl)-1H-1,2,4-triazole-N-(4-phénylène-isocyanato)-uréthane ;

le α -[2-(4-chlorophényl)éthyl]- α -[1,1-diméthyléthyl)-
15 1H-1,2,4-triazole-N-(4-phénylène-isocyanato)-uréthane.

Les nouveaux composés de formule (I) ou (I bis) ou (I ter) ont, en tant que tels, une activité biocide, par exemple une activité antifongique.

Comme on l'a déjà mentionné ci-dessus, ce
20 fait est totalement surprenant. En fait, il n'était absolument pas possible de prévoir qu'un composé de

formule (II), bien connu pour son activité biocide, allait effectivement donner, après réaction avec un composé de formule (IX) ou (IX bis) ou (IX ter) un composé (I) ou (I bis) ou (I ter) présentant, de même
5 une activité biocide analogue.

Si, en outre, l'activité biocide du composé de départ est due à la fonction -X-H, qui est consommée lors de la réaction mise en œuvre dans le procédé de l'invention, le fait que le composé final (I) ou
10 (I bis) ou (I ter) présente une activité biocide, alors même que, la fonction, qui lui conférait ces propriétés, a disparu lors de sa synthèse est encore plus étonnant.

Ainsi lorsqu'on fait réagir le
15 2-hydroxybiphényle (orthophénylphénol), dont l'activité biocide est, semble-t-il, due au groupement hydroxyle avec un dianhydride, le composé final (I bis) a, de manière surprenante, une excellente activité biocide, alors que l'on aurait dû, au contraire, s'attendre à ce
20 que celle-ci disparaisse, à cause précisément de la disparition, de la « consommation », du groupe hydroxyde pendant la réaction.

Les composés (I), (I bis) ou (I ter) peuvent être utilisés directement en tant que biocide
25 dans des conditions qui peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier, pour ce qui est, notamment, des supports, diluants, concentrations, doses, mode de mise en œuvre, etc., à utiliser.

L'invention concerne donc l'utilisation des
30 composés de formule (I), (I bis) ou (I ter), en tant

que biocide, et les compositions biocides comprenant ces composés de formule (I), (I bis) ou (I ter).

Ces compositions peuvent être solides, liquides, gazeuses, avec, par exemple, un support ou
5 diluant approprié.

Toutefois, du fait que les composés de formule (I), (I bis) ou (I ter) présentent la caractéristique fondamentale de posséder dans leur structure un groupe réactif isocyanate ou anhydride ou
10 époxyde, ils seront utilisés, de préférence, pour préparer un substrat greffé à activité biocide, par exemple fongicide, puisque ledit groupe réactif isocyanate ou anhydride ou époxyde est capable de se
lier facilement par covalence à un substrat présentant
15 des fonctions réactives, par exemple des fonctions hydroxyles.

L'invention concerne, ainsi, en outre, un procédé de préparation d'un substrat pourvu d'une activité biocide (ou procédé de greffage), dans lequel
20 un substrat, comprenant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec le groupe isocyanate ou anhydride ou époxyde, est mis en contact avec le composé biocide de formule (I), (I bis) ou (I ter), dans lesquelles R, R', X, A, Ep et Anh ont la
25 signification déjà donnée ci-dessus, moyennant quoi, on obtient un substrat auquel sont liées par covalence des molécules présentant une activité biocide.

Au cours de ce procédé, il se crée donc une liaison covalente, du fait de la réaction entre les
30 fonctions réactives du substrat, tel que le bois et les fonctions isocyanates et on obtient un substrat, auquel

se trouve greffée une molécule, pourvu d'un groupe (« A »), conférant audit substrat des propriétés biocides.

5 Le greffage de la molécule de composé (I), (I bis) ou (I ter), se fait de manière parfaitement dirigée et maîtrisée.

On obtient une fixation, avec un rendement satisfaisant, des molécules (I), (I bis) ou (I ter) sur le substrat.

10 Selon l'invention, le groupe isocyanate ou le groupe anhydride ou le groupe époxyde réactif du composé (I) ou du composé (I bis) ou du composé (I ter) et le résidu -X-A sont, de préférence, disposés de part et d'autre du fragment R ou R', par exemple en position
15 « para » autour d'un noyau benzénique, ledit fragment présentant, de préférence, dans ce cas l'avantage de ne pas se déformer.

Le greffage selon l'invention, d'une molécule (I), (I bis) ou (I ter) à activité biocide sur
20 un substrat, est non seulement possible, mais se fait dans d'excellentes conditions, en préservant l'activité biocide de la molécule greffée, activité qui est entièrement transmise au substrat.

En effet, la quantité de molécule à «
25 principe actif » (c'est-à-dire de molécule (I) ou (I bis) ou (I ter), le terme « principe actif » désignant, en fait, le résidu X-A), mise en œuvre est faible, nettement inférieure à celle d'un traitement d'imprégnation ; comme dans tout greffage, il n'y a pas
30 de lixiviation de la molécule à principe actif, puisque celle-ci est liée au substrat par l'intermédiaire de

liaisons covalentes, en outre, on obtient un greffage avec un très fort rendement, et une faible proportion de molécules (I) ou (I bis) ou (I ter) à principe actif (A) non utilisées. Le greffage et la quantité de molécules greffées sont parfaitement maîtrisés, ce greffage est réalisé de manière uniforme dans tout le substrat, aussi bien en surface que généralement dans l'ensemble du volume de celui-ci.

Toutefois, il est possible que les molécules de formule (I) ou (I bis) ou (I ter) présentent une taille moléculaire conséquente et que cela empêche leur bonne diffusion dans le substrat. Cependant, dans ce cas, le procédé permet le traitement efficace des substrats en surface ou des substrats très poreux, en particulier du papier qui est un milieu très ouvert.

Le procédé de greffage selon l'invention, ne nuit en aucune manière aux autres propriétés du substrat, qu'il s'agisse des propriétés mécaniques physiques, chimiques ou autres ; en d'autres termes, le substrat n'est pas endommagé et, notamment, l'aspect extérieur du substrat n'est pas altéré et les propriétés mécaniques ne sont pas dégradées.

Le procédé de greffage selon l'invention est simple, facile à mettre en œuvre et peu onéreux, il n'est, en effet, pas nécessaire d'effectuer des opérations lourdes de synthèse organique pour réaliser le greffage sur le substrat, tel que le bois ou pour synthétiser des réactifs complexes ; tous les produits chimiques nécessaires au procédé sont généralement disponibles dans le commerce et d'un coût peu élevé.

L'invention concerne, en outre, un substrat greffé auquel est lié par covalence une molécule de formule (I) ou (I bis) ou (I ter).

Le procédé de greffage est décrit plus en
5 détail dans ce qui suit.

Le substrat, traité selon l'invention, est un substrat comprenant des fonctions réactives.

Les fonctions réactives du substrat sont généralement choisies parmi les fonctions hydroxyle,
10 les fonctions anhydrides, les fonctions époxydes. Les fonctions préférées sont les fonctions hydroxyles.

Le substrat peut être choisi parmi tous les substrats comportant des fonctions réactives, mentionnées ci-dessus, ainsi le substrat pourra être
15 choisi parmi les produits à base de cellulose, le papier, le carton, le bois, le liège, les polymères organiques, les matières plastiques, les textiles naturels, artificiels ou synthétiques, tels que le coton, la laine, les fibres de poly(alcool vinylique),
20 les substrats minéraux tels que le verre.

Toutefois, le substrat préféré est le bois, dans ce cas, les fonctions réactives sont des fonctions hydroxyles.

Les fonctions hydroxyles -OH sont, en
25 effet, portées par les constituants essentiels du bois, tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Dans le procédé de greffage selon l'invention, le substrat est mis en contact avec un composé réactif de formule (I) ou (I bis) ou (I ter)
30 dans laquelle A, X, R, R', Ep et Anh ont déjà été définis plus haut.

Le groupe isocyanate du composé (I) ou le groupe anhydride du composé (I bis) ou le groupe époxyde du composé (I ter), va réagir avec une fonction réactive du substrat pour créer une liaison covalente.

5 La liaison établie entre le substrat et le composé (I) sera, par exemple, une liaison uréthane, lorsque la fonction réactive du substrat est une fonction hydroxyle, tandis que la liaison entre le substrat et le composé (I) sera une liaison ester,
10 lorsque la fonction réactive du substrat est une fonction anhydride et une liaison éther, lorsque la fonction réactive du substrat est une fonction époxyde.

Selon l'invention, le groupe isocyanate ou le groupe anhydride ou le groupe époxyde, et seulement
15 le groupe isocyanate ou le groupe anhydride ou le groupe époxyde du composé (I) ou (I bis) ou (I ter) réagit avec une seule fonction réactive du substrat et tous les autres groupes réactifs, éventuellement présents dans la molécule (I) ou (I bis) ou (I ter),
20 notamment dans le résidu A, restent disponibles, par exemple pour conférer l'activité voulue au substrat, et ne réagissent pas avec les fonctions réactives du substrat.

La propriété biocide que ladite molécule
25 active AH, par l'intermédiaire du résidu X-A, est capable de conférer au substrat, tel que le bois, est généralement choisie parmi les propriétés : bactéricides, fongicides, insecticides et les propriétés de protection contre les parasites divers.

30 Selon l'invention, le substrat n'est pas altéré ou endommagé par le procédé de greffage,

c'est-à-dire que les propriétés, autres que celles que l'on souhaite conférer ou modifier, ne sont pas dégradées : par exemple, l'aspect extérieur et les propriétés mécaniques ne sont pas affectées.

5 La mise en contact du composé de formule (I) ou (I bis) ou (I ter) à principe actif avec le substrat, peut être réalisée de toute manière adéquate, mais elle est, de préférence, effectuée en plaçant le substrat dans une solution dudit composé de formule
10 (I), (I bis) ou (I ter), par exemple en l'immergeant dans une telle solution.

 Le solvant peut être tout solvant organique convenable, mais il est choisi, de préférence, parmi le N,N'-diméthylformamide (DMF), la pyridine, ou le
15 tétrahydrofurane.

 La réaction est généralement réalisée en présence d'un catalyseur, tel que le dilaurate de dibutylétain.

 Le solvant, tel que la pyridine, peut
20 également jouer le rôle d'agent gonflant.

 La concentration de la molécule (I), dans cette solution, est généralement de 1 à 2 mol/l. La quantité de molécule (I) utilisée est très faible et, en tout cas, très inférieure à celle mise en œuvre,
25 lors d'une imprégnation.

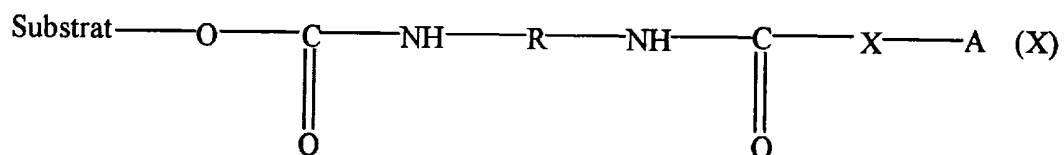
 La réaction se fait généralement sous agitation, à une température généralement de 70 à 80°C, pendant une durée pouvant aller de 24 à 32 heures.

 Une fois la réaction achevée, le substrat
30 est généralement lavé à une température, par exemple de 40 à 70°C, avec un solvant, tel que le

tétrahydrofuranne, pendant une durée généralement de 24 à 48 heures.

Puis, le substrat lavé est généralement séché, par exemple sous vide, au four, pendant une
5 durée de 24 à 48 heures.

La configuration géométrique de la molécule (I), avec principe actif biocide sur le substrat, tel que le bois, est la suivante :

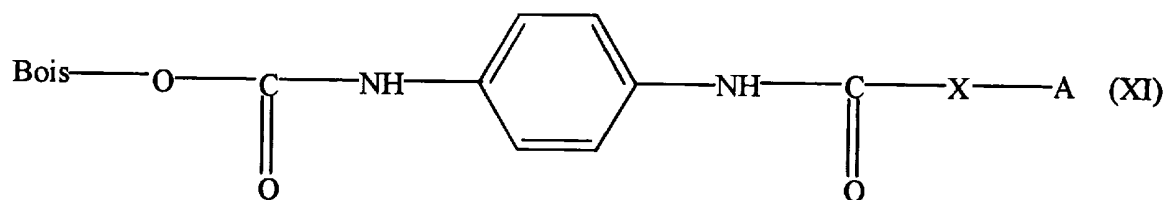


10

X est de préférence -O-.

Par exemple, le substrat greffé répond à la formule suivante, dans le cas du bois et d'un groupe R qui est le 1,4-phénylène.

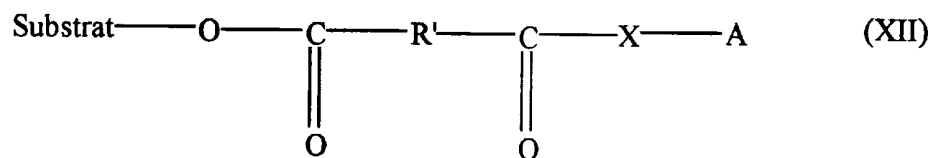
15



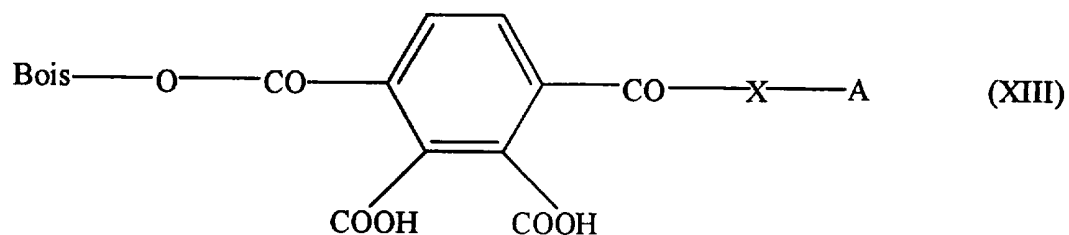
X est, de préférence, -O-.

La molécule (I bis) donnera un substrat greffé de formule :

20



Par exemple, le substrat greffé répond à la formule suivante, dans le cas du bois et d'un groupe R', qui est un groupe issu du dianhydride de l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique.



5

-X- est, de préférence, -O-.

Mais, -X-A peut avoir la signification déjà donnée ci-dessus.

10 Il est avantageux, généralement, d'utiliser, lors de la mise en contact, un agent gonflant, choisi parmi la pyridine, et le diméthylformamide (DMF), cet agent gonflant présente, par exemple, la propriété « d'ouvrir » la structure du
15 bois pour faciliter les accès des réactifs vers les constituants du bois, tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

20 Le procédé de greffage selon l'invention s'applique particulièrement au domaine de la conservation du bois, vis-à-vis de différents types d'agression, selon les molécules avec principe actif qui sont employées.

Ainsi, pour des bois maintenus à l'extérieur, faisant partie, par exemple, de bardages, fenêtres, cadres, portes, portails, piquets, poteaux, mobilier de jardin, etc., on pourra choisir tout type
5 de biocides, tels que bactéricides, fongicides, et insecticides, en tant que molécules avec principe actif pour protéger le bois contre les intempéries.

Pour des applications dans le bâtiment, où le bois fait partie de charpentes, meubles, escaliers,
10 parquets, etc., il est pertinent de choisir des insecticides, en tant que molécules avec principe actif.

En outre, le procédé a été validé sur des bois anciens, qu'ils s'agissent de bois secs ou de bois
15 gorgés d'eau.

Une autre utilisation de l'invention possible, mais plus marginale, consiste donc à traiter des objets relevant du patrimoine culturel en bois pour les rendre, par exemple, plus résistants, vis-à-vis des
20 attaques biologiques par les champignons, insectes et bactéries.

Outre le domaine du bois, le procédé de greffage selon l'invention peut aussi trouver son application dans le domaine de l'industrie
25 agro-alimentaire, afin de conférer des propriétés biocides et, notamment, fongicides, à des conditionnements et emballages, par exemple en carton, papier, plastique, ou autre, ou à des surfaces des appareils utilisées dans la production.

30 Le procédé de greffage selon l'invention peut s'appliquer aussi dans le domaine médical, en vu

de conférer des propriétés biocides, notamment aux textiles mis en œuvre dans ce secteur, pour les blouses, draps, etc..

De manière générale, les biocides, en particulier les fongicides mis en œuvre, protègent le contenant par la formation de barrières biologiques, ils ne polluent pas du fait que, selon l'invention, ils sont liés par des liaisons covalentes qui empêchent leur lixiviation.

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1

15

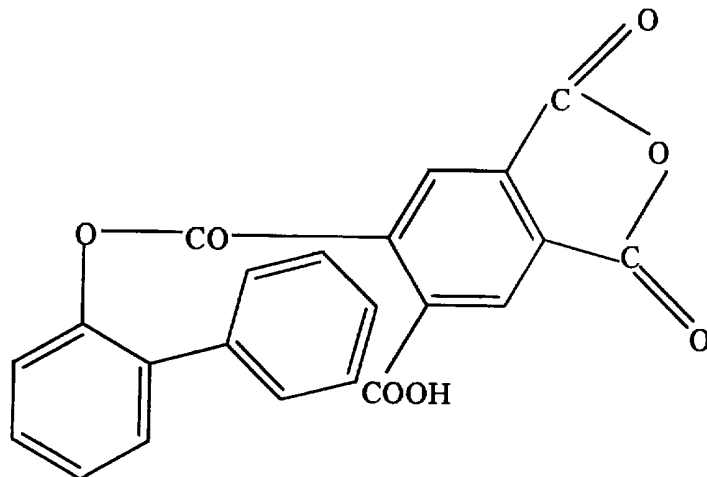
Préparation du composé de formule (XIV)

5 g de 2-hydroxybiphényle en solution dans 40 ml de Tétrahydrofurane (THF) sont ajoutés goutte à goutte, en 15 - 30 minutes, à une solution agitée de 40 ml de THF contenant 6,73 g du dianhydride de l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique et 0,18 g 4-N,N-diméthylaminopyridine de laurate de dibutylétain (DBTL), le mélange est chauffé à reflux du solvant (Teb = 65°C).

La réaction s'effectue dans une enceinte à humidité contrôlée, sous atmosphère inerte (azote), pendant 5 heures. Une fois la réaction achevée, on dilue le mélange dans de l'hexane, puis on récupère le produit de réaction, ainsi cristallisé, par filtration.

30

Ce dernier est ensuite séché au four Büchi®, sous vide, à 90°C, pendant 24 heures.



(XIV)

5

Exemple 2

Préparation du (α -(4-chlorophényl)- α -(1-cyclopropényléthyl)-1H-1,2,4-triazole-N-(4-phénylène-isocyanato)-uréthane) (2)

On place une solution de 4,71 g de 1,4-phénylène diisocyanate dans 40 ml de tétrahydrofuranne (THF) et 2 gouttes de DBTL, dans un bicol de 250 ml, muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre. On ajoute goutte à goutte une solution de 5 g de cyproconazole dans 40 ml de THF. Le mélange est ensuite chauffé à reflux du solvant, pendant 1 heure. Après refroidissement à température ambiante, on cristallise le produit de réaction par dilution dans de l'hexane ; une fois

filtré, il est alors séché au four Büchi®, à 90°C, pendant 24 heures.

Exemple 3

5

Mise en évidence de l'activité anti-fongique des produits préparés dans les exemples 1 et 2 ((1) et (2))

10

Les 10 souches cibles ont été isolées du bois. Il s'agit de :

15

- Myrothecium Verrucaria
- Trichoderma Viride
- Chaetomium Globusum
- Phanerochaete Chrysosporium
- Oxysporus Sp.
- Coprinus Cinereus
- Coprinus Micaceus
- Trametes Sp.
- Gloeophyllum Trabeum
- Pleurotus Ostreatus

20

25 Le produit à tester ((1), (2)), dissous dans du diméthylsulfoxyde (DMSO), est additionné à un milieu à l'extrait de malt (2 %), gélosé à 1,5 %, stérilisé, pour des concentrations finales comprises entre 0,01 nM et 1 nM.

30

Les milieux, ainsi obtenus, sont répartis dans des boîtes de Pétri de 90 mm de diamètre. Pour chaque concentration de produit, on effectue un implant

central de chacune des souches cibles ; l'incubation se poursuit à 22 - 25°C, sous la lumière du jour. Les diamètres des colonies obtenues sont mesurés sur une période de 14 jours.

5 L'observation d'une absence totale de croissance permet l'estimation de la concentration minimale nécessaire à la manifestation de l'activité anti-fongique du produit testé.

10 Les résultats biologiques montrent effectivement une activité antifongique des produits préparés dans les exemples 1 et 2.

Exemple 4

15 Exemple de greffage sur papier WHATMAN

5 g de tébuconazole en solution dans 40 ml de Pyridine sont ajoutés goutte à goutte en 15 - 30 minutes dans une solution agitée de 40 ml de pyridine
20 contenant 2,60 g de 1,4-phénylène diisocyanate [1/1] à 65°C. La réaction se poursuit sous atmosphère d'azote pendant 1 heure, temps à l'issue duquel est ajouté 0,21 g de papier WHATMAN composé à 99,9 de cellulose. La réaction de greffage s'effectue pendant 2 heures à
25 80°C. Le papier filtre est ensuite passé au soxlhet pendant 48 heures, puis séché au four Büchi®, sous vide, pendant 48 heures.

Exemple 5Exemple de greffage sur un échantillon de bois

5

L'opération s'effectue en deux étapes. 5 g de tébuconazole en solution dans 40 ml de pyridine sont ajoutés à une solution agitée de 40 ml de pyridine contenant 2,60 g de 1,4-phénylène diisocyanate à 70°C. 10 La réaction se poursuit sous atmosphère d'azote pendant 1 heure, temps à l'issue duquel est introduit dans le réacteur un échantillon de bois (pin sylvestre) de dimensions 1,5 x 0,5 x 2 cm³, préalablement séché. La réaction de greffage du produit biocide sur les 15 fonctions -OH du bois s'effectue à 80°C, pendant 24 heures à 3 jours. L'échantillon est ensuite passé au soxhlet, pendant 48 heures, puis séché au four Büchi®, sous vide, pendant 48 heures.

Les tests biologiques, effectués sur les 20 produits des exemples 4 et 5 montrent, à l'instar des exemples 1 et 2, une activité antifongique des produits préparés.

REVENDEICATIONS

1. Composé biocide de formule (I), (I bis)
ou (I ter) :

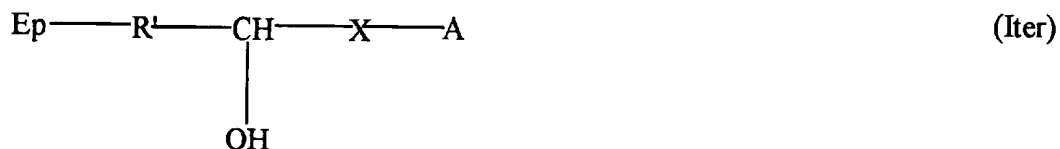
5



ou

10 $\text{Anh-R}'\text{-CO-X-A} \quad (\text{I bis})$

ou



15

dans lesquelles R et R' sont des fragments organiques, Anh représente un groupe anhydride, Ep représente un groupe époxyde, et -X-A est un résidu issu d'une molécule de formule A-XH (II), présentant une activité
20 biocide.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel les fragments R et R' sont des fragments organiques carbonés, choisis parmi les fragments cycliques aromatiques ; les fragments aliphatiques ;
25 les fragments mixtes aromatiques et aliphatiques ; et toutes les autres structures de pontage entre des fonctions réactives.

3. Composé selon la revendication 2, dans lequel R et R' sont choisis parmi les fragments 1,4-phénylène, les groupes alkylènes, le groupe benzyle, les oligoesters et les oligoéthers.

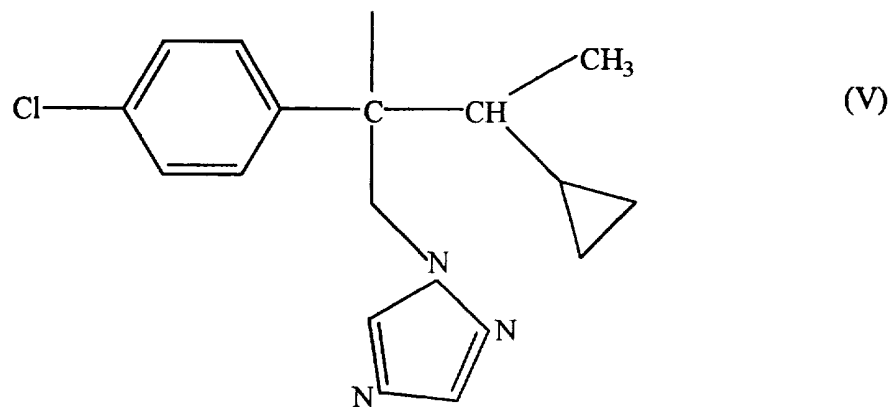
5 4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le groupe XH est choisi parmi les groupes réactifs présentant un hydrogène labile.

10 5. Composé selon la revendication 4, dans lequel X représente -O-, -N-, ou -CO-O-.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel -X-A est un résidu issu d'une molécule choisie parmi les molécules présentant une activité insecticide et/ou fongicide et/ou bactéricide.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le groupe A est choisi parmi les groupes comprenant un cycle phényle et/ou triazole, issus des molécules à activité biocide.

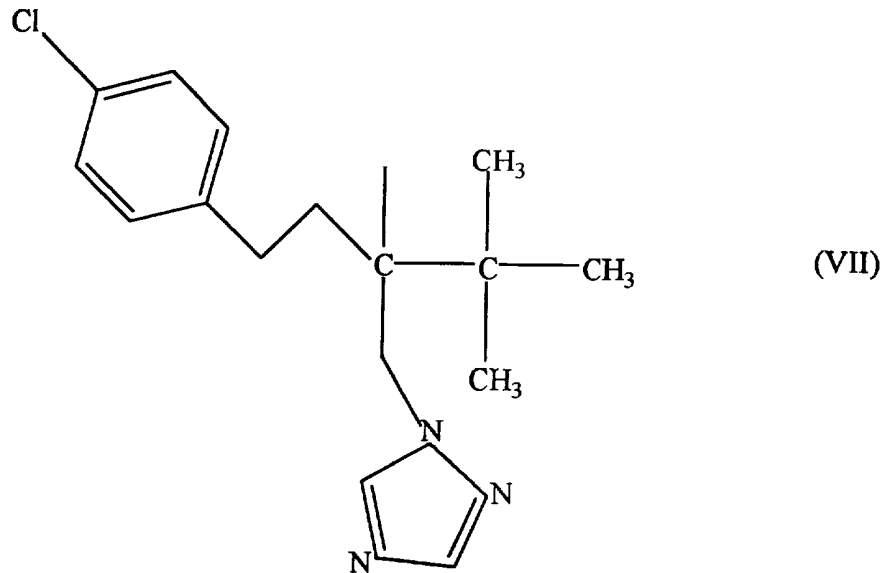
20 8. Composé selon la revendication 7, dans lequel le groupe A est le groupe de formule (V) :



la molécule de formule (II) étant la cyproconazole.

9. Composé selon la revendication 7, dans lequel le groupe A est le groupe de formule (VII) :

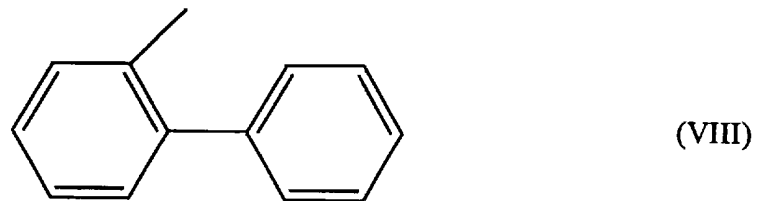
5



la molécule de formule (II) étant le tébuconazole.

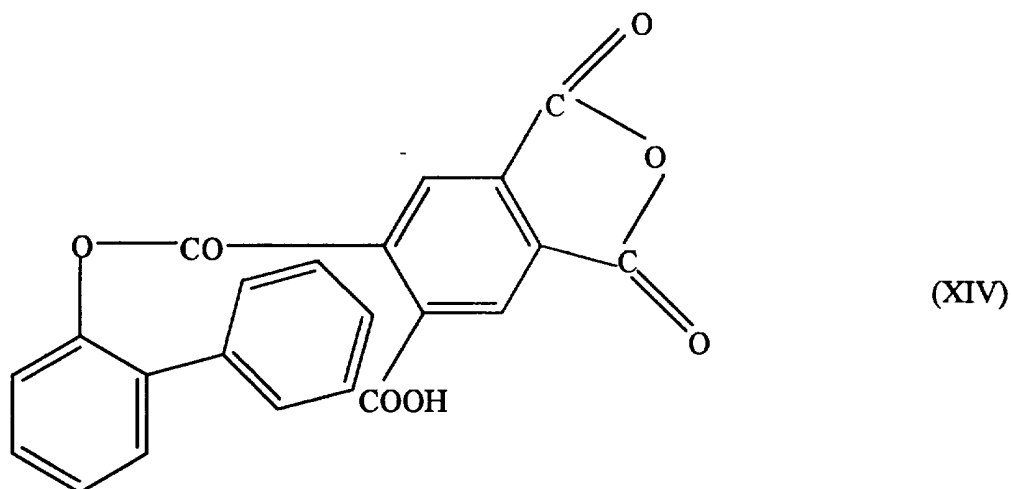
10. Composé selon la revendication 7, dans lequel le groupe A est le groupe de formule suivante :

10



15 la molécule de formule (II) étant le 2-phénylphénol.

11. Composé de formule (I bis) qui est le composé de formule :



5

12. Composé de formule (I) qui est le α -(4-chlorophényl)- α -(1-cyclopropényléthyl)-1H-1,2,4-triazole-N-(4-phénylène-isocyanato)-uréthane.

13. Composé de formule (I) qui est le α -[2-(4-chlorophényl)éthyl]- α -[1,1-diméthyléthyl)-1H-1,2,4-triazole-N-(4-phénylène-isocyanato)-uréthane.

14. Utilisation d'un composé de formule (I), (I bis) ou (I ter) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, en tant que biocide.

15. Composition biocide comprenant le composé de formule (I), (I bis) ou (I ter) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

16. Procédé de préparation d'un composé biocide de formule (I), (I bis) ou (I ter) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel on fait réagir un composé de formule (II) :

20

A-XH (II)

avec un composé de formule (IX) :

5

OCN-R-NCO (IX)

; ou un composé de formule (IX bis) :

10 Anh-R'-Anh (IX bis)

; ou un composé de formule (IX ter) :

15 Ep-R'-Ep (IX ter)

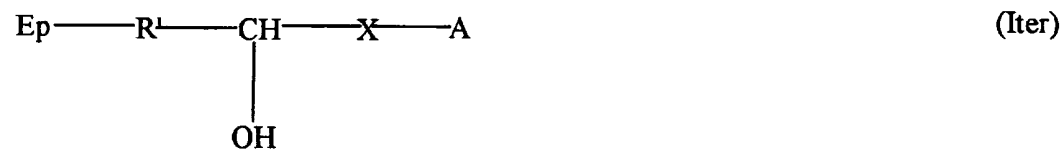
pour donner un composé de formule (I) :

OCN-R-NHCO-X-A (I) ;

20 ou un composé de formule (I bis) :

Anh-R'-CO-X-A (I bis)

ou encore un composé de formule (I ter) :



25

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le composé de formule (II) est choisi parmi le 2-phénylphénol, le tébuconazole et le cyproconazole.

5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, dans lequel le composé de formule (IX) est le 1,4-phénylène diisocyanate, et le composé de formule (IX bis) est le dianhydride de l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique.

10 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans lequel la réaction est réalisée dans un solvant choisi parmi le dichlorométhane, le tétrahydrofuranne, la pyridine et le N,N'-diméthylformamide.

15 20. Procédé selon la revendication 17, dans lequel la réaction est réalisée à reflux de solvant, pendant une durée de 2 à 5 heures.

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, dans lequel la réaction est effectuée en présence d'un catalyseur choisi parmi le laurate de dibutylétain, et la N,N'-4, diéthylaminopyridine.

25 22. Procédé de préparation d'un substrat pourvu d'une activité biocide, dans lequel un substrat, comprenant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec le groupe isocyanate ou le groupe anhydride ou le groupe époxyde, est mis en contact avec le composé biocide de formule (I) ou (I bis) ou (I ter), selon l'une quelconque des revendications 1 à 15,
30 moyennant quoi, on obtient un substrat, auquel sont

liées, par covalence, des molécules présentant une activité biocide.

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel lesdites fonctions réactives du substrat sont choisies parmi les fonctions hydroxyle, les fonctions anhydride, et les fonctions époxyde.

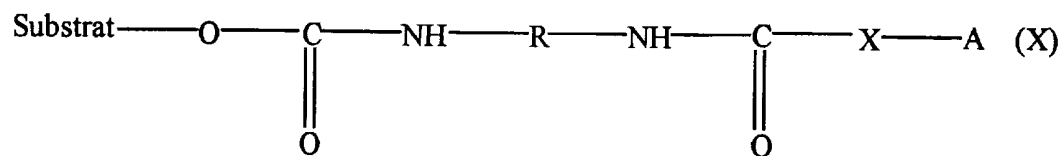
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 et 23, dans lequel le substrat est choisi parmi le bois, les produits à base de cellulose, tels que le papier, le carton, le bois, le liège, les matières plastiques et polymères organiques, les textiles naturels, artificiels et synthétiques, tels que le coton, la laine, les fibres de poly(alcoolvinylique), et les substrats minéraux, tels que le verre.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel la mise en contact du substrat, comprenant des fonctions réactives, est réalisée en présence d'un agent gonflant.

26. Procédé selon la revendication 22, dans lequel ledit agent gonflant est choisi parmi la pyridine, et le diméthylformamide (DMF).

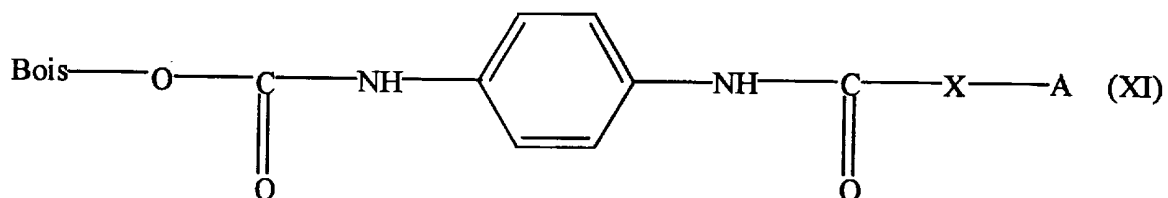
27. Substrat greffé auquel sont liés par covalence des composés biocides de formule (I), (I bis) ou (I ter) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

28. Substrat greffé selon la revendication 27 dont la formule est la suivante :

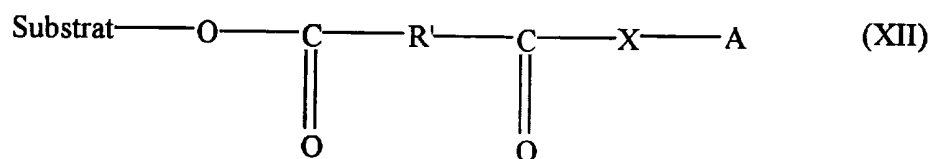


29. Substrat greffé selon la revendication 27 dont la formule est la suivante :

5



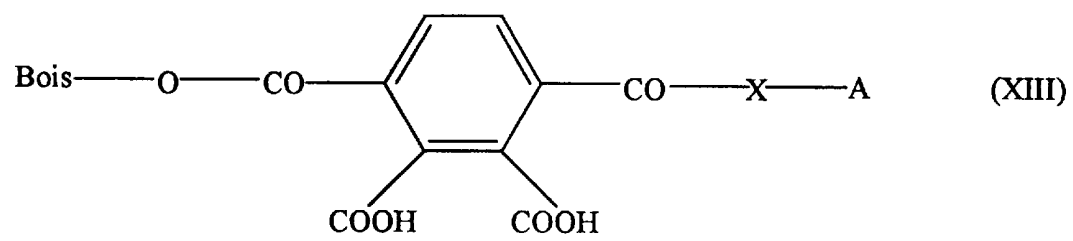
30. Substrat greffé selon la revendication 27, dont la formule est la suivante :



10

31. Substrat greffé selon la revendication 27, dont la formule est la suivante :

15



DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
Y	EP 0 641 805 A (KODAK LTD ;EASTMAN KODAK CO (US)) 8 mars 1995 (1995-03-08) * page 2, ligne 44 - ligne 57 *	1-31	
X	DE 29 22 347 A (HUETTINGER KLAUS J PROF DR ING) 11 décembre 1980 (1980-12-11) * page 1; revendications 1-5 * * page 3; revendication 9 *	1-6, 14-16, 22-24,27	
X	EP 0 276 481 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 3 août 1988 (1988-08-03) * colonne 1, ligne 51 - colonne 3, ligne 4 *	1-6, 14-16, 22-24,27	
A	US 4 267 281 A (MCCORMICK CHARLES L) 12 mai 1981 (1981-05-12) * colonne 1, ligne 51 - colonne 2, ligne 50 *	1-31	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		26 septembre 2000	Lamers, W
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
 EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)