

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 600 233

⑳ N° d'enregistrement national :

86 09056

⑤① Int Cl⁴ : A 01 N 43/647.

⑫

**DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION
À UN BREVET D'INVENTION**

A2

②② Date de dépôt : 19 juin 1986.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 52 du 24 décembre 1987.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 2^e addition au brevet 85 19194 pris le 20 dé-
cembre 1985.

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC AGROCHIMIE. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Alfred Greiner et Béatrice Merindol.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Patrick Ranguis.

⑤④ Fongicide résultant de l'association d'un composé à groupe triazole et oligoether et d'un autre fongicide.

⑤⑦ Le présent certificat d'addition au brevet principal
concerne l'association des composés de formule I revendiqués
dans ladite demande de brevet avec un ou plusieurs produits
connus pour leur activité fongicide et choisis parmi les tria-
zoles.

Le rapport pondéral composé : produit est généralement
compris entre 0,0003 et 3 000.

Utilisation des associations à titre de fongicide.

FR 2 600 233 - A2

La présente invention, qui est un second certificat d'addition à la demande principale n° 85.19194, concerne un nouveau composé, à usage phytosanitaire, à groupements triazole et oligoéther et les associations de ce produit avec certains fongicides. L'invention concerne également des procédés de préparation dudit composé ainsi que l'application pour la protection des végétaux, spécialement dans le cadre de la lutte contre les champignons parasites mais aussi de la régulation de croissance des végétaux dudit composé et desdites associations.

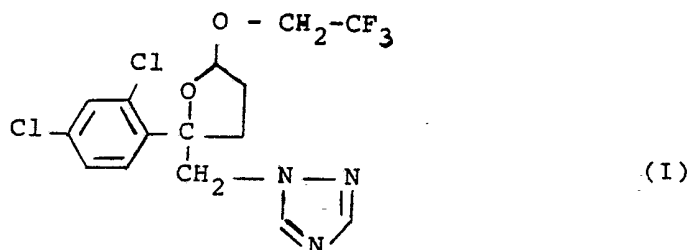
De nombreux composés à groupe triazole, notamment des fongicides, sont déjà connus en particulier par la demande de brevet européen n°151084.

Un but de l'invention est de fournir des composés et associations ayant une activité et/ou une sélectivité améliorées.

Un autre but de l'invention est de fournir des composés et associations utilisables non seulement contre les attaques fongiques des céréales mais aussi contre les attaques fongiques de la vigne et de l'arboriculture et des cultures maraîchères.

Un autre but de l'invention est de fournir des composés et associations présentant des risques toxicologiques amoindris par rapport à certains produits connus.

Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints d'une part grâce au composé de l'invention qui a pour formule



ainsi que les sels acceptables en agriculture de ce composé.

Le composé selon l'invention peut exister sous deux formes de diastéréoisomères. L'invention concerne donc aussi bien un mélange des deux formes diastéréoisomériques que les deux diastéréoisomères pris séparément. La
5 séparation des diastéréoisomères peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi.

L'invention concerne également les formes salifiées du composé selon l'invention et plus spécialement les chlorhydrate, sulfate, oxalate, nitrate ou arylsulfonates
10 ainsi que les complexes d'addition de ce composé avec des sels métalliques, et notamment des sels de fer, chrome, cuivre, manganèse, zinc, cobalt, étain, magnésium et aluminium. L'ensemble des produits constitués par le produit de formule (I), ses diastéréoisomères et ses dérivés
15 sont désignés ci-après par l'expression, au pluriel: les composés selon l'invention.

Il a également été trouvé que les buts précités pouvaient être atteints grâce à l'association d'un ou plusieurs composés de formule (I) avec au moins un
20 fongicide du groupe (II) c'est-à-dire un fongicide choisi dans les sous-classes suivantes :

1. Les dérivés chlorés ou nitrés du benzène comme le quintozène ou le chlorothalonil,
2. Les dérivés dicarboximides comme le captane, le folpel,
25 le captafol, l'iprodione, la procymidone,
3. Les dérivés comprenant un ou plusieurs hétérocycles comme les quinoléines, les morpholines,
4. Les dérivés de l'acide phosphoreux comme les phosphites métalliques,
- 30 5. Les dérivés de l'acide dithiocarbamique comme le manèbe ou le mancozèbe,
6. Les dérivés du phénol comme le dinocap,
7. Les dérivés des quinones comme le dithianon,
8. Les dérivés de l'acide carbamique et des benzimidazoles
35 comme le carbendazime, le bénomyl, le thiophanate-méthyl,
9. Les dérivés soufrés,

10. Les amines et les amides telles que le dichloran, la carboxine, la triforine, le cymoxanil, le métalaxyl, l'ofurace,
11. Les diazines telles que le chinométhionate, le fénarinol, l'anilazine,
12. Les sulfamides telles que le dichlofluanide,
13. Les guanidines telles que la doguadine.
14. Les triazoles tels que ceux décrits dans le brevet britannique n°2046260 dont le contenu est incorporé par référence.

Les matières actives du groupe (II) sont des matières actives connues, la plupart d'entre elles étant décrites en détail dans des ouvrages tels que "The Pesticidal Manual" édité par "The British Crop Protection Council" dont la 7ème édition date de 1983.

Les associations selon l'invention sont le plus souvent de type binaire (une seule matière active du groupe II) mais on utilise aussi quelquefois des associations ternaires (2 matières actives du groupe II) ou quaternaire (3 matières actives du groupe II).

Parmi les matières actives, on préférera celles choisies parmi les sous-classes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

Parmi les matières actives du groupe II, on préférera encore les matières actives suivantes : chlorothalonil, iprodione, fenpropimorphe, tridémorphe, dinocap, dithianon, manèbe, mancozèbe, phoséthyl-Al, captane, carbendazime, captafol, soufre, diniconazole.

Les noms chimiques des produits énumérés ci-dessus sont indiqués au tableau annexé selon la nomenclature anglo-saxonne. C'est-à-dire avec l'indication de la position des substituants placée avant celui-ci.

Le rapport pondéral du composé selon l'invention avec les matières actives du groupe II décrite ci-dessus est de préférence compris entre 0,0003 et 3000 et avantageusement entre 0,001 et 1000.

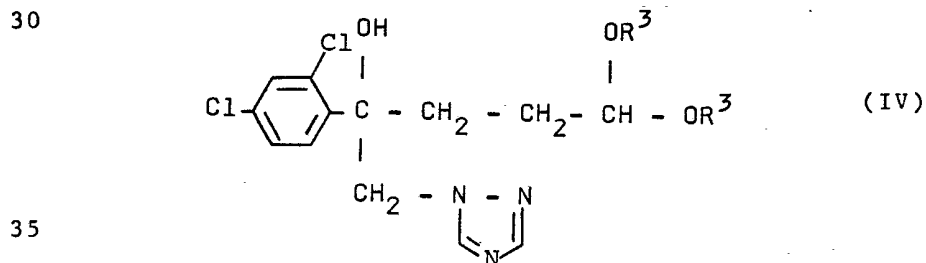
signification que précédemment et R^3 étant un radical organique, de préférence alkyle inférieur (C_{1-4}), deux radicaux R^3 pouvant constituer ensemble un radical organique divalent, de préférence alkylène inférieur.

5 L'acide catalyseur mis en oeuvre dans cette réaction peut être un acide protique ou aprotique. Comme acides protiques, on peut citer les acides chlorhydrique, sulfurique, trifluoroacétique, perchlorique, benzène-sulfonique, toluène-sulfonique, méthane-sulfonique.
 10 Comme acides aprotiques on peut citer les acides de Lewis tels que BF_3 , $AlCl_3$ et $SnCl_4$. Lorsqu'on utilise, comme catalyseur, l'acide chlorhydrique, ce dernier peut être généré in situ, par exemple à l'aide de chlorure d'acyle, et notamment de chlorure d'acétyle, lequel réagit
 15 sur l'alcool présent pour donner naissance à HCl.

La réaction s'effectue ordinairement par simple chauffage des réactifs indiqués. La température est généralement comprise dans la zone de température allant de 50°C à la température d'ébullition du milieu réactionnel.
 20 Le trifluoroéthanol joue habituellement le rôle de solvant dans le milieu réactionnel. Un cosolvant inerte peut être également ajouté, notamment un hydrocarbure aliphatique, alicyclique ou aromatique, halogéné ou non, ou un éther.

25 Les composés de formule (III) se préparent selon des procédés connus en soi.

Selon un autre procédé de préparation de composés selon l'invention, on fait réagir le trifluoroéthanol (CF_3-CH_2OH) avec un composé de formule



en présence d'un catalyseur acide. Les divers symboles indiqués pour les formules de ces deux réactifs ont les significations données plus haut. Comme catalyseur acide on peut également utiliser ceux définis plus haut à propos de la préparation des composés de formule (II). Les autres conditions réactionnelles sont aussi semblables à celles définies pour la préparation de ces composés de formule (IIa).

Les composés de formule (IV) peuvent s'obtenir selon des procédés connus en soi.

Les associations sont préparées par simple mélange des produits et composés souhaités.

La présente invention concerne également l'utilisation des composés de formule (I) et des associations précédemment définies à titre de fongicide.

Les composés et les associations selon l'invention peuvent donc être utilisés pour la lutte tant préventive que curative contre les champignons, notamment de type basidiomycètes, ascomycètes, adelomycètes ou fungi-imperfecti, en particulier les rouilles, oïdium, piétin-verse, fusarioses, helminthosporioses, septorioses, rhizoctones des végétaux et des plantes en général et en particulier des céréales telles que le blé, l'orge, le seigle, l'avoine et leurs hybrides et aussi le riz et le maïs.

Les composés selon l'invention sont actifs en particulier contre les champignons mentionnés dans la demande européenne 151084. Ils sont aussi et encore actifs contre les champignons suivants : *Acrostalagmus koningi*, les *Alternaria*, les *Colletotrichum*, *Corticium rolfsii*, *Diplodia natalensis*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Hormodendron cladosporioides*, *Lentinus degener* ou *tigrinus*, *Lenzites quercina*, *Memnoniella echinata*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecylomyces varioti*, *Pellicularia sasakii*, *Phellinus megaloporus*, *Polystictus sanguineus*,

Poria vaporaria, *Sclerotium rolfsii*, *Stachybotris atra*, les
Stereum, *Stilbum* sp. *Trametes trabea*, *Trichoderma*
pseudokoningii, *Trichothecium roseum*.

5 Les composés et les associations de l'invention
sont spécialement intéressants par leur spectre large au
niveau des maladies des céréales (oïdium, rouille,
piétin-verse, helminthosporioses, septorioses et en
particulier les fusarioses difficiles à combattre). Ils
présentent également un grand intérêt en raison de leur
10 activité sur la pourriture grise (*Botrytis*) et les
cercosporioses, et, de ce fait, ils peuvent être appliqués
sur des cultures aussi variées que la vigne, les cultures
maraîchères et l'arboriculture et les cultures tropicales
telles que l'arachide, le bananier, le caféier, le palmier,
15 le cocotier, la noix de pécan et d'autres.

Ils présentent enfin une excellente sélectivité
vis-à-vis des cultures.

Outre les applications déjà décrites plus haut, les
produits selon l'invention présentent en outre une
20 excellente activité biocide à l'égard de nombreuses autres
variétés de microorganismes parmi lesquelles on peut citer
à titre non limitatif, des champignons comme ceux des
genres :

- 25 - *Pullularia* comme l'espèce *P. Pullulans*,
- *Chaetomium* comme l'espèce *C. Globosum*,
- *Aspergillus* comme l'espèce *Aspergillus niger*,
- *Coniophora* comme l'espèce *C. Puteana*,

30 En raison de leur activité biocide, les produits de
l'invention permettent de combattre efficacement les
microorganismes dont la prolifération crée de nombreux
problèmes dans les domaines agricole et industriel. A cet
effet, ils conviennent tout spécialement bien à la
35 protection des végétaux ou de produits industriels tels que
le bois, le cuir, les peintures, le papier, les cordages,

les plastiques, les circuits d'eau industriels;

Ils sont tout particulièrement bien adaptés à la protection des produits lignocellulosiques et notamment du bois, qu'il s'agisse de bois d'ameublement, de charpente ou de bois exposé aux intempéries tels que les bois de clôture, les piquets de vignes, les traverses de chemin de fer.

Les composés ou associations selon l'invention utilisés, seuls ou sous la forme de compositions telles que définies ci-dessus, dans les traitements du bois peuvent être éventuellement associés à un ou plusieurs produits biocides connus tels que le pentachlorophénol, les sels métalliques, notamment de cuivre, de manganèse, de cobalt, de chrome, de zinc dérivés d'acides minéraux ou carboxyliques (acides heptanoïque, octanoïque, naphtéinique); les complexes organiques de l'étain, le mercaptobenzothiazole.

Ils s'appliquent généralement à des doses de 0,005 à 5 kg/ha, avantageusement à des doses de 0,01 à 5kg/ha, de préférence de 0,05, plus spécifiquement de 0,1, à 2kg/ha.

L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec l'iprodione est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des céréales et des semences ainsi que dans le traitement des maladies foliaires.

L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le carbendazime est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des arbres fruitiers et fruits, des cultures légumières, des céréales.

L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le captafol est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des céréales, des arbres fruitiers et fruits, de la pomme de terre.

L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le captane est particulièrement

intéressante dans le traitement des maladies des céréales, des arbres fruitiers et fruits.

5 L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le fenpropimorphe est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des céréales et des betteraves.

L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le tridemorphe est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des céréales.

10 L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le chlorotalonil est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des cultures légumières, des céréales, des betteraves, de la pomme de terre.

15 L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le manèbe est particulièrement intéressante dans le traitement des maladies des cultures légumières, des arbres fruitiers et fruits.

20 L'utilisation d'au moins un des composés de formule (I) en association avec le diniconazole est particulièrement intéressante dans le traitement des charbons des céréales, en particulier les charbons nus de l'orge et du blé (*ustilago nuda*).

25 Pour leur emploi pratique, les composés et les associations selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ils font partie de compositions. Ces compositions, utilisables pour la protection des végétaux contre les maladies fongiques, ou dans les compositions régulatrices de la croissance des plantes, contiennent
30 comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et/ou les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et
35 usuels et les agents tensio-actifs usuels.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on

désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement
5 inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures
10 aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides
15 polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des
20 arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active
25 et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Pour leur application, les composés de formule (I) et les associations se trouvent donc généralement sous forme de compositions ; ces compositions selon l'invention
30 sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100 %) et les
35 granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par

granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 1 et 80 % pour ces derniers cas).

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la croissance des plantes. Plus généralement les composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

Ces doses d'emploi dans le cas d'une utilisation comme fongicides des composés et des associations selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon la virulence des champignons et les conditions climatiques.

D'une manière générale des compositions contenant 0,5 à 5000 ppm de substance active conviennent bien ; ces valeurs sont indiquées pour les compositions prêtes à l'application. Ppm signifie "partie par million". La zone de 0,5 à 5000 ppm correspond à une zone de 5×10^{-5} à 0,5 % (pourcentages pondéraux).

En ce qui concerne les compositions adaptées au stockage et au transport, elles contiennent plus

avantageusement de 0,5 à 95 % (en poids) de substance active.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir les matières actives selon l'invention dans de très larges limites, allant de 5.10⁻⁵% à 95 % (en poids).

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ de matières actives (formule I et groupe II) selon l'invention, de 1 % à 95 % environ de un ou plusieurs supports solides ou liquides et éventuellement de 0,1 à 50 %, de préférence 5 à 40 %, environ de un ou plusieurs agents tensioactifs.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active. En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme les stabilisants, agents tensioactifs, agents de pénétration, inhibiteurs de corrosion, colorants, adhésifs précédemment cités.

A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés :

25 Exemple F (formulation) 1

- matière active	400 g/l
- dodécylbenzène sulfonate alcalin	24 g/l
- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyde d'éthylène	16 g/l
30 - cyclohexanone	200 g/l
- solvant aromatique	q.s.p 1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

Exemple F 2 :

35 - matière active	250 g
- huile végétale époxydée	25 g

- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et
d'éther de polyglycol et d'alcools gras 100 g
- diméthylformamide 50 g
- xylène 575 g

5 A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les feuilles.

10 Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des
15 anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines
20 matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles
25 contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents
30 antimottants, colorants, etc...

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables :

Exemple F 3 :

- matière active 50 %
- 35 - lignosulfonate de calcium (défloculant) 5 %
- isopropylnaphtalène sulfonate (agent

mouillant anionique)	1 %
- silice antimottante	5 %
- kaolin (charge)	39 %

5 Une autre composition de poudre à pulvériser à 70 %
utilise les constituants suivants :

Exemple F 4 :

- matière active	700 g
- dibutylnaphtylsulfonate de sodium	50 g
- produit de condensation en proportions	
10 3/2/1 d'acide naphtalène sulfonique, d'acide phénolsulfonique et de formaldéhyde	30 g
- kaolin	100 g
- craie de champagne	120 g

15 Une autre composition de poudre à pulvériser à 40 %
utilise les constituants suivants :

Exemple F 5 :

- matière active	400 g
- lignosulfonate de sodium	50 g
20 - dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	10 g
- silice	540 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 25 %
utilise les constituants suivants :

Exemple F 6 :

25 - matière active	250 g
- lignosulfonate de calcium	45 g
- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	19 g
- dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	15 g
30 - silice	195 g
- craie de Champagne	195 g
- kaolin	281 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 25 %
utilise les constituants suivants :

35 Exemple F 7 :

- matière active	250 g
------------------	-------

- isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol 25 g
- mélange équipondéral de craie de
Champagne et d'hydroxyéthylcellulose 17 g
- aluminosilicate de sodium 543 g
- 5 - kieselguhr 165 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 10 %
utilise les constituants suivants :

Exemple F 8 :

- matière active 100 g
- 10 - mélange de sels de sodium de sulfates
d'acides gras saturés 30 g
- produit de condensation d'acide naphta-
lène sulfonique et de formaldéhyde 50 g
- kaolin 820 g

15 Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres
mouillables, on mélange intimement les matières actives
dans des mélangeurs appropriés avec les substances
additionnelles et on broie avec des moulins ou autres
broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à
20 pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension
sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec
de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions
sont utilisables très avantageusement en particulier pour
l'application sur les feuilles des végétaux.

25 A la place des poudres mouillables, on peut
réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de
réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à
celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

30 Comme cela a déjà été dit, les dispersions et
émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues
en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un
concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises
dans le cadre général de la présente invention. Les
émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou
35 huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance
épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granulés contiennent 0,5 à 25 % de matière active et 0 à 10 % d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Selon un exemple de composition de granulé, on utilise les constituants suivants :

10 Exemple F 9 :

- matière active	50 g
- épichlorhydrine	2,5 g
- éther de cétyle et de polyglycol	2,5 g
- polyéthylène glycol	35 g
15 - kaolin (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm)	910 g.

Dans ce cas particulier on mélange la matière active avec l'épichlorhydrine et on dissout avec 60 g d'acétone ; on ajoute alors le polyéthylène glycol et l'éther de cétyle et de polyglycol. On arrose le kaolin avec la solution obtenue et on évapore ensuite l'acétone sous vide. On utilise avantageusement un tel microgranulé pour lutter contre les champignons du sol.

Les composés de formule (I) et les associations peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Les exemples suivants donnés à titre non limitatif illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en oeuvre.

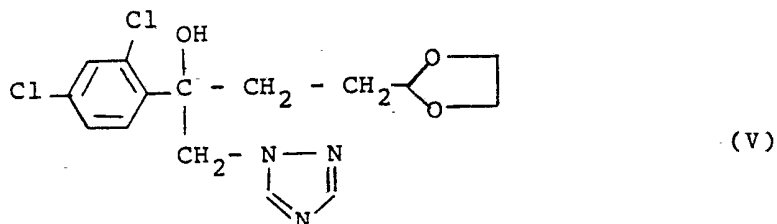
Les exemples 1 à 3 illustrent des modes particuliers de préparation de composés selon l'invention, ainsi que ces composés eux-mêmes. Parmi les propriétés

physiques indiquées pour ces composés, on a indiqué les valeurs des déplacements (delta) en RMN du proton du groupe -O-CH-O- (acétal). Ces déplacements sont mesurés en ppm et ils sont repérés par rapport à un produit de référence qui est le tétraméthyl silane. La RMN est effectuée à 100 MHz dans le chloroforme deutéré.

Les exemples 4 à 10 illustrent les propriétés fongicides des composés selon l'invention ainsi que leurs applications.

Exemple 1 :

On prépare un produit de formule :



Selon un procédé décrit dans la demande de brevet européen n°151084, on mélange 40 ml de trifluoroéthanol avec 10,7 g de produit de formule (V). On fait barboter du HCl gazeux de manière à avoir une augmentation pondérale de 1,39 g. On chauffe 2 heures à 70°C. On verse dans 500 ml d'eau contenant 10 g de Na₂CO₃. On extrait à l'acétate d'éthyle ; la solution organique est lavée à l'eau, séchée, filtrée, évaporée. On obtient ainsi 8 g de cristaux constitués d'un mélange de 2 diastéréoisomères du produit de formule (I), fondant à partir de 80°C et présentant en RMN un déplacement protonique delta à 5,18 et 5,41 ppm

Exemple 2 :

Le produit obtenu à l'exemple 1 est traité en chromatographie liquide sur colonne de silice sous pression de 0,3 bar (au dessus de la pression atmosphérique) avec un éluant constitué d'un mélange acétate d'éthyle/heptane en proportions volumiques 80/20.

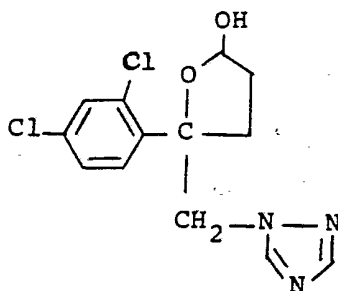
On recueille 3 g d'une première fraction A et 3,6 g d'une deuxième fraction B.

Chacune de ces fractions donne un précipité qui cristallise. Les cristaux A issus de la fraction A correspondent à l'un des diastéréoisomères. Ils fondent à 84°C et ont un déplacement protonique delta en RMN à 5,41 ppm. Le diastéréoisomère A est caractérisé par le fait que le groupe triazolylméthyle et le groupement trifluoroéthoxy sont situés d'un même côté du plan du cycle tétrahydrofurannique.

Les cristaux B issus de la fraction B correspondent à l'autre diastéréoisomère. Ils fondent à 167°C et ont un déplacement protonique delta en RMN à 5,18 ppm.

Exemple 3 :

On mélange 40 ml de trifluoroéthanol et 10,8 g de produit de formule



préparé comme indiqué dans la demande de brevet européen n°151084.

On fait barboter du HCl gazeux jusqu'à une augmentation de poids de 1,5 g. On chauffe 4 h à 70°C, verse dans 500 ml d'eau contenant 10 g de Na₂CO₃. On extrait à l'aide de CHCl₃ ; la phase organique est lavée à l'eau, séchée, évaporée. On obtient 12,7 g de produit de formule (I) sous forme de mélange des 2 diastéréoisomères.

Exemple 4 :

On a traité 4 parcelles de terrain portant chacune 4 pommiers de la variété connue sous le nom "Calville" qui est très sensible à la tavelure (maladie dont le nom latin

est *Venturia inaequalis* et le nom anglais est scab). Les traitements intervenaient tous les 12 jours depuis la floraison jusqu'au stade de milieu de grossissement des fruits. Ces traitements constituaient à appliquer une
5 bouillie c'est à dire une émulsion aqueuse diluée de la matière active décrite à l'exemple 1. Cette bouillie a été appliquée à raison de 10 hl/ha et a été obtenue par dilution d'un concentré émulsionnable ; ce concentré
10 contenait lui-même 62 g/l de matière active, 203 g/l de cyclohexanone, 609 g/l d'acétophénone, 50 g/l d'alkylarylsulfonate de calcium, 100 g/l d'huile de ricin polyéthoxylée ; la concentration de la bouillie en matière active était de 2,5 g/hl.

Les résultats ont été comparés avec le produit
15 voisin de formule chimique connue la plus proche, c'est à dire la formule du composé de l'exemple 42 de la demande de brevet européen 151084 ; ce produit est dénommé ci-après produit de référence. Le produit utilisé ainsi pour la comparaison comprenait, de même que le produit de l'exemple
20 1 selon l'invention, la totalité des formes diastéréoisomères possibles.

On a mesuré les résultats de la manière suivante :
phytotoxicité : mesurée un jour après le 3ème traitement et exprimée en pourcentage selon une appréciation visuelle de
25 l'état général des feuilles et fruits ; la valeur de 15 % est la valeur maximum acceptable, activité feuille : mesurée un jour après le 5ème traitement et exprimée en pourcentage du nombre de feuilles atteintes de tavelure,
activité fruits : mesurée en fin de traitement et exprimée
30 en pourcentage du nombre de fruits atteints.

Les résultats ont été les suivants :

	phytotoxicité	activité feuilles	activité fruits	
5	produit de l'ex.1	1	32,2	4,4
10	produit de réfé- rence	1	80,0	58,7
	témoin non traité	0	99,8	84,2

15 Exemple 5 :

On opère comme à l'exemple 4, mais en traitant de pommiers de la variété Golden avec une bouillie ayant une concentration de matière active de 5 g/hl.

Les résultats sont les suivants :

20

	phytotoxicité	activité feuilles	activité fruits	
25	produit de l'ex.1	0	3	0
30	produit de référence	0	39,8	5,9
	témoin non traité	0	99,7	87

35 Exemple 6 :

On a traité 4 parcelles de terrain portant chacune 15 ceps de vigne de la variété connue sous le nom de

Carignan qui est très sensible à l'oïdium (maladie dont le nom latin est *Uncinula necator* et le nom anglais est powdery mildew). Les traitements avaient lieu tous les 14 jours depuis l'éclatement des bourgeons jusqu'à la veraison (époque de changement de couleur des grappes de raisin)

Ces traitements constituaient à appliquer une bouillie de même nature qu'à l'exemple 4 à raison de 1,5 g/hl.

Les résultats, obtenus et comparés comme à l'exemple 4, ont été les suivants :

	phytotoxicité (mesurée 13 j après le 2ème traitement)	activité feuille (mesurée 8 j après le 3ème traitement)	activité fruits(mesurée 14 j après le traitement)	
15	produit de l'ex.1	0	23,5	0
20	produit de référence	0	29,5	0
25	témoin non traité	0	100	96,2

Exemple 7 à 10 :

On a traité 4 parcelles de terrain de 10 m² portant une culture de blé. Un ou deux traitements ont été effectués lors de l'apparition des premiers symptômes de maladie dans les champs.

La bouillie de traitement était de même nature qu'à l'exemple 4 et était appliquée en quantité telle que la dose de matière active était de 90, 120 ou 150 g/ha selon les essais.

Dans tous les essais, aucune phytotoxicité n'a été observée.

5 A l'exemple 7, on a traité une culture de blé de la variété Nebraska atteinte de rouille jaune (*Puccinia striiformis*), les résultats étant observés, 10 jours après le 2ème traitement, sur la feuille la plus haute juste en dessous de l'épi.

10 A l'exemple 8, on a traité une culture de blé de la variété Vaillant atteinte de rouille brune (*Puccinia recondita*), les résultats étant observés, 19 jours après le 1er traitement, sur la feuille la plus haute juste en dessous de l'épi.

15 A l'exemple 9, on a traité une culture de blé de la variété Longbow atteinte de septoriose (*Septoria tritici*), les résultats étant observés, 46 jours après le traitement unique, sur la feuille la plus haute juste en dessous de l'épi.

20 A l'exemple 10, on a traité une culture de blé de la variété Roazon, les résultats étant observés 44 jours après le traitement unique sur la 2ème feuille depuis l'épi (la première feuille, ou feuille la plus haute étant indemne de maladie). Cette mesure tardive illustre la bonne persistance des produits.

25 Les résultats ont été mesurés et exprimés sous forme de :

activité feuille : pourcentage du nombre de feuilles atteintes par la maladie

activité surface de feuille : pourcentage de surface de feuille atteinte par la maladie

30 Les résultats ont été les suivants :

	dose	exemple 7	exemple 8		
	en	activité	activité	activité	
5	g/ha	feuille	feuille	surface de feuille	
	produit	90	4,6	75	2,8
	de l'ex.1	120	2,1	36	0,8
		150	1,2	28	0,6
10	produit				
	de référé-	90	39,2	88	8,8
	rence	120	27,3	93	5,4
		150	19,5	74	4,7
15	témoin				
	non	0	80	100	27,2
	traité				

	dose	exemple 9	exemple 10	
	en	activité	activité	
20	g/ha	surface de	surface de	
		feuille	feuille	
	produit	90	3,6	21,6
	de l'ex.1	120	2,6	10,3
25		150	2,9	3,9
	produit			
	de référé-	90	6,9	10,9
	rence	120	7,7	11,7
		150	4,8	15,9
30	témoin			
	non	0	21,4	58,7
	traité			

Exemple 11 :

35 Test in vivo sur Erysiphe graminis f.sp.hordei sur orge
(oïdium de l'orge)

On prépare par broyage fin une émulsion aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active à tester 90 mg
- Tween 80 (agent tensioactif constitué d'un oléate de dérivé polyoxyéthylène du sorbitan) dilué à 10 % dans l'eau 0,45 ml
- eau 90 ml.

Cette émulsion aqueuse est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la concentration désirée.

De l'orge, en godets, semée dans de la terre franche, est traitée au stade 10 cm de hauteur par pulvérisation d'une émulsion aqueuse (appelée bouillie) de concentration indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois. Au bout de 24 heures, on saupoudre les plants d'orge avec des spores d'Erysiphe graminis, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La lecture se fait 8 à 12 jours après la contamination.

Dans ces conditions, on observe les résultats suivants :

A la dose de 0,1 g/l, protection totale (supérieure ou égale à 95 %) avec les composés de l'exemple 1 et le composé A de l'exemple 2.

Exemple 12 :

Test in vivo sur "Puccinia recondita" responsable de la rouille brune du blé

Du blé, en godets, semé dans de la terre franche, est traité au stade 10 cm de hauteur par pulvérisation avec des émulsions aqueuses (appelées bouillies) de même composition que celle décrite à l'exemple 11 et à diverses concentrations du composé à tester. L'essai est répété deux fois avec chaque concentration.

Au bout de 24 heures, une suspension aqueuse de spores (50000 sp/cm³) est pulvérisée sur le blé ; cette suspension a été obtenue à partir de plants contaminés. On

place ensuite le blé pendant 48 heures en cellule d'incubation à environ 18°C et à 100 % d'humidité relative.

Au bout de ces 2 jours, l'humidité relative est ramenée à 60 %. Le contrôle de l'état des plants se fait
5 entre le 11ème et le 15ème jour après la contamination par comparaison avec le témoin non traité.

Dans ces conditions, on observe les résultats suivants :

A la dose de 0,1 g/l, protection totale avec les
10 composés des exemples 1 et 2 (composé A).

Exemple 13 :

Tests in vitro sur champignons des semences et champignons du sol

15 On étudie l'action des composés selon l'invention sur les champignons suivants responsables des maladies secondaires des céréales :

	Pseudocercospora herpotrichoïdes	(CERC)
	Helminthosporium gramineum	(HELM G)
20	Botrytis cinerea	(BOT)
	Pyrenophorae avenae	(PYRE)
	Septoria nodorum	(SEPT N)
	Helminthosporium teres	(HELM T)

Les indications figurant entre parenthèses seront
25 utilisées pour représenter ces champignons dans le tableau (II).

Pour chaque essai, on opère de la manière suivante: un milieu nutritif constitué de pomme de terre, de glucose et de gelose (milieu PDA) est introduit en surfusion dans
30 une série de boîtes de Petri (20 ml par boîte) après stérilisation à l'autoclave à 120°C.

Au cours du remplissage des boîtes, on injecte, dans le milieu en surfusion, une solution acétonique de la matière active, pour obtenir la concentration finale
35 désirée.

On prend comme témoin des boîtes de Pétri analogues

aux précédentes, dans lesquelles on coule des quantités similaires d'un milieu nutritif ne contenant pas de matière active.

Après 24 ou 48 h chaque boîte est ensemencée par dépôt d'un fragment de mycelium provenant d'une culture précédente du même champignon.

Les boîtes sont conservées pendant 2 à 10 jours (selon le champignon testé) à 22°C et on compare alors la croissance du champignon dans les boîtes contenant la matière active à tester, à celle du même champignon dans la boîte utilisée comme témoin.

On détermine ainsi pour chaque composé testé la plus faible dose permettant d'inhiber à 80-100 % le développement du champignon considéré. Cette dose est appelée "Concentration minimale inhibitrice".

Ces concentrations minimales inhibitrices, exprimées en ppm, sont rapportées dans le tableau suivant, dans lequel les abréviations ont la signification indiquée plus haut.

20

COMPOSE	Dose minimale inhibitrice en mg/l					
	CERC	HELM G	HELM T	PYRE	SEPT N	BOT
2 (A)	10	30	10	100	30	30
1	3	100	10	10	30	30

25

30

Les concentrations de suspensions de matière active utilisées dans les exemples précédents ont été indiquées en g/l et correspondent sensiblement à des doses d'applications pourvues des mêmes chiffres mais exprimées en g/ha.

35

Les exemples suivants illustrent les propriétés des associations selon l'invention.

Exemple 14 - Test in vitro sur *Septoria nodorum* (composé iprodione)

Dans une série de boîtes de Petri stériles, on introduit, en surfusion, un milieu nutritif.

5 Au cours du remplissage, on injecte dans le milieu en surfusion, une solution acétonique de la matière active constituée par l'association du composé obtenu selon l'exemple I avec l'iprodione dans des proportions variées pour obtenir la concentration désirée de matière active.

10 On prend comme témoins, des boîtes de Pétri analogues aux précédentes remplies comme indiqué ci-dessus sauf que le milieu nutritif ne contient pas de matière active.

15 Au bout de 24 heures, chaque boîte est ensemencée par dépôt d'un fragment de mycélium provenant d'une culture précédente du même champignon.

20 Les boîtes sont conservées 15 jours à 220°C ± 2 et on compare la croissance du champignon dans les boîtes contenant la ou les matières actives à tester, à celle du même champignon dans les boîtes témoins.

Dans ces conditions, le pourcentage d'inhibition se calcule selon la formule suivante :

25
$$I = \frac{T - TT}{T - d} \times 100$$

dans laquelle :

I est le pourcentage d'inhibition,

30 T est le diamètre moyen, en mm, du développement mycélien dans la boîte témoin,

TT est le diamètre moyen, en mm, du développement mycélien dans la boîte traitée, et

d est le diamètre du fragment mycélien déposé au début de l'essai.

35 Dans ces conditions, on obtient les résultats consignés ci-dessous, sous forme des pourcentages

d'inhibition réel I_r .

% d'inhibition sur Septoria nodorum

	IPRODIONE	Composé		
5	Dose de matière active en mg/l	0	0,3	3
	0	0	43	69
10	3	70	85	95
	10	83	90	100

15 Exemple 15 - Test in vitro sur Septoria nodorum
(composé/fenpropimorphe)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.
Les résultats sont consignés ci-dessous

	FENPROPIMORPHE	Composé		
20	Dose de matière active en mg/l	0	1	3
	0	0	62	69
25	1	76	90	94
	2	83	93	98

30 Exemple 16 - Test in vitro sur Septoria nodorum
(composé/tridemorphe)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.
Les résultats sont consignés ci-dessous

	TRIDEMORPHE	Composé		
	Dose de matière			
	active en mg/l	0	0,3	1
5				
	0	0	43	62
	0,3	72	82	90
10	3	90	95	96

Exemple 17 - Test in vitro sur Septoria tritici

(composé/captafol)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

15 Les résultats sont consignés ci-dessous

	CAPTAFOL	Composé		
	Dose de matière			
	active en mg/l	0	3	
20				
	0	0	35	
	100	84	92	
25	300	100	100	

Exemple 18 - Test in vitro sur Botrytis cinerea

(composé/carbendazime)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

30

Les résultats sont consignés ci-dessous.

	CARBENDAZIME	Composé	
	Dose de matière		
5	active en mg/l	0	10
	0	0	35
	0,08	72	85

10

Exemple 19 - Test in vitro sur Botrytis cinerea
(composé/captane)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

Les résultats sont consignés ci-dessous

15

	CAPTANE	Composé	
	Dose de matière		
	active en mg/l	0	10
20	0	0	35
	10	9	86

25

Exemple 20 - Test in vitro sur Botrytis cinerea VE 35
(composé/iprodione)

(= résistant à l'iprodione et au carbendazime) mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

Les résultats sont consignés ci-dessous

	IPIRODIONE	Composé	
	Dose de matière		
	active en mg/l	0	10
	0	0	88
35			
	3		90

Exemple 21 - Test in vitro sur Alternaria tenuis
(composé/iprodione)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

5 Les résultats sont consignés ci-dessous

	IPRODIONE	Composé	
	Dose de matière		
	active en mg/l	0	10
10			
	0	0	68
	10	90	100

15 Exemple 22 - Test in vitro sur Monilia lasca
(composé/carbendazime)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

Les résultats sont consignés ci-dessous

	CARBENDAZIME	Composé		
	Dose de matière			
	active en mg/l	0	0,3	1
20				
	0	0	31	77
25	0,008	76	86	100
	0,015	92	92	95

30 Exemple 23 - Test in vitro sur Helminthosporum gramineum
(composé/fenpropimorphe)

mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

Les résultats sont consignés ci-dessous

	FENPROPIMORPHE	Composé		
	Dose de matière			
5	active en mg/l	0	10	30
	0	0	65	75
	0,1	0,00	78	69
10	0,3	0,00	52	75

Exemple 24 - Test in vitro sur Fusarium roseum
(composé/chlorotalonil)

15 mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.
Les résultats sont consignés ci-dessous

	CHLOROTALONIL	Composé		
	Dose de matière			
20	active en mg/l	0	0,3	30
	0	0	56	49
	100	51	51	75
25	300	73	74	83

Exemple 25 - Test in vitro sur Fusarium roseum
(composé/manebe)

30 mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

Les résultats sont consignés ci-dessous

	MANEBE	Composé		
	Dose de matière			
5	active en mg/l	0	0,3	30
	0	0	6	49
	30	75	83	85
10	50	73	78	83

Exemple 26 - Test in vitro sur Venturia pirina
(composé/captane)

15 mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.
Les résultats sont consignés ci-dessous

	CAPTANE	Composé		
	Dose de matière			
20	active en mg/l	0	10	100
	0	0	70	94
	30	46	78	95
25	100	62	88	95

Exemple 27 - Test in vitro sur Pseudocercospora
herpotrichoides (composé/tridemorphe)

30 mêmes conditions opératoires que dans l'exemple précédent.

Les résultats sont consignés ci-dessous

	TRIDEMORPHE	Composé		
	Dose de matière			
5	active en mg/l	0	0,3	3
	0	0	22	77
	0,3	18	41	80
10				
	1	52	64	91
	3	86	86	96

15 Exemple 28 - Test in vitro sur Erysiphe graminis forme spéciale hordei sur orge (oïdium de l'orge)

On opère de la même façon que pour l'exemple 11 avec comme matière active une association du composé obtenu selon l'exemple I avec le tridémorphe dans un rapport pondéral 1 : 1.

20 A la dose de 0,06 g/l protection, totale (supérieure à 95 %).

Exemple 29 - Test in vivo sur Botrytis cinerea sur tomate

25 On prépare une émulsion aqueuse de la même façon que celle indiquée à l'exemple 11 en utilisant comme matière active une association constituée du composé obtenu selon l'exemple I et d'iprodione dans un rapport pondéral égal à 1.

30 Des tomates cultivées en serre (variété Marmande) âgées de 30 à 40 jours sont traitées par pulvérisation avec l'émulsion aqueuse.

35 Après 24 ou 48 heures, les feuilles sont coupées et mises dans 2 boîtes de Pétri (diamètre 11 cm) dont le fond a été préalablement garni d'un disque de papier filtre humide (5 folioles par boîte).

L'inoculum est ensuite apporté à l'aide d'une

seringue par dépôt de gouttes (3 gouttes par foliole) d'une suspension de spores. Cette suspension de spores de Botytris cinerea a été obtenue à partir d'une culture de 15 jours, mise ensuite en suspension dans une solution nutritive (80.000 unités/cm³).

Le contrôle est fait 6 jours après la contamination par comparaison avec un témoin non traité.

A la dose de 0,66 g/l de matière active protection totale (supérieure à 95 %).

10 Exemple 30 - Test in vivo sur Erysiphe graminis f sp. hordei sur blé (oïdium du blé)

On opère de la même façon que pour l'exemple 11 avec comme matière active une association du composé obtenu selon l'exemple 1 avec le tridémorphe et le fenpropimorphe dans un rapport pondéral :

15 Composé de l'exemple 1 : tridémorphe ou fenpropimorphe = 1,1

Du blé, en godets, semé dans de la terre franche, est traité au stade de 10 cm de hauteur par pulvérisation d'une émulsion aqueuse (appelée bouillie) de concentration en matière active indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois. Au bout de 24 heures, on saupoudre les plants de blé avec des spores d'Erysiphe graminis, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

20 La lecture se fait 8 à 12 jours après la contamination.

25 Dans ces conditions, on observe les résultats suivants :

A la dose de 0,063 g/l de matière active protection totale (supérieure ou égale à 95 %).

30 Exemple 31 - Test in vivo sur "Septoria Nodorum" agent de la septoriose du blé

On opère de la même façon que pour l'exemple 11 avec comme matière active une association du composé obtenu selon l'exemple 1 avec l'iprodione dans un rapport pondéral : composé de l'exemple 1 : iprodione = 1

35 Du blé, en godets, semé dans de la terre franche,

est traité au stade de 10 cm de hauteur par pulvérisation avec des émulsions aqueuses (appelées bouillies) de concentration en matière active indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois.

5 Au bout de 24 heures, une suspension aqueuse de spores (150000 sp/cm³) est pulvérisée sur le blé ; cette suspension a été obtenue à partir de cultures de champignons in vitro. On place ensuite le blé pendant 8
10 jours en cellule d'incubation à environ 20°C et à 100 % d'humidité relative. Le contrôle de l'état des plants se fait entre le 8ème et le 15ème jour après la contamination par comparaison avec le témoin non traité.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 0,25 g/l de matière active une protection supérieure à 90 %.

15 Exemple 32 - Test préventif in vivo sur Monilia sp et Penicillium sp, agents de la pourriture des fruits en particulier de la pomme.

20 Ces deux tests bien qu'étant indépendants ont été regroupés sous le même exemple car le mode opératoire est identique. On opère de la même façon que pour l'exemple 11 avec comme matière active une association du composé selon l'exemple 1, avec l'iprodione dans un rapport pondéral = 1

25 Des pommes sont traitées par pulvérisation avec des suspensions aqueuses (appelées bouillies) de concentration en matière active indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois.

30 Au bout de 24 heures, une suspension aqueuse de spores (50 000 sp/cm³ dans le cas de Monilia sp et 250 000 sp/cm³ dans le cas de Penicillium sp) est pulvérisée sur les pommes ; cette suspension a été obtenue à partir de fruits contaminés. On place ensuite les pommes en cellule d'incubation à environ 20°C et 90-100 % d'humidité relative. Le contrôle de l'état des fruits se fait entre les 5ème et 10ème jour après, la contamination par
35 comparaison avec le témoin non traité.

Dans ces conditions, à la dose de 0,66 g/l on observe une protection de 49 % pour *Monilia* sp et 21 % pour *Penicillium* sp.

5 Exemple 33 - Test in vivo sur *Erysiphe graminis* f.sp hordei sur orge (oïdium de l'orge)

On opère de la même façon que pour l'exemple 11 avec comme matière active une association du composé obtenu selon l'exemple 1 avec le tridemorphe dans un rapport pondéral composé de l'exemple 1 : tridemorphe = 0,033.

10 De l'orge, en godets, semé dans de la terre franche, est traitée au stade 10 cm de hauteur par pulvérisation d'une émulsion aqueuse (appelée bouillie) de concentration indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois. Au bout de 24 heures, on saupoudre les plants d'orge
15 avec des spores d'*Erysiphe graminis*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La lecture se fait 8 à 12 jours après la contamination.

20 Dans ces conditions, on observe les résultats suivants :

- à la dose de 0,1 g/l, 50 % de protection.

Exemple 34 - Test in vivo sur mildiou de la vigne (*Plasmopora viticola*)

25 On opère de la même façon que pour l'exemple 11 pour obtenir une émulsion aqueuse d'une matière active constituée du composé obtenu selon l'exemple 1 avec le Phosetyl Al dans un rapport pondéral égal à 0,5.

30 Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), de variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur 20 à 30 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen d'une suspension ou solution aqueuse de la matière à tester. Chaque plant de vigne reçoit environ 5 ml de la solution ou dispersion.

35 Après séchage pendant 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation au moyen d'une suspension

aqueuse de spores de *Plasmopora Viticola*, responsable du mildiou de la vigne, à raison d'environ 1 ml/plant (soit environ 10^5 spores par plant).

Après cette contamination, les plants de vigne sont mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité, puis pendant cinq jours à 20-22°C environ sous 90-100 % d'humidité relative.

La lecture se fait 7 jours après la contamination. Dans ces conditions, on observe les résultats suivants :

- à 3 g/litre protection totale.

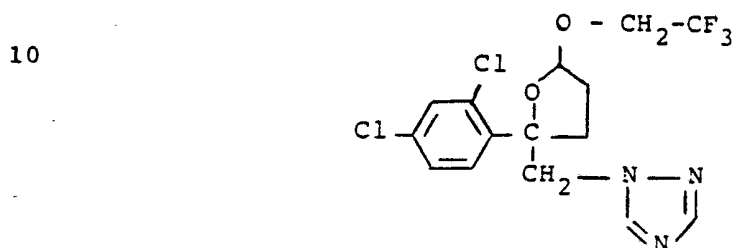
TABLEAU DE NOMENCLATURE

	Chlorothalonil	Tétrachloro-isophtalonitrile
	Iprodione	3-(3,5-dichlorophényl)-N-isopropyl-2,4-dioxoimidazolidine-1-carboxamide
15	Fenpropimorphe	(⁺)-cis-4-[3-(4-tert-butylphényl)-2-méthylpropyl]-2,6-diméthylmorpholine
	Tridémorphe	2,6-diméthyl-4-tridécylmorpholine
	Dinocap	2-(1-méthylheptyl)-4,6-dinitrophényl crotonate
20	Dithianon	5,10-dihydro-5,10-dioxonaphtol [2,3-b]-1,4-dithia-anthraquinone
	Manèbe	Ethylène bis (dithiocarbamate) de manganèse
	Mancozèbe	Complexe de manèbe avec un sel de zinc
25	Phoséthyl-Al	Tris-O-éthylphosphonate d'aluminium
	Captane	N-(trichlorométhylthio) cyclohex-4-ene-1,2 dicarboximide
	Carbendazime	Méthyl benzimidazol-2-yl carbamate
	Captafol	N-(1,1,2,2-tétrachloroéthylthio) cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide
30	Diniconazol	1-(2,4-dichlorophényl)-4,4-diméthyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-penten-3-ol.

Ce dernier produit est décrit dans le brevet GB 2046260 déjà mentionné.

REVENDICATIONS

- 5 1) Associations utilisables notamment comme fongicide, caractérisées en ce qu'elles sont constituées d'un ou plusieurs produits de formule :



ainsi que des sels acceptables en agriculture de ces produits comme ceci est revendiqué à la revendication 1) de la demande de brevet n° 85.19194 et d'un ou plusieurs composés choisis parmi le groupe (II) formé des triazoles .

20

- 2) Associations selon la revendication 1) caractérisées en ce que le produit du groupe II est le diniconazole.
- 3) Associations selon l'une des revendications 1 ou 2) caractérisées en ce que le rapport pondéral du composé de formule (I) avec le ou les matières actives du groupe II est compris entre 0,0003 et 3000.
- 25
- 4) Associations selon la revendication 3) caractérisées en ce que le rapport pondéral est compris entre 0,001 et 3000.
- 30
- 5) Utilisation des associations selon l'une des revendications 1 à 4) à titre de fongicide.
- 6) Composition fongicide caractérisée en ce qu'elle contient comme principe actif une association selon l'une des revendications 1 à 4) et au moins un support
- 35
- inerte, acceptable en agriculture.

- 7) Composition fongicide caractérisée en ce qu'elle contient 0,5 à 95 % de principe actif.
- 8) Procédé pour lutter contre les maladies fongiques des cultures, caractérisé en ce qu'on applique une dose efficace d'une association selon l'une des revendications 1 à 4).
- 9) Procédé selon la revendication 8) caractérisé en ce qu'on applique l'association à raison de 0,005 à 5 kg/ha, de préférence de 0,01 à 0,5 kg/ha.