PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
A01N 57/20 // (A01N 57/20, 57:20)	**A1**	**WO 96/20603**
		(43) Date de publication internationale: 11 juillet 1996 (11.07.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00018

(22) Date de dépôt international: 4 janvier 1996 (04.01.96)

(30) Données relatives à la priorité:
95/00125 6 janvier 1995 (06.01.95) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: CFPI [FR/FR]; 28, boulevard Camélinat, F-92233 Gennevilliers (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: SCHAPIRA, Joseph [FR/FR]; 32, rue Miollis, F-75015 Paris (FR). VINCENT, Jacques [FR/FR]; 21, rue des Closeaux, F-78750 Mareil-Marly (FR). SCHILD, Jacques [FR/FR]; 9, rue Léonard-de-Vinci, F-92230 Gennevilliers (FR). MAILLET, Isabelle [FR/FR]; 30, rue Claude-Tillier, F-75012 Paris (FR).

(74) Mandataire: KOCH, Gustave; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR).

(81) Etats désignés: AU, BR, KZ, TM, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: METHOD AND ETHEPHON-BASED COMPOSITION FOR CONTROLLING PLANT GROWTH

(54) Titre: PROCEDE ET COMPOSITION A BASE D'ETHEPHON POUR LA REGULATION DE LA CROISSANCE DES VEGETAUX

(57) Abstract

A method for controlling plant growth by applying ethephon to the plants to be treated along with at least one substance having a chemical structure characterised in that it includes at least two acid functions selected from the group which includes carboxylic-type acid functions of formula (-COOH) and phosphonic-type acid functions ($-PO_3H_2$), at least one of said acid functions being the ($-PO_3H_2$) function, and said acid functions being interconnected by optionally substituted carbon chains.

(57) Abrégé

Procédé de régulation de la croissance des végétaux caractérisé par le fait que l'on met en œuvre sur les végétaux à traiter de l'éthéphon et au moins un produit dont la structure chimique est caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins deux fonctions acides choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides du type carboxylique de formule (-COOH) et celles du type phosphonique ($-PO_3H_2$), l'une au moins de ces fonctions acides étant la fonction ($-PO_3H_2$), ces fonctions acides étant reliées par des chaînes carbonées éventuellement substituées.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
AT	Autriche	**GE**	Géorgie	**MX**	Mexique
AU	Australie	**GN**	Guinée	**NE**	Niger
BB	Barbade	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BE	Belgique	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BF	Burkina Faso	**IE**	Irlande	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	**IT**	Italie	**PL**	Pologne
BJ	Bénin	**JP**	Japon	**PT**	Portugal
BR	Brésil	**KE**	Kenya	**RO**	Roumanie
BY	Bélarus	**KG**	Kirghizistan	**RU**	Fédération de Russie
CA	Canada	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CF	République centrafricaine			**SE**	Suède
CG	Congo	**KR**	République de Corée	**SG**	Singapour
CH	Suisse	**KZ**	Kazakhstan	**SI**	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slovaquie
CM	Cameroun	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Sénégal
CN	Chine	**LR**	Libéria	**SZ**	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	**LT**	Lituanie	**TD**	Tchad
CZ	République tchèque	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
DE	Allemagne	**LV**	Lettonie	**TJ**	Tadjikistan
DK	Danemark	**MC**	Monaco	**TT**	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	**MD**	République de Moldova	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**MG**	Madagascar	**UG**	Ouganda
FI	Finlande	**ML**	Mali	**US**	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	**MN**	Mongolie	**UZ**	Ouzbékistan
GA	Gabon	**MR**	Mauritanie	**VN**	Viet Nam

PROCÉDÉ ET COMPOSITION À BASE D'ÉTHÉPHON POUR LA RÉGULATION DE LA CROISSANCE DES VÉGÉTAUX

L'invention a pour objet un procédé pour la régulation de la croissance des végétaux, ce procédé mettant en oeuvre de l'éthéphon.

Elle vise également une composition à base d'éthéphon pour la régulation de la croissance des végétaux.

On rappelle que l'éthéphon, ou acide 2-chloroéthylphosphonique, est un régulateur de croissance des végétaux qui se présente sous la forme d'un solide gris, acide, fondant vers 74-75°C; sa grande solubilité dans l'eau permet de le manipuler plus commodément, sans l'isoler, sous forme de solution concentrée à environ 1000 g/l.

On suppose que son activité biologique est liée à l'émission d'éthylène, à l'extérieur et/ou à l'intérieur des plantes et probablement au déclenchement d'une émission endogène d'éthylène dans la plante par effet de cascade. En tant que régulateur de croissance, il peut être utilisé pour provoquer le mûrissement des fruits et légumes, réduire la longueur des tiges et des pailles des céréales, favoriser le bourgeonnement axillaire ou apical de certaines fleurs et augmenter la production de latex lors de la saignée de l'hévéa.

L'éthéphon favorise aussi l'ouverture anticipée et uniforme des capsules mûres du coton et provoque la sénescence des feuilles, voire leur chute suivant les conditions du milieu, ce qui facilite la récolte.

Dans le cadre de ses recherches menées en vue de tirer un meilleur parti des propriétés biologiques de l'éthéphon, autrement dit en vue d'obtenir des effets biologiques plus rapides ou plus intenses pour une quantité de matière active donnée, la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que ce but pouvait être atteint

de façon tout à fait inattendue et surprenante dès lors que l'éthéphon était mis en oeuvre de façon concomitante à au moins l'une des substances d'un groupe de produits connus jusqu'alors pour des propriétés se manifestant dans des domaines techniques aussi éloignés de l'agriculture que la fluidification des ciments, le traitement d'adoucissage ou de détergence de textiles, la formation de chélates avec des métaux multivalents ou encore le traitement des eaux de chaudière, la structure chimique de ces produits qui peuvent commodément être désignés par le terme "adjuvants" étant caractérisée par la présence d'au moins deux fonctions acides choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides du type carboxylique de formule (-COOH) et celles du type phosphonique ($-PO_3H_2$), l'une au moins de ces fonctions acides étant la fonction ($-PO_3H_2$), ces fonctions acides étant reliées par des chaînes carbonées, éventuellement substituées, définies ci-après.

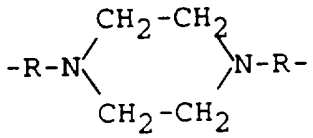
Il s'ensuit que le procédé de régulation de la croissance des végétaux conforme à l'invention est caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre sur les végétaux à traiter de l'éthéphon et au moins un produit dont la structure chimique est caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins deux fonctions acides choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides du type carboxylique de formule (-COOH) et celles du type phosphonique ($-PO_3H_2$), l'une au moins de ces fonctions acides étant la fonction ($-PO_3H_2$), ces fonctions acides étant reliées

- par une chaîne hydrocarbonée (-R-), linéaire ou ramifiée comportant 2 à 6 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs substituants du type hydroxyle (-OH) et/ou halogène et/ou hydroxyéthyle ($-CH_2-CH_2-OH$) et/ou phényle ($-C_6H_5$) et/ou hydroxyphényle ($-C_6H_4-OH$),
- et/ou par une chaîne organique du type (-R-O-R) comportant une fonction éther et dans laquelle R est

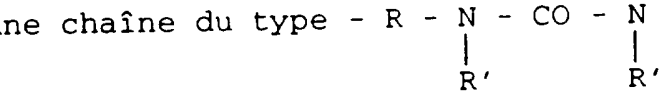
défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-NH-R-) comportant une fonction amine secondaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

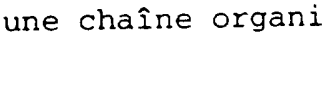
- et/ou par une chaîne organique du type



comportant deux fonctions amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne du type 

dans laquelle (-R') représente l'hydrogène ou la susdite chaîne R,

- et/ou par une chaîne organique du type  comportant une fonction amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les trois chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre.

La composition conforme à l'invention à base d'éthéphon pour la régulation de la croissance des végétaux est caractérisée par le fait qu'elle comprend, outre l'éthéphon et, s'il y a lieu, les constituants habituels des compositions à base d'éthéphon, au moins un produit ou adjuvant dont la structure chimique comprend au moins deux fonctions acides choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides du type carboxylique de formule (-COOH) et celles du type phosphonique ($-PO_3H_2$), l'une au moins de ces fonctions acides étant la fonction ($-PO_3H_2$), ces fonctions acides étant reliées

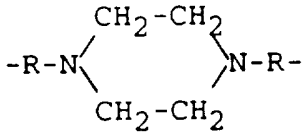
- par une chaîne hydrocarbonée (-R-), linéaire ou ramifiée comportant 2 à 6 atomes de carbone et éventuelle-

ment un ou plusieurs substituants du type hydroxyle (-OH) et/ou halogène et/ou hydroxyéthyle ($-CH_2-CH_2-OH$) et/ou phényle ($-C_6H_5$) et/ou hydroxyphényle ($-C_6H_4-OH$),

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-O-R) comportant une fonction éther et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-NH-R-) comportant une fonction amine secondaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne organique du type



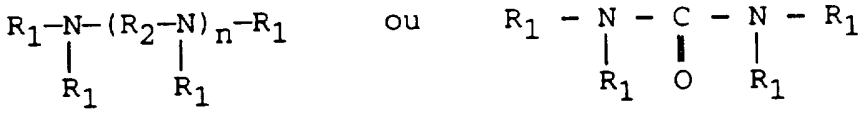
comportant deux fonctions amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

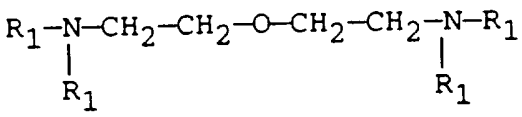
- et/ou par une chaîne du type R'-N(R')-C(=O)-N(R')-R'

dans laquelle (-R') représente l'hydrogène ou la susdite chaîne R,

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-N(-R-)-R-) comportant une fonction amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les trois chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre.

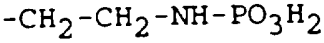
Suivant un mode de réalisation avantageux des procédé et composition conformes à l'invention, le produit ou adjuvant est caractérisé par le fait que sa structure chimique, qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par l'une des formules générales indiquées ci-après:

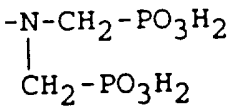


ou 

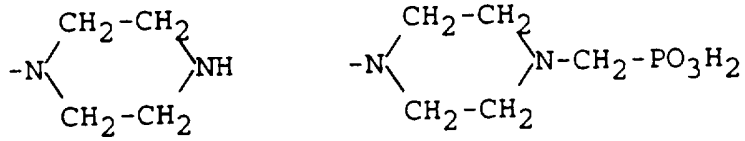
dans lesquelles

- n représente un nombre entier de 0 à 4,
- R_2 représente un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- R_1 représente, indépendamment à chaque occurrence, un atome d'hydrogène, une chaîne alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe hydroxyphényle, un groupe hydroxy-alcoyle, un groupe acide alcoylène-phosphonique ou un des cinq groupes représentés ci-après:

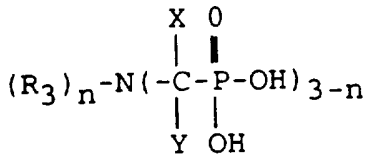




(le nombre de groupes $-CH_2-COOH$ étant d'au plus trois)



Suivant un autre mode de réalisation avantageux des procédé et composition conformes à l'invention, le produit ou adjuvant est caractérisé par le fait que sa structure chimique, qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par la formule

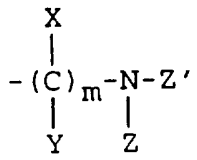


dans laquelle

- n représente un nombre entier égal à 0 ou 1,

- X et Y représentent un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

- R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, un groupe hydrocarboné aliphatique halo-substitué, un groupe hydrocarboné aliphatique hydroxy-substitué, le groupement $-CH_2COOH$ ou le groupe

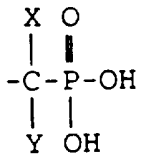


dans laquelle

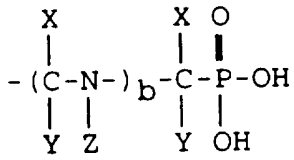
- m représente un nombre entier de 1 à 6,

- X et Y représentent un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle,

- Z représente un atome d'hydrogène ou le groupe

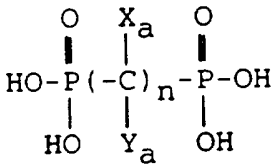


- Z' représente Z ou le groupe de formule



dans laquelle b est un nombre entier de 1 à 6.

Suivant un autre mode de réalisation avantageux des procédé et composition conformes à l'invention, le produit ou adjuvant est caractérisé par le fait que sa structure chimique, qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par la formule



c'est-à-dire est constituée par un acide alcoylène-diphosphonique,

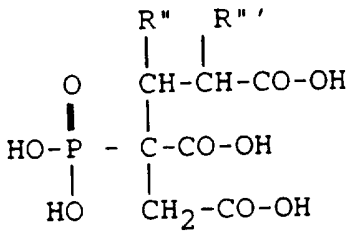
- X_a étant sélectionné parmi les groupes comprenant

l'hydrogène ou des groupes alkyles courts ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- Y_a étant sélectionné parmi les groupes comprenant l'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical halogène, des groupes alkyles courts contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

- n étant un nombre entier de 2 à 6.

Suivant un autre mode de réalisation avantageux des procédé et composition conformes à l'invention, le produit ou adjuvant est caractérisé par le fait que sa structure chimique, qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par la formule

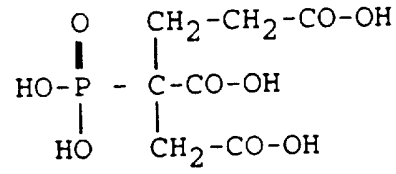


dans laquelle

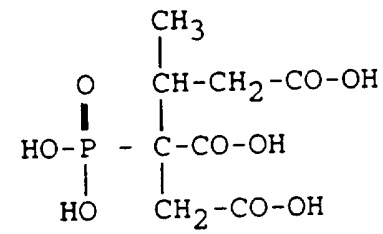
- R" représente l'hydrogène ou une chaîne alkyle courte ayant de 1 à 4 atomes de carbone et

- R"' représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

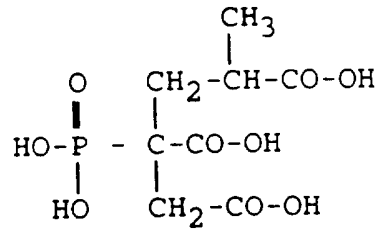
les produits répondant aux formules



ainsi que

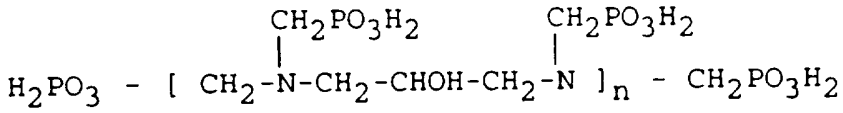


et



étant plus particulièrement préférés.

Suivant un autre mode de réalisation avantageux des procédé et composition conformes à l'invention, le produit ou adjuvant est caractérisé par le fait que sa structure chimique, qui comprend au moins deux fonctions acides, est soit représentée par la formule



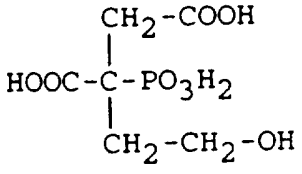
dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 5,

soit par les produits suivants:

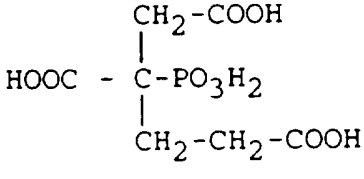
- l'acide 1,6-hexylènediamine-N,N,N',N'-tétrakis((méthylène)-phosphonique),
- l'acide éthèylènediamine-N,N,N',N'-tétrakis((méthylène)-phosphonique),
- l'acide diéthylènetriamine-N,N,N',N",N"-penta((méthylène)-phosphonique),
- l'acide nitrilo-N,N,N-tris((méthylène)phosphonique)

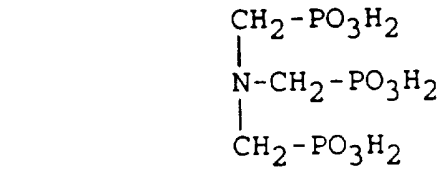
qui sont particulièrement préférés.

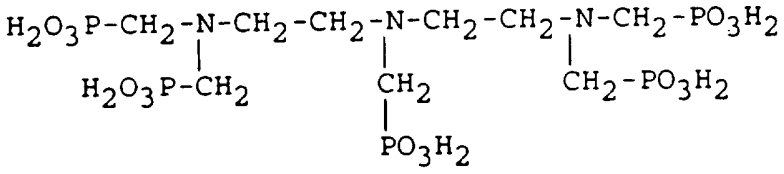
Suivant un autre mode de réalisation avantageux des procédé et composition conformes à l'invention, le produit ou adjuvant est caractérisé par le fait que sa structure chimique, qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par l'une des formules



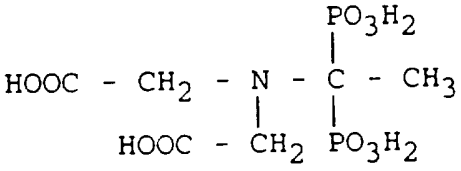
,







et



D'un point de vue plus général, les produits ou adjuvants mis en oeuvre de façon concomitante avec l'éthéphon et identifiés ci-dessus sont avantageusement utilisés sous forme de sels alcalins et/ou alcalino-terreux et/ou d'amines ayant de 2 à environ 18 atomes de carbone, ces amines étant éventuellement oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, sous réserve que le pH de la composition finale --s'il s'agit d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique-- ne dépasse pas 3.

Dans la composition conforme à l'invention, le rapport pondéral éthéphon/adjuvant est de 10/1 à 1/10, de préférence de 5/1 à 1/5.

La composition peut se présenter sous la forme d'une solution aqueuse comprenant un ou plusieurs agents mouillants choisis parmi les alcools en C_4 à C_{18} et/ou les alkylphénols oxyéthylénés et/ou oxypropylénés dont la fonction alcool en bout de chaîne est éventuellement substituée par un groupe oxyacétique ou un atome de chlore, les alkylglucosides, les acides alcanesulfoniques et/ou alkylarylsulfoniques, ces derniers pouvant être partiellement ou totalement neutralisés sous forme de sels alcalins et/ou alcalino-terreux et/ou d'amines ayant de 2

à environ 18 atomes de carbone, ces amines étant éventuellement oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, sous réserve que le pH de la composition ne dépasse pas 3.

Elle peut également se présenter sous la forme de poudre comprenant un ou plusieurs agents mouillants choisis parmi ceux identifiés ci-dessus et un support absorbant soluble dans l'eau tel que la dextrine ou malto-dextrine, ou insoluble dans l'eau tel que la silice micronisée, étant entendu que, dans ce dernier cas, on peut avoir recours à des dispersants tels que les lignosulfonates ou les polynaphtylméthane-polysulfonates.

Elle peut enfin se présenter sous forme de granulés épandables comprenant un ou plusieurs agents mouillants choisis parmi ceux identifiés ci-dessus et un support absorbant ou bien soluble dans l'eau et tel que la dextrine ou malto-dextrine calibrée, ou bien insoluble dans l'eau et tel que les silicates calibrés, notamment la Sépiolite®.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être appliquées sur les plantes de différentes façons selon leur mode de présentation.

Lorsque ces compositions sont par exemple des solutions aqueuses, des poudres solubles, des poudres mouillables ou des concentrés émulsionnables, des granulés dispersibles ou solubles, on prépare la bouillie --terme désignant la dilution prête à être pulvérisée sur les végétaux à traiter-- en diluant simplement la composition dans une partie de l'eau prévue pour le traitement, puis en complétant sous agitation avec de l'eau jusqu'au volume souhaité.

Lorsque ces compositions sont sous forme de granulés épandables, de poudre à talquer ou de comprimés, on épand directement la composition sur le sol ou bien on la place directement au contact de la plante à traiter, par exemple dans le cornet de l'ananas pour agir sur sa floraison.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, on applique à l'hectare, selon la culture, le stade physiologique et l'effet recherché, de 20 g à 3000 g d'éthéphon associé avec 20 à 5000 g d'un ou plusieurs des produits ou adjuvants identifiés ci-dessus, l'ensemble constitué par l'éthéphon et l'adjuvant pouvant être dilué dans l'eau à raison de 20 à 3000 litres d'eau par hectare.

L'éthéphon peut s'appliquer plante par plante et les doses sont très faibles par plante (hévéas, ananas...) ou en bouillie. Dans ce dernier cas, selon les modes d'application, on peut pulvériser de 20 à 3000 litres d'eau par hectare contenant de 20 à 3000 g d'éthéphon et de 20 à 5000 g d'adjuvant.

Les produits ou adjuvants identifiés plus haut et mis en oeuvre dans le procédé ou la composition conforme à l'invention, sont des produits en eux-mêmes connus mais dans des applications extrêmement éloignées de celle visée par la présente invention.

Ainsi,

- certains de ces produits sont ceux décrits dans le brevet US-A-4 676 832 à titre de substances permettant de maintenir fluides des gâchées de ciment, c'est-à-dire pompables plus longtemps, ces produits étant constitués par des dérivés de l'acide méthylènephosphonique;
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet France FR-A-1 342 412 à titre d'agents d'hydrofugation et d'adoucissage textile lorsqu'ils ont des poids moléculaires élevés, et comme générateurs de complexes susceptibles de former des composés chélatés avec des cations métalliques multivalents lorsqu'ils ont des poids moléculaires moins élevés, les produits en question étant des dérivés des acides mono-, di- et trialkylènephosphoniques;
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet France FR-A-1 371 139 à titre de substances visant à séquestrer

les ions métalliques de solutions aqueuses ou à en limiter la précipitation; ces séquestrants visent à améliorer les savons, shampooings, détergents pour textile ou pour métaux, ainsi que la polymérisation du caoutchouc et des matières plastiques et sont des dérivés de l'acide amino-tris-alkylidène-phosphonique;

- certains autres sont ceux décrits dans le brevet France FR-A-1 376 001 à titre de défloculants ou dispersants pour améliorer la rhéologie des systèmes dispersés, l'efficacité étant mesurée par exemple par des mesures de viscosité de pâtes aqueuses de kaolin, les produits en question étant des sels d'acides alcoylamino-polyalcoylènephosphoniques et d'acides alcoyl-poly-alcoylèneamine-polyalcoylènephosphoniques;
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet France FR-A-1 399 074 à titre de substances utiles comme séquestrants de cations métalliques tels que le fer (Fe 111), comme agents défloculants pour boues de forage dans les puits de pétrole, comme agents fluidifiants pour les dispersions aqueuses de kaolin; ces produits sont des sels d'acides aminotrialcoylènephosphoniques;
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet US-A-3 336 221 à titre de substances destinées à lutter contre la formation de tartre, notamment à partir de sels minéraux du type alcalino-terreux, en présence de l'ion carbonate, sous l'effet des variations de pH, de température, de pression ou de l'introduction d'ions additionnels capables de former avec ceux déjà présents des composés insolubles, ce qui gêne les transferts thermiques dans les matériels ainsi entartrés et forme des sites propices au développement des bactéries; ces produits, dotés d'un effet de seuil, c'est-à-dire qui seraient efficaces à des doses sub-stoechiométriques par rapport aux sels de dureté de l'eau présents nettement en dessous du rapport 1:1 (exprimé en mole), sont des sels d'acides aminotrialcoylènephosphoniques, d'acides polyal-

coylèneamine-polyalcoylènephosphoniques et d'acides polyhydroxyalcoylèneamine-polyalcoylènephosphoniques;

- certains autres sont ceux décrits dans le brevet US-A-3 368 978 à titre de produits propres à améliorer les performances détergentes de certaines lessives, notamment en blanchisserie, concurremment ou en association avec les tripolyphosphates; il s'agit de dérivés des acides amino-tris-(acide alkylidènephosphonique);
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet France FR-A-1 458 566 à titre de produits utiles pour la réalisation de tablettes de lavage, ou d'agents auxiliaires pour le lavage; il s'agit d'acides alcoylènepolyphosphoniques et d'acides polyalcoylèneamine-polyalcoylènephosphoniques;
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet US-A-3 434 969 à titre de produits ayant plusieurs groupes amino-méthylènephosphoniques, avec au moins trois sites azotés reliés par des liaisons $-CH_2-$ ("méthylène"), capables d'inhiber la formation du tartre du type carbonates et sulfates d'ions alcalino-terreux dans les solutions aqueuses même à relativement haute température, en manifestant un effet de seuil; ces produits sont des sels d'acides alcoylamino, ou polyalcoylène-polyamine-(polyalcoylènephosphoniques);
- certains autres sont ceux décrits dans les brevets US-A-3 886 204 et US-A-3 886 205 à titre de produits capables de former des complexes avec les ions alcalino-terreux; il s'agit de dérivés de sels d'acides alcoyl-polycarboxyphosphoniques;
- certains autres sont ceux décrits dans le brevet britannique N° 2 157 279 à titre de produits capables de retarder la prise du ciment lors d'injection de ciment hydraulique dans le sol, ou lors du gâchage du plâtre; il s'agit de dérivés de sels d'acides alcoylamino, ou polyalcoylène-polyamine-(polyalcoylènephosphoniques).

Les modes de préparation des produits en question sont décrits dans les brevets antérieurs qui viennent d'être cités.

Comme on peut le constater, les applications connues des produits ou adjuvants en question ne permettent nullement de prévoir l'effet potentialisateur qui se manifeste lorsqu'on les utilise conjointement à l'éthéphon conformément au procédé ou à la composition conformes à l'invention.

Et cet effet est d'autant plus inattendu qu'il se manifeste sous des conditions d'utilisation très différentes, voire antagonistes, de celles dans lesquelles apparaissent les propriétés déjà connues desdits produits.

A cet égard, les bouillies agricoles à base de la composition conforme à l'invention sont appliquées à la température ambiante, alors que les inhibiteurs de tartre fonctionnent essentiellement au cours de changements de température du milieu où ils sont utilisés; en outre, leur activité n'est perceptible qu'aux pH alcalins, ou quand ceux-ci deviennent alcalins (dans le meilleur des cas à pH 4 selon le brevet français FR-A-1 371 139), alors que pour préserver la stabilité de l'éthéphon dans la composition selon la présente invention, le pH est limité à 3,0 au maximum; de même, les ciments et plâtres et les détergents pour textile sont alcalins; par ailleurs, les propriétés dispersantes qui caractérisent certains de ces produits dans les dispersions de kaolin par exemple, n'ont aucune utilité dans le cadre de la présente invention, et ne peuvent expliquer l'action de ces mêmes produits comme "adjuvant" de l'éthéphon puisque les solutions aqueuses finales mises en oeuvre conformément à l'invention sont des solutions homogènes et isotropes.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être mises en oeuvre sous toutes les formes compatibles et acceptables pour l'agronomie.

Les solutions aqueuses concentrées sont particulièrement commodes à réaliser compte tenu de la bonne solubilité dans l'eau, en général, des différents constituants, mais on peut aussi réaliser des solutions aqueuses gélifiées pour éviter les éclaboussures pendant les manipulations ou pour obtenir au niveau de la bouillie diluée un effet anti-dérive: on limite ainsi l'entraînement par le vent de produits nébulisés.

On peut y ajouter des antigels, des émollients, des rétenteurs d'humidité, des fixateurs anti-lessivage par la pluie ou la rosée, des mouillants du type non-ionique et/ou anionique, comme par exemple l'éthylèneglycol, le glycérol, les alcools gras et alkylphénols polyoxyalkylénés, les alkylglucosides, ainsi que les alkylsulfonates et alkylarylsulfonates sous forme acide ou sous forme de sels alcalins si le pH de la formule ne dépasse toutefois pas la valeur de 3,0.

En ajoutant à la composition conforme à la présente invention, une huile minérale aliphatique, ou aromatique, des émulgateurs convenablement choisis, et des cosolvants du type butylglycol, propylèneglycol, ou alcools gras courts, on peut réaliser des micro-émulsions.

On peut aussi réaliser des poudres solubles (c'est-à-dire des poudres dans lesquelles les matières actives sont solubles, même si le support est insoluble), en absorbant les solutions aqueuses des différents constituants sur un support absorbant, qui peut être soluble dans l'eau, tel que par exemple une dextrine, ou qui est insoluble tel que par exemple la silice; dans ce dernier cas, on ajoute des agents dispersants et des mouillants connus de l'homme du métier.

La composition conforme à l'invention peut également être présentée sous la forme de granulés épandables en imprégnant soit un support calibré réalisé à partir de la récupération des vieux papiers, par exemple celui commercialisé sous la marque BIODAC®, soit un support constitué

par un matériau à base de silicates extraits de gisements et calibré, par exemple celui connu sous l'appellation SEPIOLITE®.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui sont relatifs soit à des modes de réalisation avantageux de la composition conforme à l'invention, soit à des essais montrant l'efficacité de l'invention.

1. <u>Compositions à base d'éthéphon</u>

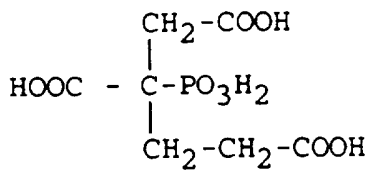
On a préparé trois compositions conformes à l'invention; pour ce faire, on dissout dans l'eau les substances solides solubles dans l'eau; il est également possible de mélanger les différentes solutions aqueuses de ces substances de façon à obtenir une solution aqueuse finale ayant les proportions souhaitées.

Les divers constituants sont auparavant pesés avec une précision de ± 0,05 g.

La solution obtenue est transvasée quantitativement dans une fiole de 100 ml tarée, puis complétée à 100 ml et pesée; l'on peut ainsi calculer la densité et la teneur en g/l des constituants actifs.

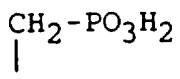
Les produits ou adjuvants mis en oeuvre dans les trois susdites compositions sont les suivants:

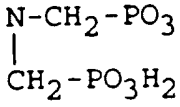
- l'acide 1,2,4-butane-tricarboxylique-2-phosphonique dont la formule est



et qui est commercialisé sous la marque BAYHIBIT AM®,

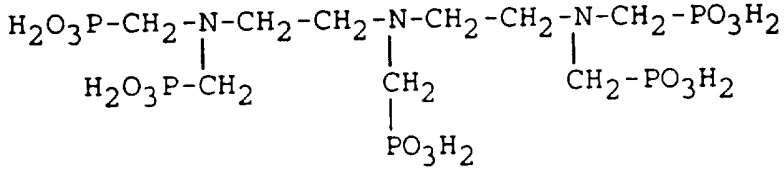
- l'acide aminotriméthylènephosphonique dont la formule est





et qui est commercialisé sous la marque DEQUEST 2000®,

- l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènephosphonique dont la formule est



et qui est commercialisé sous la marque DEQUEST 2060®.

Les autres constituants des trois susdites compositions sont

- une solution aqueuse d'éthéphon à 1000 g/l et connue sous l'appellation BASE A 250 et contenant 72% en poids d'éthéphon,
- un alkylglucoside connu sous la marque TRITON BG 10 et dont la fonction est de conférer à la bouillie d'application une certaine aptitude à s'étaler sur les végétaux traités.

Les trois compositions ainsi préparées sont identifiées respectivement par LAB 695, LAB 696 et LAB 697.

Les proportions de leurs différents constituants et leurs propriétés apparaissent dans le tableau I qui suit.

TABLEAU I

Désignation composition	Nature des constituants	Poids (g/100 ml) des constituants (teneur % poids)	Teneur (g/l)	Remarques
Lab 695	Base A 250 BAYHIBIT AM Triton BG 10 Eau	14,0 (72%) 14,0 (50%) 1,0 qsp 100 ml (107,6 g)	100 70	densité = 1,076 mousse facilement abattue avec des traces de silicone
Lab 696	Base A 250 DEQUEST 2000 Triton BG 10 Eau	14,0 (72%) 14,0 (50%) 1,0 qsp 100 ml (108,0 g)	100 70	densité = 1,080 mousse facilement abattue avec des traces de silicone
Lab 697	Base A 250 DEQUEST 2060 Triton BG 10 Eau	14,0 (72%) 14,0 (50%) 1,0 qsp 100 ml (108,4 g)	100 70	densité = 1,084 mousse facilement abattue avec des traces de silicone

2. Essais biologiques en serre

Des essais biologiques en serre ont été effectués avec les trois compositions identifiées à l'exemple 1.

A titre de comparaison, on a utilisé dans ces essais une solution d'éthéphon standard contenant 480 g/l d'éthéphon, commercialisée sous la marque ETHREL 48® et qui est désignée dans ce qui suit par CA 152.

Dans ces essais, on évalue l'activité éthylénique des trois compositions étudiées, à l'aide du test spécifique développé sur le haricot et désigné dans ce qui suit par "Test haricot".

Dans ce test, un lot de plants de haricot est traité par la composition à étudier au stade 2ème feuille trifoliée à demi-étalée.

Quatre heures après le traitement:

- les plantes sont étêtées au-dessus de la première feuille trifoliée afin de limiter la croissance des plantes; la première feuille trifoliée conservée sert à la fourniture en photosynthétats;
- les limbes des feuilles primaires sont supprimés: on les sectionne à leur base, laissant uniquement le pétiole sur la plante.

Un lot de plantes témoin non traitées est préparé de la même manière.

On dénombre ensuite, à intervalles d'un jour, les pétioles qui tombent et on établit ainsi la cinétique d'abscission induite par chaque produit.

L'absence de chute de pétioles sur les plantes témoin permet de vérifier que les différences de cinétiques d'abscission observées entre lots traités reflètent bien des différences d'activité entre produits appliqués.

Les plantes (haricot variété Cabri) sont cultivées en pots sous serre à une température minimale de 13°C; le cycle jour/nuit est de 16/8 heures et l'humidité relative d'environ 70%. Le compost est composé d'un tiers de sable, d'un tiers de tourbe et d'un tiers de terreau.

Les produits sont pulvérisés à la rampe (sous une pression de $1,5.10^5$ Pa); le volume de bouillie est de 1000 l/ha. La dose d'éthéphon étudiée est, selon les essais, de 750 ou de 1000 g par hectare.

Pour chaque composition étudiée, on traite un lot de 20 plantes.

Toutes les notations sont réalisées en "aveugle".

L'activité d'un régulateur de croissance est susceptible de varier en fonction des conditions de culture. Aussi, les expériences sont répétées plusieurs fois au cours du temps pour en valider les résultats.

a) <u>Série d'essais 1 et 2</u>

Dans ces essais 1 et 2, on a comparé l'activité éthylénique des compositions LAB 695, LAB 696 et LAB 697 à celle du standard CA 152. La dose d'éthéphon étudiée est de 1000 g par hectare.

L'essai 1 a été effectué en décembre 1993 et l'essai 2 en février 1994.

Les résultats de l'essai 1 sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II

Produits	Dose (g d'éthéphon / ha)	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T								
		T+2j	T+3j	T+4j	T+5j	T+6j	T+7j	T+8j	T+9j	T+10j
		% de pétioles tombés								
Témoin		0	0	0	0	0	0	0	0	0
CA152	1000	0	0	30	63	83	91	100		
LAB695	1000	0	0	50	76	91	96	98	100	
LAB696	1000	0	4	46	80	91	100			
LAB697	1000	0	11	59	89	100				

Dans le cas du "Témoin", on a appliqué de l'eau sans matière active.

Les résultats de l'essai 2 sont réunis dans le tableau III.

TABLEAU III

Produits	Dose (g d'éthéphon./ ha)	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T								
		T+2j	T+3j	T+4j	T+5j	T+6j	T+7j	T+8j	T+9j	T+10j
		% de pétioles tombés								
Témoin		0	0	0	0	0	0	0	0	0
CA152	1000	0	0	0	0	12	41	62	65	82
LAB695	1000	0	0	0	9	24	68	79	88	94
LAB696	1000	0	0	0	18	35	76	97	100	
LAB697	1000	0	0	0	15	56	91	94	97	100

A l'examen des résultats réunis dans les tableaux I et II, on constate que

- les cinétiques d'abscission diffèrent d'un produit à l'autre; l'absence de chute de pétioles sur les lots de plantes témoin démontre que les différences observées sont bien inhérentes à des différences d'activité entre produits;
- les compositions conformes à l'invention se distinguent nettement du standard par les points suivants:

- la chute des pétioles démarre plus précocement après application,
- une fois démarrée, le nombre de pétioles qui tombent par unité de temps est plus important; ainsi, à une date d'observation donnée après démarrage de l'abscission, le niveau d'efficacité atteint est nettement supérieur (au troisième jour à partir du démarrage, il est de l'ordre de +20 à +30% dans le premier essai et de l'ordre de +30 à +50% dans le second).

Ces résultats montrent que l'activité éthylénique des compositions à base d'éthéphon conformes à l'invention se manifeste beaucoup plus rapidement que celle du standard et que le niveau d'efficacité auquel ils parviennent est généralement supérieur.

b) **Série d'essais 3 à 6**

Cette série de quatre essais a été menée en utilisant la composition LAB 697; elle avait pour but de conforter les résultats de la première série.

Les essais 3 à 6 ont été effectués respectivement

- en octobre 1994, pour les essais 3 et 4,
- en juin 1994, pour l'essai 5 et
- en mai 1994, pour l'essai 6.

Dans les essais 3 et 4, la dose étudiée était de 750 g d'éthéphon/ha.

Dans les essais 5 et 6, elle était de 1000 g d'éthéphon/ha.

Les résultats des essais 3 à 6 sont présentés respectivement dans les tableaux IV à VII.

TABLEAU IV

Produits	Dose (g d'éthéphon/ha)	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T								
		T+2j	T+3j	T+4j	T+5j	T+6j	T+7j	T+8j	T+9j	T+10j
		% de pétioles tombés								
Témoin		0	0	0	0	0	0	0	0	0
CA152	750	0	0	2	23	67	90	96	98	100
LAB697	750	0	0	15	54	87	94	96	98	100

TABLEAU V

Produits	Dose (g d'éthéphon/ ha)	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T								
		T+2j	T+3j	T+4j	T+5j	T+6j	T+7j	T+8j	T+9j	T+10j
		% de pétioles tombés								
Témoin		0	0	0	0	0	0	0	0	0
CA152	750	0	0	2	54	78	91	96	100	
LAB697	750	0	4	28	83	98	100			

TABLEAU VI

Produits	Dose (g d'éthéphon/ ha)	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T								
		T+2j	T+3j	T+4j	T+5j	T+6j	T+7j	T+8j	T+9j	T+10j
		% de pétioles tombés								
Témoin		0	0	0	0	0	0	0	0	0
CA152	1000	0	16	87	97	97	100			
LAB697	1000	3	67	100						

TABLEAU VII

Produits	Dose (g d'éthéphon/ ha)	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T								
		T+2j	T+3j	T+4j	T+5j	T+6j	T+7j	T+8j	T+9j	T+10j
		% de pétioles tombés								
Témoin		0	0	0	0	0	0	0	0	0
CA152	1000	0	0	0	0	11	31	47	56	64
LAB697	1000	0	3	33	67	72	92	97	97	97

L'examen des résultats réunis dans les tableaux IV à VII permet d'aboutir aux conclusions suivantes.

Ces résultats:

- confirment que l'utilisation concomitante des adjuvants et de l'éthéphon permet une réponse plus rapide et plus intense des plantes que l'éthéphon seul,
- suggèrent une moins grande sensibilité des spécialités proposées aux conditions de culture; en effet, alors que le standard n'aboutit pas au résultat escompté dans l'essai 6, l'utilisation des produits selon l'invention permet de parvenir à un niveau d'efficacité très satisfaisant.

3. Essais biologiques en plein champ

On a étudié l'efficacité des "adjuvants" utilisés concomitamment à l'éthéphon dans l'application à la défoliation du coton (variété Stoneville) cultivé en plein champ en parcelles d'agriculteur.

L'étude est illustrée par les essais 7 et 8. Leur localisation et leurs caractéristiques sont précisées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Essais	7	8
Localisation	Coria del Rio Seville, Espagne	Torre de la reina Seville, Espagne
Date de traitement	19/09/94	13/10/94
T° max T° min	27°C 19°C	31°C 22°C
Volume de bouillie	500 l/ha	500 l/ha

Remarque: La bouillie contenait 2,4 g de matière active/litre.

Les essais sont réalisés selon un dispositif en blocs à 3 répétitions avec témoin inclus. Les parcelles élémentaires sont de $32m^2$ (4 rangs sur 8 m de long).

La composition LAB 697 a été étudiée comparativement au standard (Ethrel® 48 ou CA 152). Chaque produit est

appliqué à la dose de 1200 g d'éthéphon/ha.

Le pourcentage visuel de défoliation du coton est évalué lors de la mise en place des essais puis après traitement régulièrement tous les 3 jours.

Les résultats des essais 7 et 8 sont réunis respectivement dans les tableaux IX et X ci-après.

TABLEAU IX

(les résultats sont la moyenne de trois répétitions)

Produits	Dose (g d'éthéphon/ ha)	T	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T		
			T+3j	T+6j	T+9j
		% de défoliation			
Témoin		6,2	16,7	52,5	57,5
CA152	1200	7,5	27,5	65,8	78,3
LAB697	1200	6,7	33,3	76,7	85

TABLEAU X

(les résultats sont la moyenne de trois répétitions)

Produits	Dose (g d'éthéphon/ ha)	T	Moment de l'observation (en jours) après le traitement T		
			T+3j	T+6j	T+9j
		% de défoliation			
Témoin			5	7,5	45
CA152	1200		7,5	21,7	69,2
LAB697	1200		7,5	26,7	80,8

L'examen des résultats réunis dans les tableaux IX et X permet de constater que, si l'éthéphon seul accentue la défoliation du coton par rapport au témoin non traité, l'utilisation concomitante des "adjuvants" ou produits mis en oeuvre conformément à l'invention permet d'obtenir une activité nettement plus marquée.

Plus généralement, les observations réalisées tant en serre qu'en plein champ permettent de constater l'intérêt des procédé et compositions conformes à l'invention de trois points de vue:

a) la matière active est mieux valorisée et
   - on peut, pour une même quantité d'éthéphon, obtenir un meilleur niveau d'efficacité,
   - on peut, pour un effet escompté donné, réduire la quantité d'éthéphon appliquée, d'où un coût d'utilisation moindre et un meilleur respect de l'environnement,

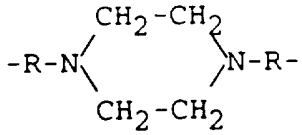
b) la réduction du délai entre le traitement et la réponse permet de prendre la décision d'appliquer le produit à plus brève échéance, ce qui augmente la souplesse d'utilisation,

c) la moins grande sensibilité constatée du produit à l'égard des conditions climatiques élargit le calendrier d'utilisation du produit.

REVENDICATIONS

1. Procédé de régulation de la croissance des végétaux caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre sur les végétaux à traiter de l'éthéphon et au moins un produit dont la structure chimique est caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins deux fonctions acides choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides du type carboxylique de formule (-COOH) et celles du type phosphonique ($-PO_3H_2$), l'une au moins de ces fonctions acides étant la fonction ($-PO_3H_2$), ces fonctions acides étant reliées

- par une chaîne hydrocarbonée (-R-), linéaire ou ramifiée comportant 2 à 6 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs substituants du type hydroxyle (-OH) et/ou halogène et/ou hydroxyéthyle ($-CH_2-CH_2-OH$) et/ou phényle ($-C_6H_5$) et/ou hydroxyphényle ($-C_6H_4-OH$),
- et/ou par une chaîne organique du type (-R-O-R) comportant une fonction éther et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,
- et/ou par une chaîne organique du type (-R-NH-R-) comportant une fonction amine secondaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,
- et/ou par une chaîne organique du type



comportant deux fonctions amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne du type - R - N - CO - N - R -
  (R' sous chaque N)

dans laquelle (-R') représente l'hydrogène ou la susdite chaîne R,

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-N-R-) com-
  |
  R-

portant une fonction amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les trois chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre.

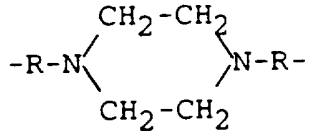
2. Composition à base d'éthéphon pour la régulation de la croissance des végétaux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, outre l'éthéphon et, s'il y a lieu, les constituants habituels des compositions à base d'éthéphon, au moins un produit ou adjuvant dont la structure chimique comprend au moins deux fonctions acides choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides du type carboxylique de formule (-COOH) et celles du type phosphonique ($-PO_3H_2$), l'une au moins de ces fonctions étant la fonction ($-PO_3H_2$), ces fonctions acides étant reliées

- par une chaîne hydrocarbonée (-R-), linéaire ou ramifiée comportant 2 à 6 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs substituants du type hydroxyle (-OH) et/ou halogène et/ou hydroxyéthyle ($-CH_2-CH_2-OH$) et/ou phényle ($-C_6H_5$) et/ou hydroxyphényle ($-C_6H_4-OH$),

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-O-R) comportant une fonction éther et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne organique du type (-R-NH-R-) comportant une fonction amine secondaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne organique du type



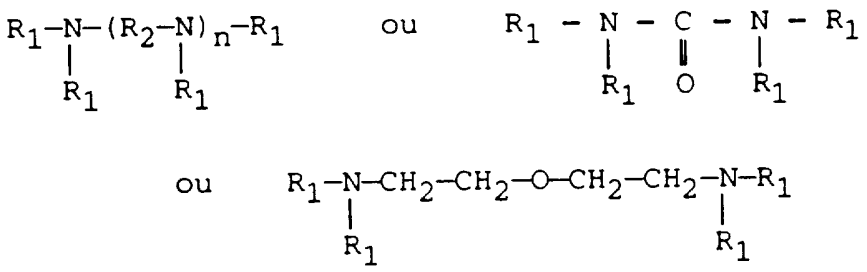
comportant deux fonctions amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les deux chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre,

- et/ou par une chaîne du type - R - N(R') - CO - N(R') - R -

dans laquelle (-R') représente l'hydrogène ou la susdite chaîne R,

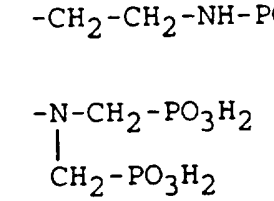
- et/ou par une chaîne organique du type (-R-N(R)-R-) comportant une fonction amine tertiaire et dans laquelle R est défini comme ci-dessus, les trois chaînes R pouvant être identiques ou différentes l'une de l'autre.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure chimique du produit ou adjuvant qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par l'une des formules générales indiquées ci-après:

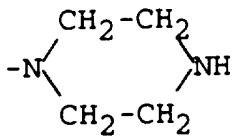


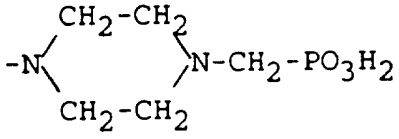
dans lesquelles

- n représente un nombre entier de 0 à 4,
- R_2 représente un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- R_1 représente, indépendamment à chaque occurrence, un atome d'hydrogène, une chaîne alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe hydroxyphényle, un groupe hydroxy-alcoyle, un groupe acide alcoylène-phosphonique ou un des cinq groupes représentés ci-après:

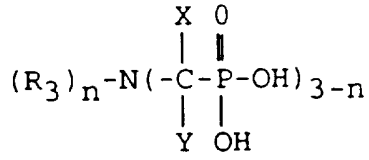


$-CH_2-COOH$ (le nombre de groupes $-CH_2-COOH$ étant d'au plus trois)



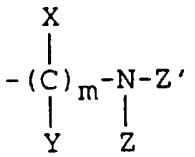


4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure chimique du produit ou adjuvant qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par la formule



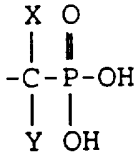
dans laquelle

- n représente un nombre entier égal à 0 ou 1,
- X et Y représentent un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, un groupe hydrocarboné aliphatique halo-substitué, un groupe hydrocarboné aliphatique hydroxy-substitué, le groupement $-CH_2COOH$ ou le groupe

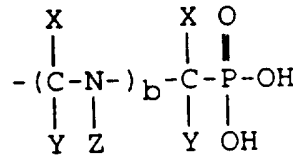


dans laquelle

- m représente un nombre entier de 1 à 6,
- X et Y représentent un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle,
- Z représente un atome d'hydrogène ou le groupe

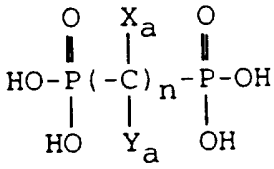


- Z' représente Z ou le groupe de formule



dans laquelle b est un nombre entier de 1 à 6.

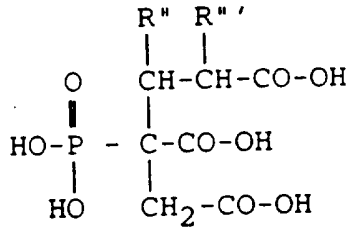
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure chimique du produit ou adjuvant qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par la formule



c'est-à-dire est constituée par un acide alcoylène-diphosphonique,

- X_a étant sélectionné parmi les groupes comprenant l'hydrogène ou des groupes alkyles courts ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- Y_a étant sélectionné parmi les groupes comprenant l'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical halogène, des groupes alkyles courts contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- n étant un nombre entier de 2 à 6.

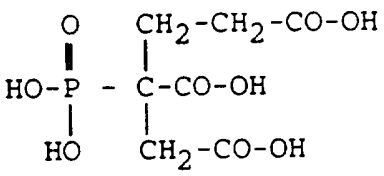
6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure chimique du produit ou adjuvant qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par la formule



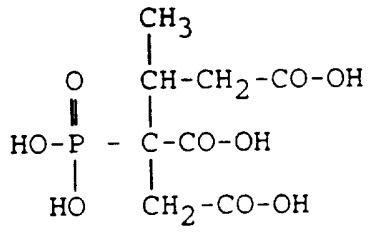
dans laquelle

- R" représente l'hydrogène ou une chaîne alkyle courte ayant de 1 à 4 atomes de carbone et
- R"' représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

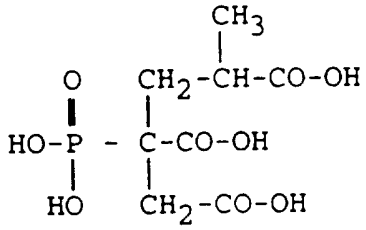
les produits répondant aux formules



ainsi que

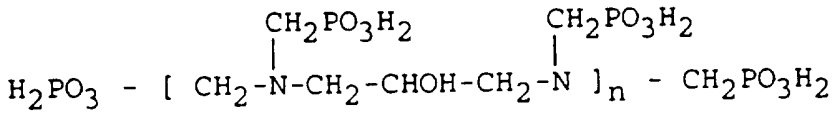


et



étant plus particulièrement préférés.

7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure chimique du produit ou adjuvant qui comprend au moins deux fonctions acides, est soit représentée par la formule



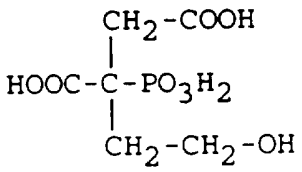
dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 5,
soit par les produits suivants:

- l'acide 1,6-hexylènediamine-N,N,N',N'-tétrakis((méthylène)phosphonique),
- l'acide éthèylènediamine-N,N,N',N'-tétrakis((méthylène)-phosphonique),
- l'acide diéthylènetriamine-N,N,N',N",N"-penta((méthylène)phosphonique),

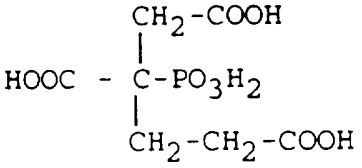
- l'acide nitrilo-N,N,N-tris((méthylène)phosphonique)

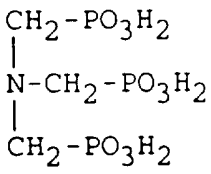
qui sont particulièrement préférés.

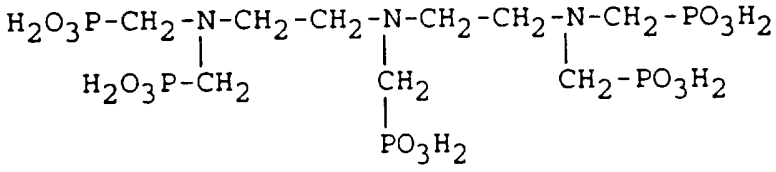
8. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure chimique du produit ou adjuvant qui comprend au moins deux fonctions acides, est représentée par l'une des formules



,

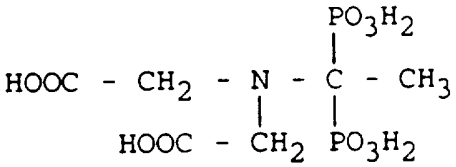






,

et



9. Composition selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que le rapport pondéral éthéphon/adjuvant est de 10/1 à 1/10, de préférence de 5/1 à 1/5.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique à l'hectare de 20 g à 3000 g d'éthéphon et de 20 g à 5000 g d'un ou plusieurs adjuvants selon l'une des revendications 2 à 8.

11. Procédé pour la régularisation de la croissance des végétaux caractérisé par le fait que l'on applique aux plantes à traiter une quantité efficace, selon la culture, le stade physiologique et l'effet recherché, de préférence

de 20 à 3000 g d'éthéphon et de préférence de 20 à 5000 g d'un ou plusieurs adjuvants selon l'une des revendications 2 à 8.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la composition est appliquée de préférence sous forme de bouillie contenant de 20 g à 3000 g d'éthéphon et de 20 g à 5000 g d'adjuvant selon l'une des revendications 2 à 8, l'ensemble étant dissous dans 20 à 3000 litres d'eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N57/20 //(A01N57/20,57:20)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,1 505 331 (AMCHEM PRODUCTS) 30 March 1978 see claims see page 2, line 55 - line 57 see page 5, line 111 - page 6, line 15	1-12
A	DD,A,237 253 (VEB CHEMIEKOMBINAT) 9 July 1986 see claims	1-12
A	DD,A,139 063 (VEB CHEMIEKOMBINAT) 12 December 1979 see claim	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search
3 April 1996

Date of mailing of the international search report
20. 05. 96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Decorte, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARK H.F. ET AL. 'Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition' 1979 , WILEY & SONS , NEW YORK. volume 5 see page 344 - page 345; table 1 ---	1-5,7,8
A	FR,A,2 118 698 (BAYER) 28 July 1972 see claims 1,2,7-9 & US,A,3 886 205 (ID) cited in the application & US,A,3 886 204 (ID) cited in the application -----	1,2,6,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/00018

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-1505331	30-03-78	AR-A-	221577	27-02-81
		AU-B-	502582	02-08-79
		AU-B-	1308976	03-11-77
		JP-A-	51142541	08-12-76
DD-A-237253		NONE		
DD-A-139063		NONE		
FR-A-2118698	28-07-72	DE-A-	2061838	29-06-72
		AT-B-	317397	26-08-74
		AT-A,B	305308	15-01-73
		BE-A-	776727	15-06-72
		CA-A-	975380	30-09-75
		CH-A-	567042	30-09-75
		GB-A-	1320449	13-06-73
		NL-A-	7117295	20-06-72
		SE-B-	394438	27-06-77
		US-A-	3886204	27-05-75
		US-A-	3886205	27-05-75

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D nde Internationale No
PCT/FR 96/00018

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A01N57/20 //(A01N57/20,57:20)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB,A,1 505 331 (AMCHEM PRODUCTS) 30 Mars 1978 voir revendications voir page 2, ligne 55 - ligne 57 voir page 5, ligne 111 - page 6, ligne 15	1-12
A	DD,A,237 253 (VEB CHEMIEKOMBINAT) 9 Juillet 1986 voir revendications	1-12
A	DD,A,139 063 (VEB CHEMIEKOMBINAT) 12 Décembre 1979 voir revendication	1-12

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

2

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 Avril 1996	20.05.1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Decorte, D

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MARK H.F. ET AL. 'Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition' 1979 , WILEY & SONS , NEW YORK. volume 5 voir page 344 - page 345; tableau 1 ---	1-5,7,8
A	FR,A,2 118 698 (BAYER) 28 Juillet 1972 voir revendications 1,2,7-9 & US,A,3 886 205 (ID) cité dans la demande & US,A,3 886 204 (ID) cité dans la demande -----	1,2,6,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

D. nde Internationale No
PCT/FR 96/00018

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB-A-1505331	30-03-78	AR-A-	221577	27-02-81
		AU-B-	502582	02-08-79
		AU-B-	1308976	03-11-77
		JP-A-	51142541	08-12-76
DD-A-237253		AUCUN		
DD-A-139063		AUCUN		
FR-A-2118698	28-07-72	DE-A-	2061838	29-06-72
		AT-B-	317397	26-08-74
		AT-A,B	305308	15-01-73
		BE-A-	776727	15-06-72
		CA-A-	975380	30-09-75
		CH-A-	567042	30-09-75
		GB-A-	1320449	13-06-73
		NL-A-	7117295	20-06-72
		SE-B-	394438	27-06-77
		US-A-	3886204	27-05-75
		US-A-	3886205	27-05-75