

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 17178**

---

(54) Compositions contenant des antidotes et procédé pour combattre les mauvaises herbes.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). A 01 N 25/32, 43/66, 47/00.

(22) Date de dépôt..... 4 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 5-2-1982.

---

(71) Déposant : NITROKEMIA IPARTELEPEK, résidant en Hongrie.

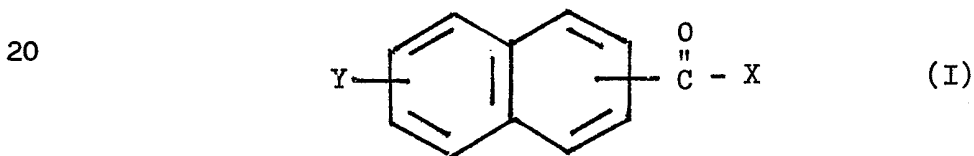
(72) Invention de : K. Görög, née Privitzer, E. Dudar, I. Gárdi, M. Kocsis, née Bágyi, S. Gaál et M. Tasnádi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,  
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne de nouvelles compositions contenant des antidotes pour combattre les mauvaises herbes, qui présentent des effets phytotoxiques réduits sur les plantes cultivées et contiennent comme agent actif comme herbicide au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les urées substituées, les chloroacétanilides, les triazines et les substances du type de l'uracile, avec de 1 à 50% en poids, calculé par rapport au poids dudit agent actif comme herbicide, d'un antidote. En outre, l'invention concerne un procédé pour combattre les mauvaises herbes avec réduction simultanée des effets secondaires phytotoxiques des agents actifs comme herbicides en appliquant les agents actifs comme herbicides avec les antidotes.

Les antidotes utilisés selon l'invention correspondent à la formule générale I



où

X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en  $C_1$  à  $C_5$ ,  
 25 un di- $(C_{1-5}$ alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en  $C_1$  à  $C_5$  ou un alcoxyalcoylamino en  $C_1$  à  $C_5$  et

Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en  $C_1$  à  $C_5$ .

30 Il est bien connu d'après la littérature qu'une partie substantielle des agents actifs comme herbicides endommage également les plantes cultivées qu'il s'agit de protéger. Ce point de vue s'appuie également sur des expériences pratiques. L'importance des effets  
 35 secondaires phytotoxiques dépend surtout de la dose d'a-

gent actif employée, mais elle est également influencée par les conditions du traitement (conditions météorologiques, nature du sol, etc). D'autres agents herbicides exercent en fait une activité sélective, mais aux doses  
5 nécessaires pour obtenir une protection efficace contre les mauvaises herbes, ils sont cependant moins sélectifs et tendent à avoir une influence néfaste sur la croissance et le développement des plantes cultivées.

Afin de supprimer les effets secondaires nocifs des substances actives comme herbicide, on a recommandé de les appliquer mélangées avec l'acide 1,8-naphtalique ou ses dérivés (comme l'anhydride, les amides et les esters) (brevet américain n° 3 131 509).  
10

Selon le brevet hongrois n° 165 763 on peut supprimer les effets secondaires nocifs des thiolcarbama-  
15 tes en les mélangeant avec le 0,0001 à 30% en poids d'un dichloroacétamide N,N-disubstitué.

On ne peut cependant résoudre les problèmes posés par les herbicides phytotoxiques qu'en partie en  
20 utilisant ces deux types d'antidotes largement utilisés en pratique. Si l'on tient compte du fait que la gamme des herbicides phytotoxiques est extrêmement large et que les différents types de plantes cultivées présentent différentes réactions à ces herbicides, il est évident  
25 que les effets bénéfiques des antidotes connus se restreignent à certaines combinaisons d'herbicides et de plantes.

Nos recherches visant à la suppression des effets secondaires phytotoxiques des agents actifs comme  
30 herbicides ont tendu à l'élaboration et à l'application d'un nouveau groupe d'antidotes qui, outre qu'ils exercent un effet favorable de suppression de la phytotoxicité, répondent également aux exigences de la protection de l'environnement et assurent une utilisation plus économique  
35 que des agents herbicides.

On a maintenant trouvé que les composés de formule générale (I) suppriment effectivement les effets secondaires phytotoxiques d'une large variété d'agents herbicides.

5 Grâce à leur activité effective de suppression de la phytotoxicité, les composés de formule générale (I) permettent d'utiliser les agents actifs comme herbicides à des doses plus fortes sans endommager les plantes cultivées, ce qui est particulièrement important, p ex. dans le traitement des zones fortement  
10 infestées de mauvaises herbes. En outre, en appliquant les composés de formule générale (I), on peut éviter les dommages que peut provoquer un dosage inexact ou irrégulier des agents actifs comme herbicides.

15 Les composés de formule générale (I) peuvent être appliqués sur les plantes ou la zone à traiter en une quantité de 1 à 50% en poids. calculée par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, soit avant l'application de la substance herbicide, soit  
20 simultanément. Ainsi on peut utiliser les composés de formule générale (I) p ex. comme agents de désinfection des semences, ou on peut les appliquer sur le sol avant ou après l'ensemencement, soit seuls soit avec la substance active comme herbicide. L'effet protecteur des  
25 composés de formule générale (I) ne dépend pas de la manière dont les substances actives comme herbicides sont appliquées; autrement dit les substances actives comme herbicides peuvent être appliquées à la zone à traiter avant ou après l'ensemencement (en traitement  
30 de pré- ou de post-levée), sans influencer l'effet de suppression de la phytotoxicité de l'antidote.

On trouvera énumérés au Tableau 1 quelques représentants typiques des dérivés d'acide naphthalénecarboxylique de formule générale (I). Ce tableau contient  
35 également les constantes physiques des composés et les

références qui décrivent leur préparation. Les autres  
représentants des composés de formule (I) non énumérés  
au tableau 1 peuvent être préparés selon les procédés  
mentionnés dans le tableau. La préparation de certains  
composés énumérés au tableau 1 est décrite en détail  
dans les exemples.

Tableau 1

Com- posé No.	X	Y	Nom chimique	constantes physiques (Pf ou Peb)	Préparation (références)
1	-OH	-H	Acide 1-naphtalène-carboxylique	Pf. 160	Org. Synth. Coll. Vol. II. 425
2	-OH	-H	Acide 2-naphtalène-carboxylique	Pf. 185,5	Org. Synth. Coll. Vol. II. 428
3	-NH <sub>2</sub>	-H	Amide d'acide 1-naphtalène-carboxylique	Pf. 201	J. Am. Chem. Soc. 76, 3039 (1954)
4	-NH <sub>2</sub>	-H	Amide d'acide 2-naphtalène-carboxylique	Pf. 192-193	Zh. Obsch. Khim. 26, 2537 (1956)
5	-NH(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	-H	n-propylamide d'acide 1-naphtalène-carboxylique	Pf. 131-133	J. Pharm. Soc. Jap. 73, 725 (1953)
6	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-H	Diéthylamide d'acide 1-naphtalène-carboxylique	Peb: 143-148/ 0,3 mmHG	J. Org. Chem. 25, 626 (1960)
7	-NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-H	(2-hydroxyéthyl)-amide d'acide 1-naphtalène-carboxylique	Pf. 104	Exemple 3
8	-NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-H	(2-hydroxyéthyl)-amide d'acide 2-naphtalène-carboxylique	Pf. 132-134	Exemple 4
9	-OH	-CH <sub>3</sub>	Acide 7-méthyl-2-naphtalène-carboxylique	Pf. 207-209	Austr. J. Chem. 18/9, 1351 (1965)
10	-OH	-CH <sub>3</sub>	Acide 8-méthyl-2-naphtalène-carboxylique	Pf. 201-202	Austr. J. Chem. 18/9, 1351 (1965)

Com- posé No.	X	Y	Nom chimique	constantes physiques (Pf ou Feb)	Préparation (références)
11	-OH	-CH <sub>3</sub>	Acide 4-méthyl-1-naphtalénecarboxylique	Pf. 176	Zh.Obshch.Khim. <u>32</u> , 1089 (1961)
12	-OH	-NO <sub>2</sub>	Acide 3-nitro-1-naphtalénecarboxylique	Pf. 266-268	Zh.Obshch.Khim. <u>32</u> , 1089 (1961)
13	-OH	-NO <sub>2</sub>	Acide 4-nitro-1-naphtalénecarboxylique	Pf. 224-225	Zh.Obshch.Khim. <u>32</u> , 1089 (1961)
14	-OH	-NO <sub>2</sub>	Acide 3-nitro-2-naphtalénecarboxylique	Pf. 220, 5	J.Chem.Soc. <u>1961</u> 2253
15	-OH	-Cl	Acide 6-chloro-1-naphtalénecarboxylique	Pf. 281-283	Austr. J. Chem. <u>18/9</u> , 1351 (1965)
16	-OH	-Cl	Acide 7-chloro-2-naphtalénecarboxylique	Pf. 227-228	Austr. J. Chem. <u>18/9</u> , 1351 (1965)
17	-OH	-Cl	Acide 7-chloro-1-naphtalénecarboxylique	Pf. 235-240	Zh. Vses. Khim. Obs. <u>7/1</u> , 111 (1962)
18	-OH	-Cl	Acide 8-chloro-1-naphtalénecarboxylique	Pf. 168, 5	Zh. Vses. Khim. Obs. <u>33/9</u> , 3040 (1963)

Selon ce qui précède, l'invention concerne de nouvelles compositions pour combattre les mauvaises herbes. Les nouvelles compositions selon l'invention contiennent au moins un agent actif comme herbicide choisi  
5 parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les urées substituées, les triazines substituées, les chloro-acétanilides et les composés du type de l'uracile et de 1 à 50% en poids, par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, d'au moins un antidote de formule générale (I),  
10

où

X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, un di(C<sub>1-5</sub>alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> ou un groupe alcoxyalcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, et

15 Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, en une quantité totale de 10 à 90% en poids, avec de 90 à 10% en poids d'un ou plusieurs adjuvants de formulation habituels.

20 Les agents actifs comme herbicides à appliquer dans les compositions selon l'invention sont classiques (cf "Guide to the Chemicals Used in Crop Protection"; dir. publ. Spencer, E.Y., Service de recherche du Ministère de l'Agriculture du Canada (1968) et ses éditions  
25 plus récentes).

Les compositions selon l'invention peuvent contenir comme agents actifs comme herbicides un ou plusieurs herbicides du même type, ou un mélange de différents types d'herbicides.

30 Parmi les herbicides du type du thiolcarbamate utilisables dans les compositions selon l'invention, on préfère le S-éthyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate, le S-éthyl-N,N-diisobutyl-thiolcarbamate, le S-propyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate, le S-(2,2,2-trichloroallyl)-N,N-dipropyl-thiolcarbamate et le S-éthyl-N-cyclohexyléthyl-thiolcar-



bamate.

Les représentants des agents actifs comme herbicides du type de l'urée que l'on préfère sont la N-phényl-N',N'-diméthylurée, la N-(4-chlorophényl)-N',N'-diméthylurée, la N-(3,4-dichlorophényl)-N',N'-diméthylurée, la N-(3-chloro-4-méthylphényl)-N',N'-diméthylurée, la N-(4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée, la N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée et la N-(3-chloro-4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée.

Les compositions selon l'invention contiennent de préférence, comme herbicides du type de la triazine, les composés suivants : 2-chloro-4,6-bis-(éthylamino)-1,3,5-triazine, 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, 2-chloro-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazine, 2-chloro-4-éthylamino-6-(tert.-butylamino)-1,3,5-triazine, 2-(2-chloro-4-éthylamino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-2-méthyl-propionitrile, 2-méthyl-mercapto-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazine, 2-méthyl-mercapto-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, 2-méthylmercapto-4-éthylamino-6-(tert.-butylamino)-1,3,5-triazine et 4-amino-5-(tert.-butyl)-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5-one.

Parmi les herbicides du type du chloroacétanilide utilisables dans les compositions selon l'invention, on préfère le N-isopropyl-2-chloroacétanilide, le 2',6'-diéthyl-N-méthoxyméthyl-2-chloro-acétanilide, le 2'-éthyl-6'-méthyl-N-méthoxyméthyl-2-chloroacétanilide et le N-chloroacétyl-N-butoxyméthylène-2',6'-diéthyylaniline.

Les représentants préférés des herbicides du type de l'uracile à utiliser dans les compositions selon l'invention sont les suivants : 3-(sec.-butyl)-5-bromo-6-méthyluracile, 3-cyclohexyl-5,6-triméthylèneuracile et 3-(tert.-butyl)-5-chloro-6-méthyluracile.

Les adjuvants de formulation utilisables dans

les compositions selon l'invention sont des additifs généralement appliqués dans la préparation des pesticides et décrits en détail dans de nombreux manuels. Les adjuvants de formulation peuvent être p ex. des supports inertes, des diluants, des agents tensio-actifs, des agents anti-émulsifiants, des inhibiteurs de corrosion, des agents anti-agglutinants, etc.

Les compositions selon l'invention peuvent être formulées sous n'importe laquelle des formes classiques des pesticides, comme les poudres mouillables, les concentrés émulsifiables, les poussières pulvérulentes, les granulés, etc.

L'invention concerne en outre des procédés pour combattre les mauvaises herbes.

Selon l'un des procédés de l'invention on applique une quantité active comme herbicide d'au moins un agent actif comme herbicide choisi parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les urées substituées, les triazines substituées, les chloroacétanilides et les composés du type de l'uracile, ainsi qu'une quantité efficace de 1 à 50% en poids, calculée par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, d'au moins un composé de formule générale (I) dans le sol, soit séparément soit simultanément, avant ou après l'ensemencement. Dans un procédé préféré on applique à la fois l'agent actif comme herbicide et l'antidote comme compositions préformulées.

On peut également procéder de manière à traiter les semences de la plante cultivée avant l'ensemencement avec une quantité efficace d'1 à 50%, en poids, calculée par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, d'au moins un antidote de formule générale (I), et à traiter le sol avec une quantité active comme herbicide d'au moins un agent actif comme herbicide choisi parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les

urées substituée , les triazines substituées, les chloroacétanilides et les composés du type de l'uracile avant ou après l'ensemencement. Dans ce dernier cas on préfère là encore appliquer à la fois l'agent actif comme herbicide et l'antidote sous forme de compositions pré-formulées.

Les antidotes de formule générale (I) peuvent être formulés substantiellement de la même manière qu'il est dit ci-dessus pour les compositions contenant l'antidote avec un agent actif comme herbicide.

Selon le procédé de l'invention, l'agent actif comme herbicide et l'antidote sont appliqués dans le même rapport que celui qui est donné ci-dessus pour les compositions. La dose d'agent actif comme herbicide appliquée à la zone à traiter peut être la dose classique; en ce qui concerne l'effet protecteur exercé par l'antidote, cependant, les agents actifs comme herbicides peuvent également être appliqués à des doses supérieures aux doses classiques sans aucun risque d'endommager la plante cultivée. La dose réelle de l'agent actif comme herbicide est déterminée par de nombreux facteurs, comme le type de mauvaises herbes à combattre, la nature de l'herbicide et de l'antidote appliqué, le mode d'application, les conditions météorologiques et le sol, etc, mais elle varie cependant d'une façon générale entre 1 kg/ha et 15 kg/ha.

L'invention es précisée plus en détail à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

#### Exemple 1

#### Amide d'acide 1-naphtalènegarboxylique

On introduit du gaz ammoniac dans une solution agitée et refroidie de 95,3 g (0,5 mole) de chlorure de l'acide 1-naphtalènegarboxylique dans 2 000 ml de diéthyléther pendant 2 h. Cette opération s'effectue entre 0 et 5°C. On laisse ensuite le mélange réactionnel se

réchauffer à la température ambiante, on prélève la substance séparée par filtration, on la lave avec de l'eau et on sèche. On obtient 81,0 g (94,6%) d'amide de l'acide 1-naphtalènegarboxylique; Pf.: 203-204°C.

5     Analyse :  
      calculé :    N: 8,18%,    O: 9,34%,  
      trouvé :    N: 8,22%,    O: 9,37%

Exemple 2

Amide de l'acide 2-naphtalènegarboxylique

10            On introduit du gaz ammoniac entre 0 et 50°C dans une solution constamment agitée et refroidie de 95,3 g (0,5 mole) de chlorure de l'acide 2-naphtalènegarboxylique dans 2000 ml de diéthyléther. On prélève par filtration la substance séparée, on la lave à l'eau  
15 et on sèche. On obtient 70 g d'amide de l'acide 2-naphtalènegarboxylique; Pf.: 192-193°C.

      Analyse :  
      calculé :    N: 8,18%,    O: 9,34%,  
      trouvé :    N: 8,83%,    O: 9,53%.

20     Exemple 3

N-(2-hydroxyéthyl)-amide de l'acide 1-naphtalènegarboxylique

      On verse goutte à goutte 13,2 g (0,22 mole) d'aminéthanol entre 0 et 5°C dans une solution constamment  
25 agitée et refroidie de 19,0 g (0,1 mole) de chlorure de l'acide 1-naphtalènegarboxylique dans 450 ml de diéthyléther. On agite le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 3 h. On prélève par filtration le précipité séparé, on le lave avec une grande quantité d'eau  
30 et on sèche. On obtient 14,5 g (67,6%) de N-(2-hydroxyéthyl)-amide de l'acide 1-naphtalènegarboxylique; Pf: 104°C.

      Analyse :  
      calculé :    N: 6,51%,    O: 14,86%,  
35    trouvé :    N: 6,70%,    O: 15,01%.

Exemple 4N-(2-hydroxyéthyl)-amide de l'acide 2-naphtalènes-carboxylique

5 On verse goutte à goutte 13,2 g (0,22 mole)  
d'aminoéthanol entre 0 et 5°C dans une solution constam-  
ment agitée et refroidie de 19,0 g (0,1 mole) de chlo-  
rure de l'acide 2-naphtalènes-carboxylique dans 450 ml  
de diéthyléther. On agite le mélange réactionnel à la  
température ambiante pendant 3 h. On prélève par fil-  
10 tration le précipité séparé, on le lave à l'eau et on  
sèche. On obtient 11,6 g (54%) de N-(2-hydroxyéthyl)-  
amide de l'acide 2-naphtalènes-carboxylique blanc, cris-  
tallin; Pf : 132-134°C.

## Analyse :

15 calculé : N: 6,51%, O: 14,86%;  
trouvé : N: 6,58%, O: 14,87%.

Exemple 5Composition en forme de poussière de pulvérisation con-  
tenant de l'acide 1-naphtalènes-carboxylique (composé n° 1)

20 On mélange 70 g d'acide 1-naphtalènes-carboxyli-  
que avec 17 g de kaolin, 6 g d'acide silicique amorphe  
(Ultrasil), 2,5 g de sulfonate d'alcool gras et 2,5 g  
de solution résiduaire de sulfite pulvérisé, et on broie  
le mélange dans un moulin à jet d'air. La flottabilité  
25 de la poussière de pulvérisation obtenue est de 95%.

Exemple 6Composition en forme de poussière de pulvérisation con-  
tenant de l'acide 7-méthyl-2-naphtalènes-carboxylique  
(composé n° 9)

30 On mélange 70 g d'acide 7-méthyl-2-naphtalène-  
carboxylique avec 17 g de kaolin, 8 g d'acide silicique  
amorphe, 2,5 g de sulfonate d'alcool gras et 2,5 g de  
solution résiduaire de sulfite pulvérisé, et on broie  
le mélange dans un moulin à jet d'air. La flottabilité  
35 de la poussière de pulvérisation obtenue est de 90%.

Exemple 7

Composition en forme de poussière de pulvérisation contenant du n-propyl-amide de l'acide 1-naphtalènegarboxylique (composé n° 5)

- 5 On mélange 70 g de n-propyl-amide de l'acide 1-naphtalènegarboxylique avec 25 g d'acide silicique, 2,5 g de sulfonate d'alcool gras et 2,5 g de solution résiduaire de sulfite pulvérisé, et on broie le mélange dans un moulin à jet d'air. La flottabilité de la
- 10 poussière de pulvérisation obtenue est de 93%.

Exemple 8

Composition en forme de poussière de pulvérisation contenant de l'acide 1-naphtalènegarboxylique (composé n° 1) et de l'Afalon

- 15 On mélange 50 g d'Afalon (N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-N'-méthyl-urée) avec 15 g d'acide 1-naphtalènegarboxylique, 35 g d'acide silicique, 2,5 g de sulfonate d'alcool gras et 2,5 g de solution résiduaire de sulfite pulvérisé, et on broie dans un moulin à
- 20 jet d'air. La flottabilité de la poussière de pulvérisation est de 95%.

- Les exemples suivants décrivent les tests effectués pour examiner les effets secondaires phytotoxiques des compositions selon l'invention et l'effet de suppression de la phytotoxicité des antidotes de formule générale (I).
- 25

Les herbicides utilisés dans les expériences sont les suivants :

- 30 Afalon : herbicide contenant de la N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée comme agent actif, produit par la société Hoechst, République Fédérale d'Allemagne;

Eptam : herbicide contenant du S-éthyl-N,N-dipropylthiolcarbamate comme agent actif, produit par la so-

ciété Stauffer Chemical Co., Etats-Unis;

5 Sencor: herbicide contenant de la 4-amino-5-(tert-butyl)-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one comme agent actif, produit par la société Bayer, République d'Allemagne Fédérale;

Lasso: herbicide contenant du 2-chloro-2',6'-diéthyl-N-méthoxyméthyl-acétanilide comme agent actif, produit par la société Monsanto Co., Etats-Unis;

10 Venzar : herbicide contenant du 3-cyclohexyl-5,6-triméthylène-uracile comme agent actif, produit par la société DuPont de Nemours Co., Etats-Unis.

#### Exemple 9

On procède aux expériences sur le tournesol. Dans la première série d'expériences on détermine l'effet secondaire phytotoxique de l'Afalon, puis on examine les effets de suppression de la phytotoxicité des composés de formule (I). Dans les essais comparatifs on utilise le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide, antidote connu, comme agent de suppression de la phytotoxicité.

15

20

Les expériences sont effectuées sur des parcelles de 10 m<sup>2</sup> à quatre reprises. On applique l'Afalon sous la forme d'une poudre mouillable avec une teneur de 50% en agent actif à une dose de 5 kg/ha. On applique les antidotes à différentes doses; on pulvérise les suspensions aqueuses contenant l'antidote sur le sol simultanément avec la pulvérisation de l'Afalon.

25

On désherbe mécaniquement les parcelles servant de témoin dans l'évaluation des effets nocifs. On coupe et on pèse les tournesols âgés de 4 semaines, et on compare le poids à l'état vivant des plantes moissonnées dans les parcelles traitées à celui des plantes moissonnées dans les parcelles témoins.

30

Tableau 2

Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de		
	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
Afalon	41	41	41
Afalon + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	48	51	57
Afalon + composé No. 1	89	87	85
Afalon + composé No. 2	93	90	87
Afalon + composé No. 5	80	70	70
Afalon + composé No. 10	75	60	62
Témoin (désherbage mécanique)	100	100	100



Les résultats des expériences énumérées au Tableau 2, montrent clairement que les compositions selon l'invention contenant de l'Afalon avec l'antidote de formule générale (I) exercent des effets nocifs significativement moindres sur les plantes cultivées que l'Afalon seul ou combiné avec l'antidote connu N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide. Lorsqu'on applique les compositions selon l'invention, en particulier celles qui contiennent les composés n° 1 et 2 comme antidotes, le poids du tournesol à l'état vivant approche celui que l'on obtient sur les appareils témoins désherbées mécaniquement.

#### Exemple 10

Les expériences sont réalisées comme il est dit dans l'exemple 9 avec la différence que les antidotes ne sont pas pulvérisés sur le sol, mais que les semences de tournesol sont désinfectées avec les antidotes avant l'ensemencement, et que les parcelles reçoivent après l'ensemencement une pulvérisation de 5 kg/ha d'Afalon (poudre mouillable contenant 50% de l'agent actif). Les résultats sont résumés au Tableau 3;

Tableau 3

Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de	
	0,5 kg/q	1,0 kg/q
Afalon	41	41
Afalon + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	62	71
Afalon + composé No. 1	98	95
Afalon + composé No. 2	92	93
Afalon + composé No. 9	82	91
Afalon + composé No. 10	70	87
Afalon + composé No. 11	80	85
Témoin (desherbage mécanique)	100	100

Les données du tableau 3 montrent clairement que l'effet de suppression de la phytotoxicité des antidotes de formule (I) devient encore plus prononcé lorsqu'on les applique comme agents de désinfection des semences. Le poids à l'état vivant des tournesols de 4 semaines moissonnés dans les parcelles traitées est pratiquement le même que celui que l'on observe sur les parcelles témoins désherbées mécaniquement.

Exemple 11

On effectue les expériences sur des parcelles de 10 m<sup>2</sup> à quatre reprises, en utilisant comme plantes expérimentales des semences de maïs du type "Beke 270".

On pulvérise sur les parcelles avant l'ensemencement un mélange, réalisé dans une cuve, de solution de pulvérisation correspondant à une dose de 13 litres/ha d'Eptam 6 E (herbicide liquide) et de 0,5 à 1,0 ou 2,0 kg/ha de l'antidote.

On moissonne et on pèse les plantes âgées de 4 semaines. On évalue les résultats en comparant le poids à l'état vivant des plantes moissonnées dans les parcelles traitées à celui des plantes moissonnées dans les parcelles témoins désherbées mécaniquement. Les résultats sont résumés au Tableau 4;

Tableau 4

Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de		
	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
Eptam	48	48	48
Eptam + anhydride 1,8-naphtalique	60	64	70
Eptam + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	69	84	92
Eptam + composé No. 1	80	97	95
Eptam + composé No. 2	78	85	88
Eptam + composé No. 3	80	82	82
Eptam + composé No. 4	87	85	87
Eptam + composé No. 7	87	89	91
Eptam + composé No.	91	95	95
Témoin (désherbage mécanique)	100	100	100

5 Les données du tableau 4 indiquent que les composés de formule générale (I) exercent un effet bien plus favorable que les antidotes connus, c'est-à-dire l'anhydride 1,8-naphtalique et le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide.

Exemple 12

10 On examine également la suppression des effets secondaires nocifs de l'Eptam dans des expériences de désinfection des semences. Dans ces expériences on applique 0,25 kg, 0,50 kg et 1,00 kg de l'antidote pour désinfecter 100 kg de semences de maïs. Les semences sont semées dans des parcelles pré-traitées avec 13 litres/ha d'Eptam 6 E.

15 Les expériences sont réalisées sur des parcelles de 10 m<sup>2</sup> à 4 reprises. Les résultats sont évalués comme il est dit dans les exemples précédents, en considérant les poids à l'état vivant des plantes âgées de 4 semaines. Les résultats sont résumés au Tableau 5.

Tableau 5

Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de 0,25 kg/q      0,50 kg/q      1,00 kg/q		
	48	48	48
Eptam			
Eptam + anhydride 1,8-naphtalique	68	70	78
Eptam + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	65	75	80
Eptam + composé No. 1	90	92	90
Eptam + composé No. 2	85	87	80
Eptam + composé No. 3	78	80	80
Eptam + composé nO. 4	70	70	70
Témoin (desherbage mécanique)	100	100	100

Les données du tableau 5 indiquent que l'on peut réduire pratiquement à zéro les effets secondaires nocifs de l'Eptam en désinfectant les semences avec les antidotes de formule générale (I).

5     Exemple 13

On procède aux expériences sur du soja, en utilisant le Sencor comme herbicide. On examine l'effet de suppression de la phytotoxicité des antidotes de formule générale (I) par comparaison avec l'effet de  
10    deux antidotes connus, à savoir l'anhydride 1,8-naphtalique et le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide.

On effectue les expériences sur des parcelles de 10 m<sup>2</sup> à quatre reprises. On applique au sol après ensemencement une suspension correspondante  
15    à une dose de 1,5 kg/ha de Sencor et 1,0 kg/ha ou 2,0 kg/ha de l'antidote. Les résultats sont évalués comme il est dit dans les exemples précédents, en considérant les poids à l'état vivant des plantes âgées de 4 semaines.

20           Les résultats sont énumérés au Tableau 6;

Tableau 6

Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de	
	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
Sencor	17	17
Sencor + anhydride 1,8-naphtalique	41	52
Sencor + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	21	56
Sencor + composé No. 1	70	75
Sencor + composé No. 2	68	70
Sencor + composé No. 6	49	56
Sencor + composé No. 13	55	60
Sencor + composé No. 14	58	65
Témoin (désherbage mécanique)	100	100



Les données du tableau 6 indiquent que les compositions selon l'invention exercent des effets secondaires beaucoup moins nocifs sur le soja que le Sencor seul ou combiné aux deux antidotes connus.

5     Exemple 14

10     Dans cette expérience on compare l'effet protecteur des composés de formule (I) à celui de l'anhydride 1,8-naphtalique et du N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide, appliqués chacun comme agents de désinfection des semences. On applique 0,25 kg de l'antidote pour désinfecter 100 kg de semences de soja. On sème les semences dans les parcelles, sur lesquelles on pulvérise 1,5 kg/ha de Sencor après l'ensemencement.

15     On évalue les résultats de l'expérience comme il est dit dans les exemples précédents, en considérant les poids à l'état vivant des plantes âgées de 4 semaines. Les résultats sont énumérés au Tableau 7.

Tableau 7

Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de 0,25 kg/q 0,5 kg/q	
Sencor	17	17
Sencor + anhydride 1,8-naphtalique	26	28
Sencor + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	70	82
Sencor + composé No. 9	60	65
Sencor + composé No. 10	48	62
Sencor + composé No. 16	70	85
Sencor + composé No. 18	72	90
Témoin (Désherbage mécanique)	100	100

Les données du tableau 7 montrent clairement que l'on peut encore mieux supprimer les effets secondaires nocifs du Sencor lorsque les antidotes sont appliqués comme agents de désinfection des semences. Avec les  
5 antidotes n° 16 et 18 on peut réduire pratiquement à zéro les effets secondaires nocifs du Sencor.

Exemple 15

On procède aux expériences sur des semences de carottes, en utilisant les antidotes comme agents de  
10 désinfection des semences pour supprimer les effets secondaires phytotoxiques du Venzar. Dans les essais comparatifs on applique le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide, antidote connu.

On applique 0,25 kg et 0,50 kg de l'antidote  
15 pour désinfecter 100 kg des semences. On traite les parcelles avec du Venzar (composition contenant 80% d'agent actif) après l'ensemencement.

On effectue les expériences sur des parcelles de 10 m<sup>2</sup> à quatre reprises. On évalue les résultats en considérant les poids des plantes âgées de  
20 4 semaines à l'état vivant. Les résultats sont résumés au Tableau 8.

Tableau 8

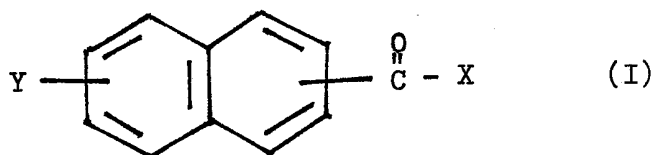
Substances appliquées	Poids à l'état vivant, % avec application de l'antidote à une dose de	
	0,25 kg/q	0,50 kg/q
Venzar	38	38
Venzar + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	50	60
Venzar + composé No. 1	85	90
Venzar + composé No. 2	80	85
Venzar + composé No. 5	75	87
Témoin (Désherbage mécanique)	100	100

Les données du tableau 8 indiquent clairement que l'on peut réduire pratiquement à zéro les effets secondaires nocifs en appliquant les antidotes de formule (I) comme agents de désinfection des semences.

- 5 Les résultats des expériences décrites dans les exemples 9 à 15 et résumés dans les Tableaux 2 à 8 prouvent sans ambiguïté que les antidotes de formule générale (I) suppriment les effets secondaires nocifs des herbicides connus dans une large mesure; dans
- 10 certains cas ces effets secondaires nocifs peuvent être réduits à zéro.

REVENDECATIONS

- 1) Composition contenant un antidote pour combattre les mauvaises herbes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent actif comme herbicide choisi parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les urées substituées, les triazines substituées, les chloroacétanilides et les composés du type de l'uracile et de 1 à 50% en poids, calculé par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, d'au moins un antidote de formule générale (I)



- où  
X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, un di-(C<sub>1-5</sub>alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> ou un alcoxy-alcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, et  
Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>,  
en une quantité totale de 10 à 90% en poids, avec de 90 à 10% en poids d'un ou plusieurs adjuvants de formulation plus classiques.
- 2) Composition telle que revendiquée dans la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent actif comme herbicide du type de thiolcarbamate au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par le S-éthyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate, le S-éthyl-N,N-di-isobutyl-thiolcarbamate, le S-propyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate, le S-(2,2,2-trichloroallyl)-N,N-dipropyl-thiolcarbamate et le S-éthyl-N-cyclohexyléthyl-thiolcarbamate.
- 3) Composition telle que revendiquée dans la

revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent actif comme herbicide du type de l'urée au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par la N-phényl-N',N'-diméthylurée, la N-(4-chlorophényl)-N',N'-diméthylurée, la N-(3,4-dichlorophényl)-N',N'-diméthylurée, la N-(3-chloro-4-méthylphényl)-N',N'-diméthylurée, la N-(4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée, la N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée et la N-(3-chloro-4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée.

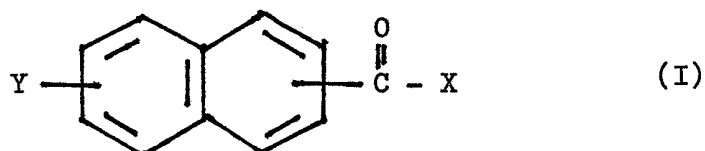
4) Composition telle que revendiquée dans la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent actif comme herbicide du type de la triazine au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par la 2-chloro-4,6-bis-(éthylamino)-1,3,5-triazine, la 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, la 2-chloro-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazine, la 2-chloro-4-éthylamino-6-(tert.-butylamino)-1,3,5-triazine, le 2-(2-chloro-4-éthylamino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-2-méthyl-propionitrile, la 2-méthyl-mercapto-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazine, la 2-méthyl-mercapto-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, la 2-méthylmercapto-4-éthylamino-6-(tert.-butylamino)-1,3,5-triazine et la 4-amino-5-(tert.-butyl)-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5-one.

5) Composition telle que revendiquée dans la revendication, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent actif comme herbicide du type du chloracétanilide au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par le N-isopropyl-2-chloroacétanilide, le 2',6'-diéthyl-N-méthoxyméthyl-2-chloroacétanilide, le 2'-éthyl-6'-méthyl-N-méthoxyméthyl-2-chloroacétanilide ou le N-chloroacétyl-N-butoxy-méthylène-2', 6'-diéthylaniline.

6) Composition telle que revendiquée dans la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient com-

me agent actif comme herbicide du type de l'uracile au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par le 3-(sec.-butyl)-5-bromo-6-méthyluracile, le 3-cyclohexyl-5,6-triméthylèneuracile et le 3-(tert.-butyl)-5-chloro-6-méthyluracile.

7) Procédé de lutte contre les herbes, caractérisé en ce qu'on applique sur le sol une quantité active comme herbicide d'au moins un agent actif comme herbicide choisi parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les urées substituées, les triazines substituées, les chloroacétanilides et les composés du type de l'uracile, ainsi qu'une quantité efficace de 1 à 50% en poids, calculée par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, d'au moins un composé de formule générale



où

X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en  $C_1$  à  $C_5$ , un di- $(C_{1-5}$ -alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en  $C_1$  à  $C_5$  ou un groupe alcoxyalcoylamino en  $C_1$  à  $C_5$ , et

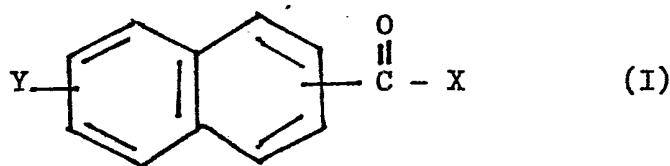
Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en  $C_1$  à  $C_5$ ,

soit séparément soit simultanément, avant ou après l'ensemencement de la plante cultivée.

8) Procédé tel que revendiqué dans la revendication 7, caractérisé en ce qu'on applique à la fois l'agent actif comme herbicide et l'antidote de formule générale (I) comme compositions pré-formulées.



- 9) Procédé de lutte contre les mauvaises herbes, caractérisé en ce que l'on traite les semences de la plante cultivée avant l'ensemencement avec une quantité efficace de 1 à 50% en poids, calculé par rapport au poids de l'agent actif comme herbicide, d'au moins un composé de formule générale (I)



- 15 où  
 X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, un di-(5<sub>1-5</sub>alcoyl)amino, un hydroxyalcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> ou un groupe alcoxyalcoylamino en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, et
- 20 Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>,  
 et en ce que l'on traite le sol avec une quantité active comme herbicide d'au moins un agent actif comme herbicide choisi parmi le groupe constitué par les thiol-
- 25 carbamates, les urées substituées, les triazines substituées, les chloracétanilides et les composés du type de l'uracile soit avant, soit après l'ensemencement.
- 10) Procédé tel que revendiqué dans la revendication 9, caractérisé en ce qu'on applique à la fois l'agent
- 30 actif comme herbicide et l'antidote de formule générale (I) sous forme de compositions pré-formulées.