

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 487 639

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. 3). 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.

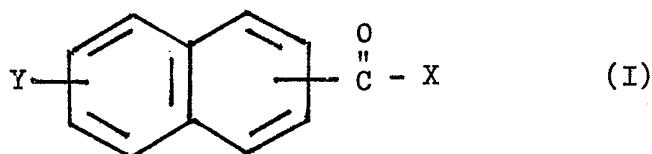
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(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

20



où

25 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 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 secondaires phytotoxiques dépend surtout de la dose d'a-

35

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 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).

Selon le brevet hongrois n° 165 763 on peut supprimer les effets secondaires nocifs des thiolcarbamates 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 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 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 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 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.

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 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 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 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 naphtalènecarboxylique de formule générale (I). Ce tableau contient 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

| Composé 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 ₂ | -H | Amide d'acide 1-naphtalène carbo- xylique | Pf. 201 | J. Am. Chem. Soc. 76, 3039 (1954) |
| 4 | -NH ₂ | -H | Amide d'acide 2-naphtalène carbo- xylique | Pf. 192-193 | Zh. Obsch. Khim. 26, 2537 (1956) |
| 5 | -NH(n-C ₃ H ₇) | -H | n-propylamide d'acide 1-naphtalène- carboxylique | Pf. 131-133 | J. Pharm. Soc. Jap. 73, 725 (1953) |
| 6 | -N(C ₂ H ₅) ₂ | -H | Diéthylamide d'acide 1-naphtalène- carboxylique | Peb. 143-148/ 0,3 mmHG | J. Org. Chem. 25, 626 (1960) |
| 7 | -NH(CH ₂ CH ₂ OH) | -H | (2-hydroxyéthyl)-amide d'acide 1-naphtalène carboxylique | Pf. 104 | Exemple 3 |
| 8 | -NH(CH ₂ CH ₂ OH) | -H | (2-hydroxyéthyl)-amide d'acide 2-naphtalène carboxylique | Pf. 132-134 | Exemple 4 |
| 9 | -OH | -CH ₃ | Acide 7-méthyl-2-naphtalène- carboxylique | Pf. 207-209 | Austr. J. Chem. 18/9, 1351 (1965) |
| 10 | -OH | -CH ₃ | Acide 8-méthyl-2-naphtalène- carboxylique | Pf. 201-202 | Austr. J. Chem. 18/9, 1351 (1965) |

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

où

X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C₁ à C₅, un di(C₁₋₅alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en C₁ à C₅ ou un groupe alcoxyalcoylamino en C₁ à C₅, et

15 Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C₁ à C₅, 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-mercaptopropanoate-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazine, 2-méthyl-mercaptopropanoate-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'-diéthylaniline.

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.

5 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 pulvéru-10 lentes, les granulés, etc.

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

15 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 20 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. 25 Dans un procédé préféré on applique à la fois l'agent actif comme herbicide et l'antidote comme compositions préformulées.

30 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 35 parmi le groupe constitué par les thiolcarbamates, les

urées substituée , les triazines substituées, les chlo-
roacétanilides 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 com-
5 me herbicide et l'antidote sous forme de compositions
pré-formulées.

10 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'an-
tidote avec un agent actif comme herbicide.

15 Selon le procédé de l'invention, l'agent ac-
tif 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 classi-
que; en ce qui concerne l'effet protecteur exercé par
l'antidote, cependant, les agents actifs comme herbici-
des peuvent également être appliqués à des doses supé-
rieures aux doses classiques sans aucun risque d'endom-
20 mager la plante cultivée. La dose réelle de l'agent ac-
tif comme herbicide est déterminée par de nombreux fac-
teurs, 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
25 le sol, etc, mais elle varie cependant d'une façon gé-
nérale entre 1 kg/ha et 15 kg/ha.

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

Exemple 1

30 Amide d'acide 1-naphtalènecarboxylique

35 On introduit du gaz ammoniac dans une solution
agitée et refroidie de 95,3 g (0,5 mole) de chlorure de
l'acide 1-naphtalènecarboxylique dans 2 000 ml de dié-
thyléther 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-naphtalènecarboxylique; 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-naphtalènecarboxylique

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-naphtalène-carboxylique dans 2000 ml de diéthyléther. On prélève par filtration la substance séparée, on la lave à l'eau et on sèche. On obtient 70 g d'amide de l'acide 2-naphthalènecarboxylique; Pf.: 192-193°C.

15 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-naphtalènecarboxylique

25 On verse goutte à goutte 13,2 g (0,22 mole) d'aminoéthanol entre 0 et 5°C dans une solution constamment agitée et refroidie de 19,0 g (0,1 mole) de chlorure de l'acide 1-naphtalènecarboxylique 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 et on sèche. On obtient 14,5 g (67,6%) de N-(2-hydroxyéthyl)-amide de l'acide 1-naphtalènecarboxylique; Pf: 104°C.

30 Analyse :

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

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

On verse goutte à goutte 13,2 g (0,22 mole) 5 d'aminoéthanol entre 0 et 5°C dans une solution constamment agitée et refroidie de 19,0 g (0,1 mole) de chlourure de l'acide 2-naphtalènecarboxylique dans 450 ml de diéthyléther. On agite le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 3 h. On prélève par filtration 10 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-naphtalènecarboxylique blanc, cristallin; 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 contenant de l'acide 1-naphtalènecarboxylique (composé n° 1)

20 On mélange 70 g d'acide 1-naphtalènecarboxylique 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 25 le mélange dans un moulin à jet d'air. La flottabilité de la poussière de pulvérisation obtenue est de 95%.

Exemple 6Composition en forme de poussière de pulvérisation contenant de l'acide 7-méthyl-2-naphtalènecarboxylique (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 35 le mélange dans un moulin à jet d'air. La flottabilité 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-naphtalènecarboxylique (composé n° 5)

5 On mélange 70 g de n-propyl-amide de l'acide 1-naphtalènecarboxylique 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-naphtalènecarboxylique (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-naphtalènecarboxylique, 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%.

25 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).

Les herbicides utilisés dans les expériences sont les suivants :

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

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

ciété Stauffer Chemical Co., Etats-Unis;

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

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

Venzar : herbicide contenant du 3-cyclohexyl-5,6-tri-
10 méthylène-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'ef-
15 fet secondaire phytotoxique de l'Afalon, puis on exami-
ne 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, anti-
dote connu, comme agent de suppression de la phytotoxi-
20 cité.

Les expériences sont effectuées sur des par-
celles de 10 m² à quatre reprises. On applique l'Afa-
lon sous la forme d'une poudre mouillable avec une te-
neur de 50% en agent actif à une dose de 5 kg/ha. On
applique les antidotes à différentes doses; on pulvé-
25 rise les suspensions aqueuses contenant l'antidote
sur le sol simultanément avec la pulvérisation de l'A-
falon.

On désherbe mécaniquement les parcelles ser-
30 vant 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 moisson-
nées dans les parcelles traitées à celui des plantes
moissonnées dans les parcelles témoins.

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 N°. 1 | 89 | 87 | 85 |
| Afalon + composé N°. 2 | 93 | 90 | 87 |
| Afalon + composé N°. 5 | 80 | 70 | 70 |
| Afalon + composé N°. 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 5 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 10 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 15 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 20 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 |
|--|--|
| Afalon | 41 |
| Afalon + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide | 62 |
| Afalon + composé No. 1 | 98 |
| Afalon + composé No. 2 | 92 |
| Afalon + composé No. 9 | 82 |
| Afalon + composé No. 10 | 70 |
| Afalon + composé No. 11 | 80 |
| Témoin (déserbrage mécanique) | 100 |

Les données du tableau 3 montrent clairement que l'effet de suppression de la phytotoxicité des antido-tes de formule (I) devient encore plus prononcé lors-
qu'on les applique comme agents de désinfection des 5 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
10 On effectue les expériences sur des parcelles de 10 m^2 à quatre reprises, en utilisant comme plantes expérimentales des semences de maïs du type "Beke 270".

15 On pulvérise sur les parcelles avant l'ensem-
mencement un mélange, réalisé dans une cuve, de solu-
tion de pulvérisation correspondant à une dose de 13 li-
tres/ha d'Eptam 6 E (herbicide liquide) et de 0,5 à 1,0 ou 2,0 kg/ha de l'antidote.

20 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 m² 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 | 1,00 kg/q |
| Eptam | 48 | 48 | 48 |
| Eptam + anhydride 1,8-naphthalique | 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 (désherbage 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^2 à quatre reprises. On applique au sol après ensemencement une suspension correspondante 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-naphthalique | 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

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.

10 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 15 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 |
| Sencor + anhydride 1,8-naphthalique | 26 |
| Sencor + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide | 70 |
| Sencor + composé No. 9 | 60 |
| Sencor + composé No. 10 | 48 |
| Sencor + composé No. 16 | 70 |
| Sencor + composé No. 18 | 72 |
| Témoin (Désherbage mécanique) | 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 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. 10

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^2 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

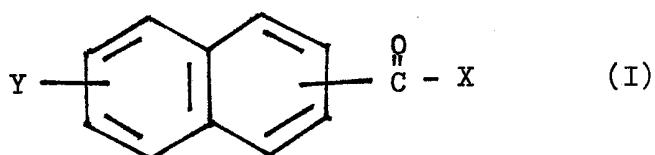
| Substances appliquées | Poids à l'état vivant, % | |
|--|---|-----------|
| | avec application de l'antidote à une dose de 0,25 kg/q | 0,50 kg/q |
| Venzar | 38 | 38 |
| Venzar + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide | 50 | 60 |
| Venzar + composé No. 1 | 85 | 90 |
| Venzar + composé No. 2 | 80 | 85 |
| 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.

REVENDICATIONS

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)



15 où

X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C₁ à C₅, un di-(C₁-C₅alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en C₁ à C₅ ou un alcoxy-alcoylamino en C₁ à C₅, et

20 Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C₁ à C₅,

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.

25 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.

30 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.

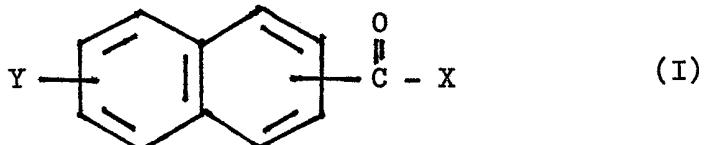
4) Composition telle que revendiquée dans la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent actif comme herbicide du type de la triazine au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par la 2-chloro-4,6-bis-(éthylamino)-1,3,5-triazine, la 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine,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



20

où

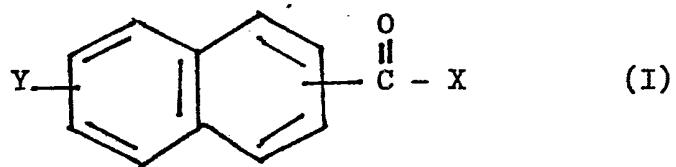
X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C₁ à C₅, un di-(C₁-C₅-alcoyl)-amino, un hydroxyalcoylamino en C₁ à C₅ ou un groupe alcoxyalcoylamino en C₁ à C₅, et

25 Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C₁ à C₅, soit séparément soit simultanément, avant ou après l'ensemencement de la plante cultivée.

30 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)

10



15

où

X représente un hydroxy, un amino, un alcoylamino en C₁ à C₅, un di-(C₁-C₅ alcoyl)amino, un hydroxyalcoylamino en C₁ à C₅ ou un groupe alcoxyalcoylamino en C₁ à C₅, et

20

Y représente un hydrogène, un halogène, un groupe nitro ou un groupe alcoyle en C₁ à C₅,

25

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-carbamates, les urées substituées, les triazines substituées, les chloracétanilides et les composés du type de l'uracile soit avant, soit après l'ensemencement.

30

10) Procédé tel que revendiqué dans la revendication 9, caractérisé en ce qu'on applique à la fois l'agent actif comme herbicide et l'antidote de formule générale (I) sous forme de compositions pré-formulées.