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 : **A01N 25/04, 25/34, 53/00 // (A01N 25/34, 25:04) (A01N 53/00, 25:34, 25:04)** — **A1**

(11) Numéro de publication internationale: **WO 95/28082**

(43) Date de publication internationale: 26 octobre 1995 (26.10.95)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00471

(22) Date de dépôt international: 12 avril 1995 (12.04.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/04440 14 avril 1994 (14.04.94) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: HOECHST SCHERING AGREVO S.A. [FR/FR]; 163, avenue Gambetta, F-75020 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: MEINARD, Colette [FR/FR]; 98, avenue Saint-Julien, Le Parc Montaigne, F-13012 Marseille (FR). SUGLIA, Jean-Claude [FR/FR]; Route de Peypin, F-13112 Marseille (FR).

(74) Mandataire: TONNELLIER, Marie-José; ROUSSEL UCLAF, 111, route de Noisy, F-93235 Romainville Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AU, BR, BY, CA, CN, HU, JP, KR, KZ, MX, PL, RO, RU, UA, US, UZ, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: NOVEL PESTICIDE COMPOSITIONS AND METHOD OF PREPARATION

(54) Titre: NOUVELLES FORMULATIONS PESTICIDES ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

(57) Abstract

Pesticide compositions in the form of pastes containing 1-80 % of active substances, 0-50 % of effervescent agents and 0.30-2 % of micropore producing agents. The compositions of the invention are for use in agriculture, in the treatment of animals and public and domestic sanitation.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet les formulations pesticides se présentant sous forme de pâtes renfermant: entre 1 % et 80 % de matière active, entre 0 et 50 % d'agents effervescents, entre 0,30 et 2 % d'agents générateurs de micropores. Les formulations de l'invention trouvent leur utilisation en agriculture, dans le traitement des animaux ainsi qu'en hygiène publique et domestique.

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

Nouvelles formulations pesticides et leur procédé de préparation.

La présente invention concerne de nouvelles formulations pesticides et leur procédé de préparation.

L'invention a pour objet les formulations pesticides se présentant sous forme de pâtes renfermant :

- entre 1 % et 80 % de matière active et de préférence entre 1 et 20 % de matière active pure ou en solution dans un solvant,
- entre 0 et 50 % d'agents effervescents,
- entre 0,30 et 2 % d'agents générateurs de micropores.

Les formulations de l'invention se présentent sous la forme d'une pâte épaisse ayant la propriété d'être effervescente et de posséder une structure microporeuse ce qui lui confère une très bonne dispersion dans l'eau.

Cette pâte peut se présenter à l'intérieur d'un sachet plastique soluble à l'eau, en granulés extrudés ou en plaquettes. Les deux dernières présentations nécessitant une opération de séchage.

Cette pâte est une composition qui possède un coefficient de viscoélasticité très faible, ce n'est pas une solution colloïdale comme un gel, mais résulte d'une absorption par un solide, d'un liquide jusqu'à saturation, la granulométrie des particules solides étant comprise entre 5 et 40 μ.

La matière active est en solution dans un solvant peu volatil et les émulsifiants contenus dans ce solvant permettent à la préparation de libérer le principe actif sous forme d'une émulsion après sa dilution dans l'eau.

Les formulations de l'invention possèdent une structure microporeuse facilitant leur dispersion dans l'eau au moment de leur utilisation. Cette structure est obtenue en provoquant un dégagement gazeux au sein de la pâte au moment de sa préparation. Le gaz est libéré par la réaction du générateur de micropores et de l'agent effervescent.

Un des avantages de l'invention est de présenter des formulations telles que des suspensions concentrées ou des concentrés émulsifiables habituellement liquides, sous la

forme d'un solide ou d'une pâte.

Un autre avantage est d'éviter ainsi tout risque d'écoulement accidentel au cours du stockage, du transport ou de la manipulation du produit.

Un autre avantage est d'éviter les pertes de produits sur les parois des emballages au moment de l'utilisation.

Un autre avantage est, dans le cas où la pâte est contenue dans un sachet soluble dans l'eau de fournir un produit dont l'emballage restant après usage ne contient aucune trace de principe actif et dont la perte en cas d'ouverture ou de déchirure accidentelle est nulle contrairement à un liquide ou à un gel.

La matière active est un pesticide liquide ou solide, soluble ou insoluble dans l'eau.

Il peut s'agir d'un insecticide, d'un acaricide, d'un fongicide ou d'un régulateur de croissance.

Comme agent effervescent, on peut utiliser un mélange d'acide citrique et d'un carbonate ou hydrogénocarbonate alcalin ou alcalinoterreux, par exemple un carbonate de sodium ou de potassium ou un carbonate de calcium ou un hydrogénocarbonate de sodium ; on peut utiliser d'autres acides que l'acide citrique, par exemple l'acide ascorbique ou l'acide adipique.

Comme agent générateur de micropores, on peut utiliser un glycol qui réagit lentement avec l'agent effervescent et provoque un dégagement de gaz carbonique au sein de la pâte, il s'agit de préférence du monopropylène glycol.

L'invention a plus particulièrement pour objet les formulations pesticides renfermant de 0 à 20 % d'agents effervescents, ou encore les formulations renfermant de 30 à 50 % d'agents effervescents.

L'invention a notamment pour objet les formulations renfermant en outre de 3 à 10 % d'agents mouillants ou encore les formulations renfermant en outre de 20 à 40 % d'agents mouillants.

L'agent mouillant peut être un sel sodique d'acide aliphatique ou un lignosulfonate.

L'invention a notamment pour objet les formulations ren-

fermant entre 5 et 40 % de charge minérale ou de charge organique pouvant éventuellement être substituée au mouillant.

Les charges minérales doivent posséder un pouvoir absorbant suffisant pour retenir sans désorption les constituants liquides de la formulation ; il s'agit de préférence de silices, par exemple de silice de type aérosil ou zéosil ou bien d'argiles comme l'argirec, le vercoryl, ou encore de silicates alumineux, potassiques ou sodiques anhydres ou enfin du borate de sodium.

Les charges organiques peuvent être par exemple choisies parmi les celluloses, les dérivés d'amidons ou de maïs, l'urée, le lactose et les sucres, la polyvinylpyrolidone.

L'invention a plus particulièrement pour objet les formulations pesticides renfermant en outre entre

- 0,1 et 0,5 % de produit anti-mousse,
- 0,01 et 70 % de solvant organique,
- 0,4 et 2 % de tensioactif,
- 0,01 et 0,05 % de stabilisant.

Le solvant utilisé est très important pour la réussite de l'invention, il doit être un bon solvant de la matière active, il peut s'agir par exemple d'un solvant aromatique, comme le Solvesso 200® ou d'un solvant isoparaffinique tel que l'Isopar V®.

Il peut s'agir également de solvants cétoniques telles que l'isophorone, l'acétophénone ou la cyclohexanone associés à différents co-solvants tels que l'acétate de n-butyle, l'arcosolv PMA (acétate de méthoxy propanol), le butylbenzoate ou encore le diéthylphtalate.

Le produit anti-mousse peut être par exemple le Rhodorsil®. Les tensioactifs et les stabilisants peuvent être par exemple ceux utilisés dans la partie expérimentale ou encore ceux connus pour leur être équivalents.

L'invention a tout spécialement pour objet les formulations caractérisées en ce que l'agent effervescent est un mélange d'acide citrique et de carbonate de sodium, les formulations caractérisées en ce que l'agent générateur de micropores est un glycol.

Parmi les formulations préférées de l'invention, on peut citer tout spécialement les formulations caractérisées en ce que la matière active est un pesticide fongicide, herbicide, insecticide et plus particulièrement pour les insecticides un pyréthrinoïde choisi dans le groupe des produits suivants : la deltaméthrine, la cyperméthrine, l'alphaméthrine, la tralométhrine, la cyalothrine, le fenvalérate, la cyfluthrine, le flucythrénate, le fluvalinate, la fenpropathrine, la téfluthrine, la bifenthrine, l'acrinathrine, la bétacyfluthrine, le taufluvalinate, la lambdacyalothrine et l'esfenvalérate.

L'invention a tout particulièrement pour objet les formulations dans lesquelles le pyréthrinoïde est la deltaméthrine, par exemple celles renfermant de 1 à 15 % de deltaméthrine.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation caractérisé en ce que l'on prépare un concentré émulsifiable renfermant le principe actif, le verse sur le mélange des charges solides et malaxe le tout pour obtenir une pâte homogène.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, la matière active est préformulée sous forme de concentré émulsifiable ou encore sous forme de suspension concentrée dans l'huile.

Les formulations selon l'invention sont introduites dans des sachets solubles dans l'eau, qui sont ensuite sertis et conditionnés dans un suremballage assurant la protection des sachets.

L'invention a donc également pour objet les formulations telles que définies ci-dessus conditionnés dans un sachet soluble.

Ce sachet peut être notamment constitué d'un film en PVA hydrosoluble multicouche ou monocouche ou d'un film laminé double couche. On peut citer par exemple les films NEDI ®, EF 300 ou EP 300.

Afin d'éviter un gonflement éventuel pendant le stockage des sachets, on peut ajouter dans la composition de la pâte entre 2 et 10 % d'agent déshydratant tel que le sulfate de

sodium, le chlorure de calcium, l'anhydride maléique ou encore des solvants capteurs d'eau tels que la cyclohexanone ou l'acétophénone par exemple.

Les formulations ainsi obtenues ont une bonne stabilité et une bonne activité biologique.

Les pâtes de l'invention diluées dans l'eau en donnant une émulsion sont utilisées de préférence en agriculture, dans le traitement des cultures ou encore dans le traitement des animaux ou en hygiène publique et domestique. Les domaines d'utilisation sont ceux des matières premières utilisées.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Les formulations de l'invention sont préparées comme suit :

A - Préparation du concentré émulsifiable de base

Les différents ingrédients, tensioactifs, solvants, matières actives, stabilisants et autres sont mélangés sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution.

B - Préparation des charges solides

Les charges solides doivent avoir une granulométrie de moins de 15 μ. Si ce n'est pas le cas elles devront être micronisées. Elles sont ensuite mélangées dans un appareil de type Lödige.

C - Préparation de la pâte

Le concentré émulsifiable est versé sur le mélange des charges solides, le tout est ensuite malaxé dans un appareil jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.

D - Conditionnement de préférence

La pâte obtenue est placée dans un sachet hydrosoluble celui-ci est ensuite serti.

Préparation du concentré émulsifiable de base

On a préparé un concentré émulsifiable renfermant :

Deltaméthrine 100 %	14,50 %
B.H.T.	0,10 %
Phénylsulfonate de CA	5,03 %
Emulsogen EL 360	1,67 %
Solvesso 200	78,70 %

EXEMPLE 1 : on a préparé une pâte renfermant 5 % de deltaméthrine

Carbonate de sodium anhydre	22,5 %
Acide citrique anhydre	22,5 %
Mouillant IS poudre	20,0 %
Monopropylèneglycol	0,4 %
Antimousse 425	0,1 %
Concenté émulsifiable de deltaméthrine	34,5 %

EXEMPLE 2 : on a préparé une pâte répondant à la formulation

Carbonate de sodium anhydre	12,0 %
Acide citrique anhydre	12,0 %
Minex 10	32,5 %
Morwet D425	2,5 %
Mouillant IS poudre	6,0 %
Antimousse 425	0,1 %
Monopropylèneglycol	0,4 %
Concenté émulsifiable de deltaméthrine	34,5 %

Les pâtes des exemples 1 et 2 peuvent être conditionnées dans des sachets de PVA solubles à l'eau. Un emballage extérieur en aluminium revêtu de PVC peut assurer la protection de ces sachets.

EXEMPLE 3 : on a préparé des granulés à 5 % de deltaméthrine renfermant

Carbonate de sodium anhydre	10,0 %
Acide citrique anhydre	10,0 %
Lactose 1 H20	19,0 %
Mouillant IS poudre	26,0 %
Antimousse 425	0,1 %
Monopropylèneglycol	0,4 %
Concenté émulsifiable de deltaméthrine	34,5 %

EXEMPLE 4 : on a préparé des granulés de formule

Carbonate de sodium anhydre	12,0 %
Acide citrique anhydre	12,0 %
Minex 10	32,5 %
Morwet D425	2,5 %
Mouillant IS poudre	6,0 %
Antimousse 454	0,1 %
Monopropylèneglycol	0,4 %
Concenté émulsifiable de deltaméthrine	34,5 %

EXEMPLE 5 : on a préparé des plaquettes ou pastilles à 5 % de

deltaméthrine de formule

Carbonate de sodium anhydre	12,0 %
Acide citrique anhydre	12,0 %
Minex 10	32,5 %
Morwet D425	2,5 %
Mouillant IS poudre	4,5 %
Monopropylèneglycol	1,9 %
Antimousse 425	0,1 %
Concenté émulsifiable de deltaméthrine	34,5 %

En opérant comme indiqué ci-dessus, on a préparé les formulations suivantes :

Les préparations des exemples 6 à 11 sont conditionnées dans des sachets de PVA, film Nedi EF.210.

INGREDIENT	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9	Ex.10	Ex.11
DELTAMETHRINE	5,040	5,040	5,040	5,040	5,040	5,040
BHT	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
PHENYLSULFONATE CALCIUM	0,745	0,745	0,745	0,745	0,745	0,851
EMULSOGEN EL	1,738	1,738	1,738	1,738	1,738	1,631
ISOPHORONE	21,278	21,278		21,278	21,278	21,278
SOLVESSO 200	6,631					
ARCOSOLV PMA		6,631				
ANISOLE			27,909			
BUTYLBENZOATE				6,631		
ACETATE DE n-BUTYLE					6,631	
DIETHYLPHTALATE						6,631
CARBONATE SODIUM	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340
ACIDE CITRIQUE	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340
MOUILLANT IS	19,853	19,853	19,853	19,853	19,853	19,853

Les préparations des exemples 12 à 17 sont conditionnées dans des sachets de PVA, film Nedi EF AK.

INGREDIENT	Ex.12	Ex.13	Ex.14	Ex.15	Ex.16	Ex.17
DELTAMETHRINE	5,040	5,040	5,040	5,040	5,040	5,040
BHT	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
PHENYLSULFONATE CALCIUM	0,745	0,745	0,745	0,745	0,745	0,851
EMULSOGEN EL	1,738	1,738	1,738	1,738	1,738	1,631
ISOPHORONE	21,278	21,278		21,278	21,278	21,278
SOLVESSO 200	6,631					
ARCOSOLV PMA		6,631				
ANISOLE			27,909			
BUTYLBENZOATE				6,631		
ACETATE DE n-BUTYLE					6,631	
DIETHYLPHTALATE						6,631
CARBONATE SODIUM	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340
ACIDE CITRIQUE	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340	22,340
MOUILLANT IS	19,853	19,853	19,853	19,853	19,853	19,853

La préparation de l'exemple 18 est conditionnée dans des sachets de PVA, film Nedi EF.210.

La préparation de l'exemple 19 est conditionnée dans des sachets de PVA, film Nedi EF AK.

INGREDIENTS	Ex. 18 Composi.%	Ex. 19 Composi.%
DELTAMETHRINE 98,5%	5,04	5,04
BHT	0,10	0,10
DIETHYLPHTALATE	0,70	0,70
ACETOPHENONE	13,90	13,90
EMULSOGEN EL	1,90	1,90
SOLVESSO 200	13,76	13,76
CO_3Na_2	15,40	15,40
ACIDE CITRIQUE ANHYDRE	29,30	29,30
MOUILLANT IS	19,90	19,90

Préparation du concentré émulsifiable de base :

On a préparé un concentré émulsifiable renfermant :

INGREDIENT	Ex.20	Ex.21	Ex.22	Ex.23	Ex.24
DELTAMETHRINE 98,5%	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2
BHT	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PHENYLSULFONATE CALCIUM	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
EMULSOGEN EL	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
SOLVESSO 200	48,7	0	0	0	0
CYCLOHEXANONE	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
ARCOSOLV PMA		48,7	0	0	0
ANISOLE			0	0	0
BUTYLBENZOATE			48,7	0	0
ACETATE DE n-BUTYLE				48,7	0
DIETHYLPHTALATE					48,7

Etude de stabilité

On a étudié le comportement au stockage des formulations de l'invention.

Etude biologique

L'activité insecticide des formulations de l'invention a été étudiée sur Rhopalosiphum padi (femelles aptères au premier et second stade larvaire), la plante hôte étant le thé (stade 2 f. variété Florence-Aurore). Les formulations de l'invention sont aussi efficaces que la formulation commerciale Décis ® EC 25 g/l. Les formulations ont donc une excellente activité.

REVENDICATIONS

1.- Les formulations pesticides se présentant sous forme de pâtes renfermant :

- entre 1 % et 80 % de matière active pure ou en solution,
- entre 0 et 50 % d'agents effervescents,
- entre 0,30 et 2 % d'agents générateurs de micropores.

2.- Les formulations pesticides selon la revendication 1, renfermant de 0 à 20 % d'agents effervescents.

3.- Les formulations pesticides selon la revendication 1, renfermant de 30 à 50 % d'agents effervescents.

4.- Les formulations pesticides selon la revendication 1, renfermant en outre de 3 à 10 % d'agents mouillants.

5.- Les formulations pesticides selon la revendication 1, renfermant en outre de 20 à 40 % d'agents mouillants.

6.- Les formulations selon l'une des revendications 1 ou 6, renfermant entre 5 et 40 % de charge minérale.

7.- Les formulations pesticides selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles renferment en outre entre :

- 0,1 et 0,5 % de produit anti-mousse,
- 0,01 et 70 % de solvant organique,
- 0,4 et 2 % de tensioactif,
- 0,01 et 0,05 % de stabilisant.

8.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que l'agent effervescent est un mélange d'acide citrique et de carbonate de sodium.

9.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que l'agent générateur de micropores est un glycol.

10.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que la matière active est un pesticide.

11.- Les formulations selon la revendication 10, caractérisées en ce que la matière active est un pyréthrinoïde choisi dans le groupe des produits suivants : la deltaméthrine, la cyperméthrine, l'alphaméthrine, la tralométhrine, la cyalothrine, le fenvalérate, la cyfluthrine, le flucy-

thrénate, le fluvalinate, la fenpropathrine, la téfluthrine, la bifenthrine, l'acrinathrine, la bétacyfluthrine, le taufluvalinate, la lambdacyalothrine et l'esfenvalérate.

12.- Les formulations selon la revendication 11 dans lesquelles le pyréthrinoïde est la deltaméthrine.

13.- Les formulations selon la revendication 12 renfermant de 1 à 15% de deltaméthrine.

14.- Procédé de préparation des formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on prépare un concentré émulsifiable renfermant le principe actif, le verse sur le mélange des charges solides et malaxe le tout pour obtenir une pâte homogène.

15.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que la matière active est préformulée sous forme de concentré émulsifiable.

16.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que la matière active est préformulée sous forme de suspension concentrée dans l'huile.

17.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisées en ce qu'elles sont conditionnées dans un sachet soluble.

18.- Les formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce qu'elles renferment en outre 2 à 10% d'agent déshydratant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna' ' Application No
PCT/FR 95/00471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N25/04 A01N25/34 A01N53/00 //(A01N25/34,25:04), (A01N53/00,25:34,25:04)

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	DE,C,935 336 (H.BREMER ET AL.) 17 November 1955 see page 1, column 1, line 3 see page 2, column 1; example 1 ---	1,2,9, 10,16
X	DATABASE WPI Week 8713 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-091468 [13] & JP,A,62 042 902 (NIHON NOYAKU) , 24 February 1987 see abstract --- -/--	1,2,4-7, 9,10,14, 15

[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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 July 1995	18.07.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Lamers, W

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna' ! Application No
PCT/FR 95/00471

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,92 01378 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 6 February 1992 see page 1, line 3 - line 7 see page 10, paragraph 3 see page 14; example 1 see page 17; example 4 see page 18; example 5	1,2,4-7, 9-13,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4 no. 30 (C-2) [512] ,15 March 1980 & JP,A,55 004336 (KYORITSU SANITARII) 12 January 1980, see abstract	1-18
A	RESEARCH DISCLOSURE, no. 289, May 1988 HAVANT GB, pages 281-284, DISCLOSED ANONYMOUSLY '28928' see the whole document	1-18
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-149115 [18] & JP-A-05 085 901 (HOKKO CHEM IND) , 6 April 1993 see abstract	1-18
A	EP-A-0 544 602 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 2 June 1993 see the whole document	1-18
A	WO-A-92 17385 (D.L.MILES ET AL.) 15 October 1992 see the whole document	1-18
A	WO-A-82 02647 (THE WELLCOME) 19 August 1982 see the whole document	1-18
A	EP-A-0 391 851 (CIBA-GEIGY) 10 October 1990 see column 4, line 22 - line 32	1-18

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al A ation No
PCT/FR 00471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-C-935336		NONE		
WO-A-9201378	06-02-92	US-A-	5080226	14-01-92
		AP-A-	325	09-03-94
		AP-A-	358	03-09-94
		AP-A-	357	03-09-94
		AP-A-	356	03-09-94
		AU-A-	7611491	07-11-91
		AU-A-	8039591	23-01-92
		AU-A-	8039691	23-01-92
		AU-A-	8039791	23-01-92
		AU-A-	8039891	23-01-92
		AU-A-	8039991	23-01-92
		AU-B-	647154	17-03-94
		AU-A-	8097791	18-02-92
		AU-B-	647155	17-03-94
		AU-A-	8097891	18-02-92
		AU-B-	651981	11-08-94
		AU-A-	8105291	18-02-92
		AU-B-	647165	17-03-94
		AU-A-	8200091	18-02-92
		AU-B-	656325	02-02-95
		AU-A-	8220391	18-02-92
		BE-A-	1003800	16-06-92
		CA-A,C	2041313	03-11-91
		CA-A-	2066243	19-01-92
		CA-C-	2066424	20-09-94
		CH-A-	684468	30-09-94
		CN-A-	1058317	05-02-92
		CN-A-	1058318	05-02-92
		CN-A-	1058319	05-02-92
		CN-A-	1058191	29-01-92
		CN-A-	1058320	05-02-92
		CZ-A-	9102219	19-01-94
		DE-A-	4113786	07-11-91
		DE-A-	4143441	26-08-93
		WO-A-	9201374	06-02-92
		WO-A-	9201375	06-02-92
		WO-A-	9201376	06-02-92
		WO-A-	9201377	06-02-92

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/FR 95/00471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9201378		EP-A-	0493553	08-07-92
		EP-A-	0491915	01-07-92
		EP-A-	0493558	08-07-92
		EP-A-	0491916	01-07-92
		EP-A-	0493561	08-07-92
		ES-B-	2033572	01-03-94
		ES-A-	2065293	01-02-95
		FR-A-	2665889	21-02-92
		GB-A,B	2244258	27-11-91
		GR-B-	1001016	31-03-93
		HU-A-	64441	28-01-94
		HU-A-	64442	28-01-94
EP-A-0544602	02-06-93	FR-A-	2684968	18-06-93
		FR-A-	2686320	23-07-93
		AP-A-	367	21-10-94
		AU-B-	658237	06-04-95
		AU-A-	2848492	27-05-93
		CA-A-	2083468	22-05-93
		FI-A-	925295	22-05-93
		HU-A-	67590	28-04-95
		JP-A-	5194106	03-08-93
		NZ-A-	245218	24-02-95
		ZA-A-	9208992	24-05-93
WO-A-9217385	15-10-92	AP-A-	342	03-06-94
		AP-A-	346	28-07-94
		AP-A-	349	29-07-94
		AU-A-	1539992	02-11-92
		AU-A-	1755192	02-11-92
		AU-A-	1762292	02-11-92
		BR-A-	9205838	05-07-94
		BR-A-	9205843	26-07-94
		BR-A-	9205844	26-07-94
		CA-A-	2084306	05-10-92
		CN-A-	1066826	09-12-92
		CN-A-	1065575	28-10-92
		CN-A-	1068794	10-02-93
		CZ-A-	9302050	16-03-94
		CZ-A-	9302051	13-07-94

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9217385		WO-A-	9217381	15-10-92
		EP-A-	0577702	12-01-94
		EP-A-	0579741	26-01-94
		EP-A-	0577755	12-01-94
		EP-A-	0642985	15-03-95
		EP-A-	0642986	15-03-95
		EP-A-	0642987	15-03-95
		HU-A-	65187	02-05-94
		HU-A-	66817	30-01-95
		HU-A-	65286	02-05-94
		IL-A-	101477	07-10-94
		JP-T-	6506426	21-07-94
		JP-T-	6507163	11-08-94
		JP-T-	6506898	04-08-94
		NZ-A-	242181	26-07-94
		NZ-A-	242215	26-07-94
		NZ-A-	242216	27-06-94
		PT-A-	100334	29-04-94
		PT-A-	100335	29-04-94
		US-A-	5280835	25-01-94
		WO-A-	9217383	15-10-92
		US-A-	5346068	13-09-94
		US-A-	5427794	27-06-95
		US-A-	5323906	28-06-94
		US-A-	5351831	04-10-94
		US-A-	5429242	04-07-95
		US-A-	5139152	18-08-92
		US-A-	5222595	29-06-93
		US-A-	5253759	19-10-93
		US-A-	5224601	06-07-93
		ZA-A-	9202411	18-06-93
		CZ-A-	9302052	12-04-95
		AU-A-	1802392	24-12-92
		AU-A-	1809192	17-12-92
WO-A-8202647	19-08-82	EP-A-	0070852	09-02-83
EP-A-0391851	10-10-90	AT-T-	107469	15-07-94
		AU-B-	625467	09-07-92
		AU-A-	5304290	11-10-90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No
PCT/FR 95/00471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0391851		CA-A- 2013918	07-10-90
		DE-D- 59006174	28-07-94
		ES-T- 2055894	01-09-94
		IL-A- 94010	24-06-94
		JP-A- 2290801	30-11-90

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/00471

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A01N25/04 A01N25/34 A01N53/00 //(A01N25/34,25:04), (A01N53/00,25:34,25:04)

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	DE,C,935 336 (H.BREMER ET AL.) 17 Novembre 1955 voir page 1, colonne 1, ligne 3 voir page 2, colonne 1; exemple 1 ---	1,2,9, 10,16
X	DATABASE WPI Week 8713 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-091468 [13] & JP,A,62 042 902 (NIHON NOYAKU) , 24 Février 1987 voir abrégé --- -/--	1,2,4-7, 9,10,14, 15

[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'appartenant 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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 Juillet 1995	18.07.95

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	Lamers, W

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/00471

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO,A,92 01378 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 6 Février 1992 voir page 1, ligne 3 - ligne 7 voir page 10, alinéa 3 voir page 14; exemple 1 voir page 17; exemple 4 voir page 18; exemple 5	1,2,4-7, 9-13,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4 no. 30 (C-2) [512] ,15 Mars 1980 & JP,A,55 004336 (KYORITSU SANITARII) 12 Janvier 1980, voir abrégé	1-18
A	RESEARCH DISCLOSURE, no. 289, Mai 1988 HAVANT GB, pages 281-284, DISCLOSED ANONYMOUSLY '28928' voir le document en entier	1-18
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-149115 [18] & JP-A-05 085 901 (HOKKO CHEM IND) , 6 Avril 1993 voir abrégé	1-18
A	EP-A-0 544 602 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 2 Juin 1993 voir le document en entier	1-18
A	WO-A-92 17385 (D.L.MILES ET AL.) 15 Octobre 1992 voir le document en entier	1-18
A	WO-A-82 02647 (THE WELLCOME) 19 Août 1982 voir le document en entier	1-18
A	EP-A-0 391 851 (CIBA-GEIGY) 10 Octobre 1990 voir colonne 4, ligne 22 - ligne 32	1-18

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar ıternationale No
PCT/FR 95/00471

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE-C-935336		AUCUN		
WO-A-9201378	06-02-92	US-A-	5080226	14-01-92
		AP-A-	325	09-03-94
		AP-A-	358	03-09-94
		AP-A-	357	03-09-94
		AP-A-	356	03-09-94
		AU-A-	7611491	07-11-91
		AU-A-	8039591	23-01-92
		AU-A-	8039691	23-01-92
		AU-A-	8039791	23-01-92
		AU-A-	8039891	23-01-92
		AU-A-	8039991	23-01-92
		AU-B-	647154	17-03-94
		AU-A-	8097791	18-02-92
		AU-B-	647155	17-03-94
		AU-A-	8097891	18-02-92
		AU-B-	651981	11-08-94
		AU-A-	8105291	18-02-92
		AU-B-	647165	17-03-94
		AU-A-	8200091	18-02-92
		AU-B-	656325	02-02-95
		AU-A-	8220391	18-02-92
		BE-A-	1003800	16-06-92
		CA-A,C	2041313	03-11-91
		CA-A-	2066243	19-01-92
		CA-C-	2066424	20-09-94
		CH-A-	684468	30-09-94
		CN-A-	1058317	05-02-92
		CN-A-	1058318	05-02-92
		CN-A-	1058319	05-02-92
		CN-A-	1058191	29-01-92
		CN-A-	1058320	05-02-92
		CZ-A-	9102219	19-01-94
		DE-A-	4113786	07-11-91
		DE-A-	4143441	26-08-93
		WO-A-	9201374	06-02-92
		WO-A-	9201375	06-02-92
		WO-A-	9201376	06-02-92
		WO-A-	9201377	06-02-92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO-A-9201378		EP-A-	0493553	08-07-92
		EP-A-	0491915	01-07-92
		EP-A-	0493558	08-07-92
		EP-A-	0491916	01-07-92
		EP-A-	0493561	08-07-92
		ES-B-	2033572	01-03-94
		ES-A-	2065293	01-02-95
		FR-A-	2665889	21-02-92
		GB-A,B	2244258	27-11-91
		GR-B-	1001016	31-03-93
		HU-A-	64441	28-01-94
		HU-A-	64442	28-01-94
EP-A-0544602	02-06-93	FR-A-	2684968	18-06-93
		FR-A-	2686320	23-07-93
		AP-A-	367	21-10-94
		AU-B-	658237	06-04-95
		AU-A-	2848492	27-05-93
		CA-A-	2083468	22-05-93
		FI-A-	925295	22-05-93
		HU-A-	67590	28-04-95
		JP-A-	5194106	03-08-93
		NZ-A-	245218	24-02-95
		ZA-A-	9208992	24-05-93
WO-A-9217385	15-10-92	AP-A-	342	03-06-94
		AP-A-	346	28-07-94
		AP-A-	349	29-07-94
		AU-A-	1539992	02-11-92
		AU-A-	1755192	02-11-92
		AU-A-	1762292	02-11-92
		BR-A-	9205838	05-07-94
		BR-A-	9205843	26-07-94
		BR-A-	9205844	26-07-94
		CA-A-	2084306	05-10-92
		CN-A-	1066826	09-12-92
		CN-A-	1065575	28-10-92
		CN-A-	1068794	10-02-93
		CZ-A-	9302050	16-03-94
		CZ-A-	9302051	13-07-94

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO-A-9217385		WO-A-	9217381	15-10-92
		EP-A-	0577702	12-01-94
		EP-A-	0579741	26-01-94
		EP-A-	0577755	12-01-94
		EP-A-	0642985	15-03-95
		EP-A-	0642986	15-03-95
		EP-A-	0642987	15-03-95
		HU-A-	65187	02-05-94
		HU-A-	66817	30-01-95
		HU-A-	65286	02-05-94
		IL-A-	101477	07-10-94
		JP-T-	6506426	21-07-94
		JP-T-	6507163	11-08-94
		JP-T-	6506898	04-08-94
		NZ-A-	242181	26-07-94
		NZ-A-	242215	26-07-94
		NZ-A-	242216	27-06-94
		PT-A-	100334	29-04-94
		PT-A-	100335	29-04-94
		US-A-	5280835	25-01-94
		WO-A-	9217383	15-10-92
		US-A-	5346068	13-09-94
		US-A-	5427794	27-06-95
		US-A-	5323906	28-06-94
		US-A-	5351831	04-10-94
		US-A-	5429242	04-07-95
		US-A-	5139152	18-08-92
		US-A-	5222595	29-06-93
		US-A-	5253759	19-10-93
		US-A-	5224601	06-07-93
		ZA-A-	9202411	18-06-93
		CZ-A-	9302052	12-04-95
		AU-A-	1802392	24-12-92
		AU-A-	1809192	17-12-92
WO-A-8202647	19-08-82	EP-A-	0070852	09-02-83
EP-A-0391851	10-10-90	AT-T-	107469	15-07-94
		AU-B-	625467	09-07-92
		AU-A-	5304290	11-10-90

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0391851		CA-A- 2013918	07-10-90
		DE-D- 59006174	28-07-94
		ES-T- 2055894	01-09-94
		IL-A- 94010	24-06-94
		JP-A- 2290801	30-11-90