

Brevet N° **84116**
 du 28 avril 1982
 Titre délivré : - 2 MARS 1984

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 14-20, Rue Pierre (1)
Baizet, à 69009 LYON, France, représentée par Monsieur
Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce vingt-huit avril 1982 quatre-vingt-deux (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Dérivés d'acides phénoxybenzoïques, leur préparation et (4)
leur utilisation pour le désherbage des cultures". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de LYON le 26 mars 1982
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 28 avril 1982

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Guang-Huei LEE, 146, Harbinson Place - EAST WINDSOR, (5)
New-Jersey 07090, Etats-Unis d'Amérique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) à (7) aux Etats-Unis d'Amérique
 le 30 avril 1981 (No. 259 336) (8)

au nom de l'inventeur (9)
domicile
élit(éisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bld. Royal (10)

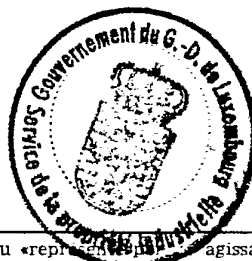
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)
 Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

28 avril 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représentation» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) date — (8) déposant originaire — (9) adresse — (10) 6, 12 ou 18 mois.

REVENTICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle/d'utilité /

En Aux ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 30 avril 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : RHONE-POULENC AGROCHIMIE

pour : "Dérivés d'acides phénoxybenzoïques, leur préparation et leur utilisation pour le désherbage des cultures".

L'invention se rapporte à des composés herbicides à groupe arylsulfonamide dérivés d'acides phénoxybenzoïques.

On connaît l'acide 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)-phénoxy] -2-nitrobenzoïque, également appelé acifluorfen, et ses sels, ainsi que leur activité herbicide.

Dans le présent exposé, les produits chimiques ont été désignés selon la nomenclature française ; toutefois les chiffres indiquant les positions de substituants ont été placés avant les substituants concernés selon la nomenclature anglosaxonne.

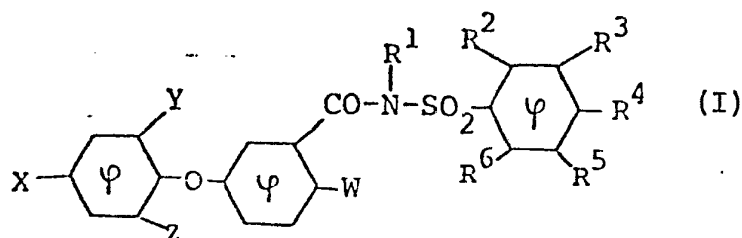
On a en particulier proposé d'appliquer ce composé sur des cultures de soja en traitement de postémergence pour contrôler des mauvaises herbes, spécialement des dicotylédones. Dans une telle application, les qualités requises pour un herbicide sont, à la dose considérée :

- la capacité de contrôler les mauvaises herbes majeures ou mauvaises herbes cibles,
- la sélectivité vis-à-vis du soja.

En essayant d'améliorer les propriétés herbicides de l'acide 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)-phénoxy] -2-nitrobenzoïque et ses sels, on a proposé de nombreux dérivés de ces composés notamment les esters d'alkyle, de cycloalkyle, de thioalkyle, de phényle ainsi que les amides mono ou dialkylés. De tels composés sont décrits par les brevets américains US 3652645, 3784635, 3873302, 3983168, 3907866, 3798276, 3928416, 4063929 et d'autres. Les brevets européens 3416 et 23392 décrivent des sulfonamides dérivés des acides phénoxybenzoïques.

Un but de l'invention est de fournir des produits présentant une meilleure combinaison de propriétés herbicides en ce qui concerne l'activité sur les mauvaises herbes et la sélectivité sur les cultures. Un autre but de l'invention est de fournir des produits ayant une meilleure sélectivité pour d'autres cultures notamment les céréales.

L'invention concerne donc des produits de formule :



dans laquelle :

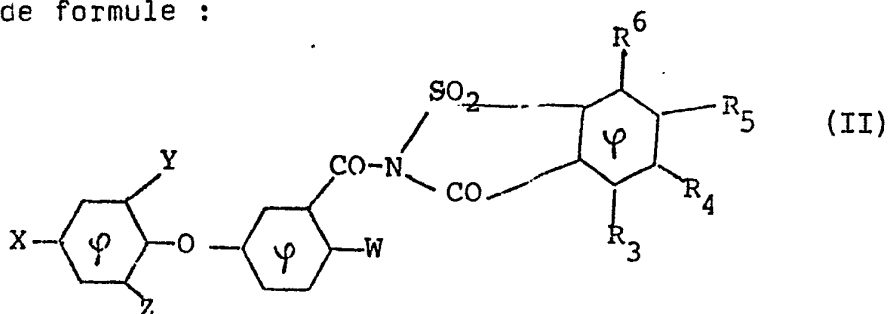
- W représente un atome d'halogène, ou un groupe nitro ou cyano ou l'atome d'hydrogène,
- X représente un atome d'halogène ou un radical alkyle halogéné,
- Y représente un atome d'halogène ou un groupe CF_3 , CN ou NO_2 ,
- Z représente un atome d'halogène ou d'hydrogène,
- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un atome de métal alcalin (notamment de sodium ou de potassium) ou un groupe ammonium.
- R^2 est un groupe COOR^7 , R^7 étant un radical alkyle, ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'hydrogène ou un cation métallique, ou d'ammonium, notamment de métal alcalin,
- R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ; ou un radical alkyle (notamment de 1 à 6 atomes de carbone) ; ou un groupe cyano ou nitro ou CF_3 ; ou $-\text{CO}-\text{OR}^7$ ou OR^8 ; ou un groupe alkyle substitué, notamment un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs atome de chlore ou par le groupe NO_2 , ou par un groupe alkoxyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe carboxylate d'alkyle, ce groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; ou, de préférence, un atome d'hydrogène ;
- R^8 est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

Comme composés préférés, une sous-famille est constituée par les composés de formule (I) dans lesquels : X est CF_3 , Y est Cl, Z est H, W est Cl ou de préférence NO_2 , R^2 est COOR^7 , R^6 est H.

A titre d'herbicides, on préfère aussi les composés dans lesquels R^7 est un groupe alkyle, les composés dans lesquels R^7 a une autre signification étant plutôt des produits intermédiaires pour la synthèse d'autres composés de l'invention, notamment ceux dans lesquels R^7 est un groupe alkyle.

L'invention concerne également un procédé de préparation des produits selon l'invention.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'on hydrolyse un produit de formule :



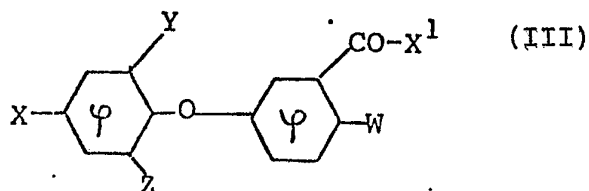
Cette hydrolyse s'effectue par tout moyen connu en soi et notamment par chauffage en milieu acide ou de préférence alcalin ; généralement on chauffe entre 40 et 140°C en présence d'eau et/ou d'un solvant organique inerte dans les conditions opératoires. De manière commode on opère dans l'eau en présence de soude ou de potasse à raison de 1 à 3 moles par mole de composé (II).

L'hydrolyse ci-dessus décrite donnant naissance à un sel, les composés selon l'invention homologues de type acide ou ester peuvent être obtenus de manière connue en soi par acidification ou estérification.

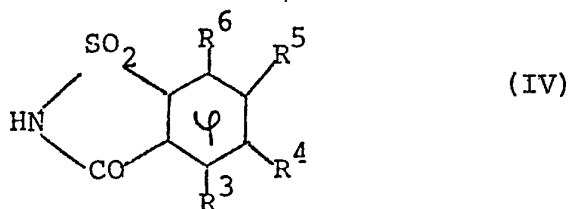
L'acidification peut se faire par simple mélange d'un acide avec le sel précédemment préparé, en présence ou en absence de solvant (l'eau par exemple). La quantité d'acide mis en oeuvre est au moins égale à 1,5 moles par mole de produit de formule (II) soumis à hydrolyse.

L'estérification se fait par réaction d'un alcool (de préférence un alcanol) avec l'acide précédemment préparé en présence de base ou de préférence d'un acide. Cette réaction s'effectue de manière tout à fait habituelle pour les estérifications, par exemple par chauffage entre 40 et 120°C et en présence d'un excès d'alcool (par exemple 1,5 à 10 moles par mole d'acide à estérifier).

Les composés de formule (II) s'obtiennent le plus souvent par réaction d'un halogénure d'acide phénoxybenzoïque de formule :



X^1 étant l'atome d'halogène
avec un dérivé saccharinique de formule :



La réaction peut s'effectuer par simple mélange des réactifs, en présence d'un accepteur d'hydracide tel qu'une amine tertiaire, par exemple la triéthylamine ou la pyridine ; on opère avantageusement dans un milieu solvant inerte dans les conditions opératoires, par exemple une cétone, ou un hydrocarbure aliphatique halogéné ou non, ou un nitrile ; la température de réaction est souvent comprise entre 0 et 150°C.

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

Les exemples 1 à 3, illustrent la préparation et les propriétés physicochimiques de composés selon l'invention.

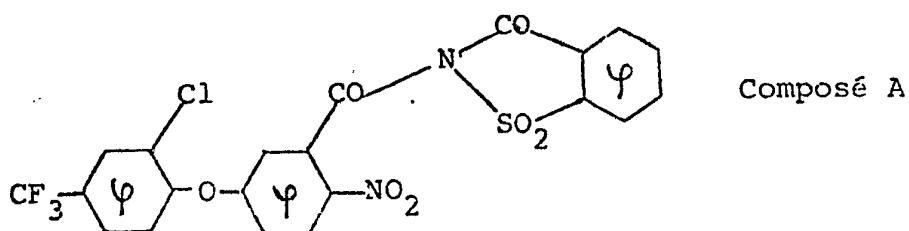
Les exemples 4 à 6, illustrent l'application et les propriétés herbicides des composés selon l'invention.

Les termes de pré-levée et pré-émergence sont utilisés comme synonymes ; les termes de post-levée et post-émergence sont utilisés comme synonymes.

Exemple 1 :

A une solution de 183 g (1 mole) de saccharine et 110 g de triéthylamine (1,1 mole) dans 2,5 l d'acétone, on ajoute progressivement et sous agitation 380 g (1 mole) de chlorure de l'acide 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)-phénoxy] -2-nitrobenzoïque dissous dans 0,5 l d'acétone.

On chauffe 6 heures à l'ébullition à reflux et laisse refroidir à température ambiante ; on refroidit à -5°C et on filtre le précipité blanc de chlorhydrate de triéthylamine que l'on lave à l'acétone ; le filtrat acétonique est concentré ; le résidu solide est recristallisé dans le méthanol. On obtient 422 g d'un solide blanc, fondant à $179-180^{\circ}\text{C}$, présentant des bandes d'absorption infrarouge à 1765 et 1715 cm^{-1} (groupes carbonyles) et ayant pour formule :

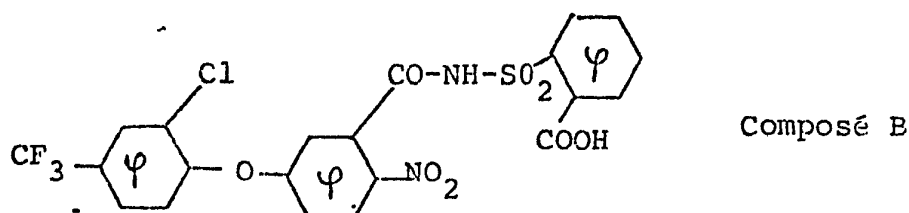


dont le nom est 2-[5-(2-chloro-4-(trifluorométhyl)-phénoxy)-2-nitrobenzoyl]-2,3-dihydro-3-oxo-1,2-benzisothiazole-1,1-dioxyde.

On chauffe alors à 100°C , pendant 30 minutes, 2,1 litres d'une solution aqueuse contenant 422 g (0,8 mole) du composé A et 64 g (1,6 mole) d'hydroxyde de sodium. Le solide est alors entièrement dissous. Après refroidissement,

on acidifie jusqu'à pH inférieur à 1 à l'aide d'acide chlorhydrique concentré.

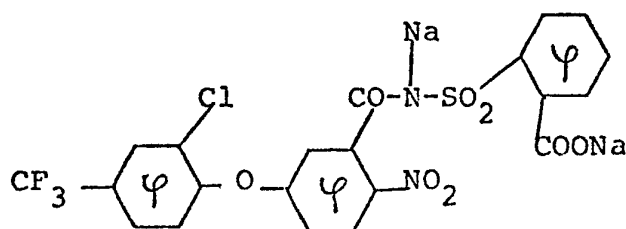
Le solide obtenu est filtré, séché, recristallisé dans un mélange toluène/acétone. On obtient ainsi 325 g d'un solide blanc fondu à 193-196°C et présentant en infra-rouge les bandes d'absorption suivantes : 3250 cm^{-1} (NH) ; 1748 et 1722 cm^{-1} (CO). Ce composé B a pour formule :



dont le nom est 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-N[orthocarboxyphenylsulfonyl]benzamide.

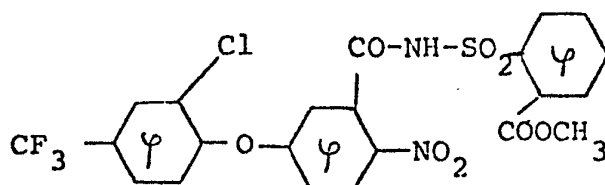
Exemple 2 :

0,272 g (0,5 millimole) de composé B sont dissous dans 10 ml de soude aqueuse 0,1 N. Le pH de la solution aqueuse est alors de 7. On obtient le di-sel du composé B de formule :



Exemple 3 :

On chauffe à l'ébullition à reflux pendant 7 jours une solution comprenant 3 litres de méthanol, 285 g (0,525 mole) du composé B et 57 g (0,58 mole) d'acide sulfurique concentré. On refroidit, verse dans de l'eau glacée. Le précipité solide blanc est filtré, séché, recristallisé dans le toluène. On obtient 211 g d'un solide fondant à 159-163°C présentant en infra-rouge des bandes d'absorption à 3230 cm^{-1} (NH) et 1728 cm^{-1} (CO) et ayant pour formule :



Exemple 4

Dans des terrines de 20 cm x 25 cm contenant de la terre, on dispose des espèces de cultures et de mauvaises herbes dans des rangées longues de 10 cm.

Les espèces utilisées sont indiquées dans le tableau (I).

Le coton, le maïs, le soja et le Xanthium sont semés à raison de 4 à 5 graines par rangée.

Les espèces plus petites (Abutilon, moutarde sauvage, amarante, millet d'Italie et sétaire verte) sont semées sans compter les graines mais en nombre néanmoins suffisant pour former ultérieurement une ligne serrée de plantules.

L'arrosage initial jusqu'à la période de l'émergence est effectué par-dessus la terre recouvrant les graines.

Le traitement de préémergence est effectué moins d'un jour après le semis.

L'application des compositions selon l'invention est faite par pulvérisation d'un mélange de 40 ml d'acétone et 40 ml d'eau avec, 0,1 % d'agent tensioactif (Cemulsol NP 10, c'est à dire un alkyl phénol polyéthoxylé, spécialement du nonylphénol polyéthoxylé).

Après traitement, l'irrigation est faite par subirrigation pour les plantules ayant déjà émergé et par arrosage par dessus pour les graines n'ayant pas encore donné de plantules.

2 semaines après traitement, on fait les mesures d'activité selon une échelle de 0 à 100 %. Pour les mauvaises herbes cette mesure indique le niveau de

destruction ; pour les cultures cette mesure indique le degré d'atteinte ou degré de phytotoxicité, la note zéro étant attribuée à des plantes dans le même état que le témoin et la note cent étant attribuée à une complète destruction.

En ce qui concerne les doses d'application, la correspondance entre unités métriques et américaines est la suivante :

Livres/acres	10	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,0625
kg/ha	11,2	4,48	2,24	1,12	0,56	0,28	0,14	0,07

Le tableau (II) donne les résultats obtenus avec le composé de l'exemple 3.

Exemple 5 : Application herbicide, en prélevée des espèces végétales.

Dans des pots de 9 x 9 x 9 cm remplis de terre agricole légère, on sème un nombre de graines déterminé en fonction de l'espèce végétale et de la grosseur de la graine.

On recouvre ensuite les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur.

Après humidification de la terre, les pots sont traités par pulvérisation de bouillie en quantité correspondant à une dose chimique d'application de 500 l/ha et contenant la matière active à la concentration désirée.

La bouillie est préparée comme à l'exemple 4.

Selon la concentration en matière active de la bouillie, la dose de matière active appliquée a été de 0,25 à 2 kg/ha.

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 21 jours à température ambiante sous 70 % d'humidité relative.

Au bout de 21 jours, on compte le nombre de plantes vivantes dans les pots traités par la bouillie contenant la

matière active à tester et le nombre de plantes vivantes dans un pot témoin traité selon les mêmes conditions, mais au moyen d'une bouillie ne contenant pas de matière active. On détermine ainsi le pourcentage de destruction des plantes traitées par rapport au témoin non traité. Un pourcentage de destruction égal à 100 % indique qu'il y a eu destruction complète de l'espèce végétale considérée et un pourcentage de 0 % indique que le nombre de plantes vivantes dans le pot traité est identique à celui dans le pot témoin.

Exemple 6 : Application herbicide, en postlevée des espèces végétales.

Dans des pots de 9 x 9 x 9 cm remplis de terre agricole légère, on sème un nombre de graines déterminé en fonction de l'espèce végétale et de la grosseur de la graine.

On recouvre ensuite les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur et on laisse germer la graine jusqu'à ce qu'elle donne naissance à une plantule de 5 à 10 cm de hauteur.

Les pots sont alors traités par pulvérisation de bouillie en quantité correspondant à une dose volumique d'application de 500 l/ha et contenant la matière active à la concentration désirée.

La bouillie a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 5.

Selon la concentration en matière active de la bouillie, la dose de matière active appliquée a été de 0,125 à 2 kg/ha.

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 21 jours à température ambiante sous 70 % d'humidité relative.

Au bout de 21 jours, on compte le nombre de plantes vivantes dans les pots traités par la bouillie contenant la matière active à tester et le nombre de plantes vivantes

dans un pot témoin traité selon les mêmes conditions, mais au moyen d'une bouillie ne contenant pas de matière active. On détermine ainsi le pourcentage de destruction des plantes traitées par rapport au témoin non traité. Un pourcentage de destruction égal à 100 % indique qu'il y a eu destruction complète de l'espèce végétale considérée et un pourcentage de 0 % indique que le nombre de plantes vivantes dans le pot traité est identique à celui dans le pot témoin.

Les résultats des exemples 5 et 6 sont indiqués dans les tableaux (III) et (IV).

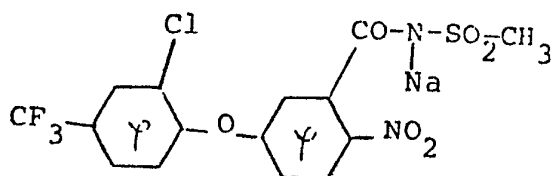
Chacun de ces tableaux (III) et (IV) comprend d'une part des résultats de préémergence obtenus selon l'exemple 5 et d'autre part des résultats de postémergence obtenus selon l'exemple 6.

Le tableau (III) donne des résultats en rapport avec le maïs, le coton, le soja et les mauvaises herbes correspondantes.

Le tableau (IV) donne des résultats en rapport avec le blé et l'orge et les mauvaises herbes correspondantes.

Les produits utilisés ont été le produit de l'exemple 3 et un produit très représentatif de l'art antérieur constitué par les brevets européens 3416 et 23392.

Ce produit, dit produit de référence, a pour formule :



Les essais réalisés montrent donc les propriétés remarquablement avantageuses des composés selon l'invention, notamment pour le traitement du soja et du maïs en pré-et post-émergence, surtout lorsque ces cultures, sont infestées de mauvaises herbes dicotylédones telles que

l'Abutilon, l'Amarante, l'Ambroisie, la Renouée et le Sida, ainsi que pour le traitement des céréales en pré-émergence, surtout lorsque ces cultures sont infestées de mauvaises herbes dicotylédones telles que le Chénopode, le Chrysanthème, la Moutarde, la Renouée, le Stellaire et le Gaillet. Par rapport au produit de référence, ils présentent une sélectivité améliorée sur céréales.

Pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ils font partie de compositions. Ces compositions, utilisables comme agents herbicides, contiennent comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels. Ces compositions font également partie de l'invention.

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

Les doses d'emploi des composés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon la nature des adventices à éliminer et le degré d'infestation habituel des cultures pour ces adventices.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ

(en poids) d'un ou plusieurs composés selon l'invention, de 1 % à 95 % environ de un ou plusieurs supports solides ou liquides et éventuellement de 0,1 à 20 % environ de un ou plusieurs agents tensioactifs.

Selon ce qui a déjà été dit les composés selon l'invention sont généralement associés à des supports et éventuellement des agents tensioactifs.

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

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

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

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en matières actives pouvant aller jusqu'à 100 %).

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

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,001 à 20 % de matière active. En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs.

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

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) et les pâtes.

Les suspensions concentrées, qui sont applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un

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

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

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

- matière active	50 %
- lignosulfonate de calcium (déflocculant)	5 %
- isopropylnaphtalène sulfonate (agent mouillant anionique)	1 %
- silice antimottante	5 %
- kaolin (charge)	39 %

Un autre exemple de poudre mouillable à 80 % est donné ci-après :

. matière active	80 %
. alkylnaphtalène sulfonate de sodium	2 %
. lignosulfonate de sodium	2 %
. silice antimottante	3 %
. kaolin.....	13 %

Un autre exemple de poudre mouillable est donné ci-après :

. matière active	50 %
. alkylnaphtalène sulfonate de sodium	2 %
. méthyl cellulose de faible viscosité	2 %
. terre de diatomées	46 %

Un autre exemple de poudre mouillable est donné ci-après :

. matière active	90 %
. dioctylsulfosuccinate de sodium	0,2 %
. silice synthétique	9,8 %

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

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

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

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

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

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

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

- matière active	250 g
- isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol	25 g
- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	17 g
- aluminosilicate de sodium	543 g
- kieselguhr	165 g

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

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

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

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

Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général des compositions utilisables dans la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-

l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Toutes ces dispersions ou émulsions aqueuses ou bouillies sont applicables aux cultures à désherber par tout moyen convenable, principalement par pulvérisation, à des doses qui sont généralement de l'ordre de 100 à 1 200 litres de bouillie à l'hectare.

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

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

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

Dans ce cas particulier on mélange la matière active avec l'épichlorhydrine et on disperse dans 60 g d'acétone ; on ajoute alors le polyéthylène glycol et l'éther de cétyle et de polyglycol. On arrose le kaolin avec la dispersion obtenue et on évapore ensuite l'acétone sous vide.

Comme indiqué plus haut, l'invention concerne également un procédé de désherbage de cultures, notamment les céréales telles que le blé ainsi que le soja selon lequel on applique sur les plantes et/ou sur le sol de la zone à désherber une quantité efficace d'au moins un des composés selon l'invention. Ceux-ci sont utilisés pratiquement sous forme des compositions herbicides selon l'invention qui ont été décrites ci-avant. Généralement, des quantités de matière active allant de 0,1 à 2 kg/ha donnent de bons résultats, étant entendu que le choix de la quantité de matière

active à utiliser est fonction de l'intensité du problème à résoudre, des conditions climatiques et de la culture considérée. Le traitement peut être effectué soit en prélevée des cultures et adventices, ou en présemis des cultures avec incorporation dans le sol (cette incorporation est donc une opération complémentaire du procédé de traitement de l'invention), soit en post-levée. D'autres modes de mise en oeuvre du procédé de traitement selon l'invention peuvent encore être utilisés : ainsi on peut appliquer la matière active sur le sol, avec ou sans incorporation, avant repiquage d'une culture.

Le procédé de traitement de l'invention s'applique aussi bien dans le cas de cultures annuelles que dans le cas de cultures pérennes ; dans ce dernier cas on préfère appliquer les matières actives de l'invention de manière localisée, par exemple entre les rangs des dites cultures.

19
TABLEAU I

	Nom Français	Nom Américain	Nom Latin	Abréviation
Cultures	Maïs	Field corn		CN
	Coton	Cotton		CT
	Blé	Wheat		WT
	Riz	Rice		RI
	Soja	Soybean		SB
Mauvaises herbes	Panisse	Barnyardgrass	Echinochloa crus-galli	BYG
	Sétaire	Giant foxtail	Setaria faberii	GTF
	Sétaire verte	Green foxtail	Setaria viridis	GF
	Digitaire	Crabgrass	Digitaria sanguinalis	CG
		Velvet leaf	Abutilon theophrasti	VL
	Millet d'Italie	Foxtail millet	Setaria italica	FM
		Cocklebur	Xanthium pennsylvanicum	CB
	Moutarde sauvage	Wild mustard	Sinapis arvensis	WM
	Amarante	Pigweed	Amaranthus retroflexus	PW
	Liseron pourpre	Morningglory (annual)	Ipomea purpurea	MG
		Prickly sida	Sida spinosa	PS
	Folle avoine	Wild oat	Avena fatua	WO
	Renouée liseron		Polygonum convolvulus	
	Ambroisie	Ragweed	Ambrosia artemisiifolia	

TABLEAU II

	Dose en Kg/ha	FM	GF	VL	CB	WM	PW	CT	CN	SB
PRE - EMERGENCE	2,24	70	60	100	20	100	100	20	10	0
	1,12	30	30	90	10	90	100	20	10	0
	0,56	20	20	70	0	90	100	0	0	0
	0,28	0	0	70	0	90	80	0	0	0
	0,14	--	20	30	60	40	80	0	0	0
	0,07	--	20	20	40	40	70	0	0	30

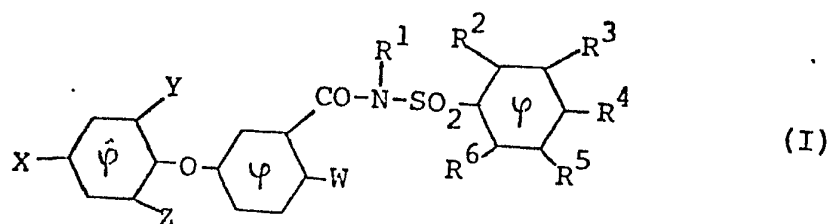
TABLEAU III

STADE	PRE - EMERGENCE						POST - EMERGENCE					
Produit	Produit de l'exemple 3						Produit de l'exemple 3					
Espèce	2	1	0,5	0,25	0,125		2	1	0,5	0,25	0,125	
AGROPYRON	0	0	0	0			100	100	90	90		
SORGHUM HALEPENSE	100	100	0	100			100	100	100	100		
ECHINOCHLOA	10	0	0	0		0	100	100	100	100		20
CRUS-GALLI	30	0	0	0		0	100	100	100	100		20
PANICUM	100	60	0	0		0	100	100	100	100		30
DIGITARIA	80	20	0	0		0	100	100	100	100		10
SETARIA	0	0	0	0		0	100	100	90	70		0
CYPERUS ESCULENTUS	100	100	100	100		20	100	100	100	100		20
ABUTILON	0	0	0	0		0	100	100	100	80		80
XANTHIUM	100	100	100	100		100	100	100	100	100		100
PENNSYLVANICUM	100	100	100	100		100	100	100	100	100		100
AMARANTUS	100	100	80	60		90	100	100	100	100		30
RETROFLEXUS	100	100	100	80		90	100	100	100	100		98
POLYGONUM	100	100	100	80		100	100	100	100	100		100
IPOMEA PURPUREA	100	100	100	98		100	100	100	100	100		98
SIDA	0	0	0	0		0	100	100	100	100		0
MAIS	0	0	0	0		0	98	98	98	98		0
COTON	0	0	0	0		0	98	98	98	98		0
SOJA	0	0	0	0		0	0	0	0	0		0

COMPOSE		SELON EXEMPLE 3										PRODUIT DE REFERENCE									
STADE		PRE-EMERGENCE					POST-EMERGENCE					PRE-EMERGENCE					POST-EMERGENCE				
Espèce	kg/ha	2	1	1/2	1/4	1/8	2	1	1/2	1/4	1/8	2	1	1/2	1/4	1/8	2	1	1/2	1/4	1/8
AVENA FATUA		0	0	0	0	0		0	0	0	0	95	40	.5	0			0	0	0	0
ALOPECURUS		10	10	0	0	0		0	0	0	0	100	90	30	20			5	0	0	0
LOLIUM		5	0	0	0	0		0	0	0	0	100	100	80	50			20	0	0	0
SETARIA FABERII		80	0	0	0	0		0	0	0	0	100	100	100	100			100	50	100	98
CHENOPODIUM		100	100	100	100	98		100	100	100	98	100	100	100	100			100	100	100	100
CHRYSANTHEMUM		100	100	100	100	0		10	10	0	0	100	100	100	100			100	100	100	100
SINAPIS		100	100	98	80	70		90	90	80	70	100	100	100	100			100	100	100	100
POLYGONUM		100	100	100	80	50		60	80	20	50	100	100	100	100			100	100	100	100
STELLARIA		100	100	98	50	0		0	0	0	0	100	100	100	98			10	0	0	0
GALIUM		100	98	80	20	0		0	0	0	0	100	100	100	95			100	70	100	20
BLE		0	0	0	0	0		0	0	0	0	100	80	30	10			10	.5	0	0
ORGE		10	0	0	0	0		0	0	0	0	100	80	10	0			.5	0	0	0

REVENDICATIONS

1) - Produits de formule :



dans laquelle :

- W représente un atome d'halogène, ou un groupe nitro ou cyano ou l'atome d'hydrogène,
- X représente un atome d'halogène ou un radical alkyle halogéné,
- Y représente un atome d'halogène ou un groupe CF_3 , CN ou NO_2 ,
- Z représente un atome d'halogène ou d'hydrogène,
- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un atome de métal alcalin ou un groupe ammonium,
- R^2 est un groupe COOR^7 , R^7 étant un radical alkyle, ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'hydrogène ou un cation métallique, ou d'ammonium, notamment de métal alcalin,
- R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ; ou un radical alkyle (notamment de 1 à 6 atomes de carbone) ou un atome d'hydrogène ; ou un groupe cyano ou nitro ou CF_3 ; ou $-\text{CO}-\text{OR}^7$ ou OR^8 ; ou un groupe alkyle substitué, notamment un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs atome de chlore ou par le groupe NO_2 , ou par un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe carboxylate d'alkyle, ce groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

-R⁸ est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

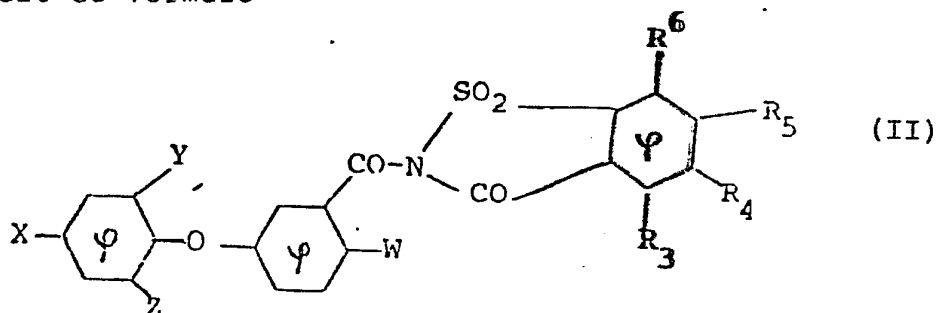
2) - Produits selon la revendication 1 caractérisés en ce que R⁷ a de un à 6 atomes de carbone et/ou au moins un des radicaux R³ à R⁶ est l'atome d'hydrogène.

3) - Produits selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisés en ce que X est CF₃, Y est Cl, Z est H, W est Cl ou NO₂ et que R¹ est H ou Na ou K

4) - Produits selon la revendication 3 caractérisés en ce que W est NO₂, R⁶ est H

5) - Produits selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que R² est COOR⁷ et que R⁷ est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et que R³ à R⁶ sont l'atome d'hydrogène.

6) - Procédé de préparation de produits selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on hydrolyse un produit de formule



dans laquelle les différents substituants ont les significations indiquées dans l'une des revendications 1 à 5 et que, éventuellement, le produit résultant de l'hydrolyse est acidifié, puis éventuellement estérifié

7) - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'hydrolyse est effectuée par chauffage entre 40 et 140°C en présence d'eau et/ou d'un solvant organique et en milieu alcalin

8) - Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'hydrolyse est effectuée en présence de 1 à 3 moles de potasse ou de soude par mole de composé de formule (II)

9) - Procédé selon l'une des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que l'estérification s'effectue par chauffage

entre 40 et 120°C en présence d'un excès d'alcool et en présence d'acide

10) - Compositions herbicides caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un composé selon l'une des revendications 1 à 5, ce composé étant en association avec les supports inertes et usuels, acceptables en agriculture, et éventuellement les agents tensio-actifs usuels

11) - Compositions selon la revendication 10 caractérisés en ce qu'elles contiennent 0,05 à 95 % de matière active, de 1 à 95 % de support(s) solide(s) ou liquide(s) et 0,1 à 20 % d'agent(s) tensio-actif(s)

12 - Procédé de désherbage sélectif des cultures, notamment de soja et de céréales, caractérisé en ce qu'on applique une quantité efficace d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 5

13) - Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'on applique entre 0,1 et 2 kg/ha de matière active.