

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 janvier 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/03802 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
A01N 57/20, 25/30 // (A01N 57/20, 25:30)

(74) Mandataires : CONAN, Philippe etc.; L' Air Liquide SA,  
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02235

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2001 (11.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/09035 11 juillet 2000 (11.07.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SOCI-  
ETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES  
INDUSTRIES CHIMIQUES (S.E.P.P.I.C.) [FR/FR]; 75,  
quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MILIUS,  
Alain [FR/FR]; 24, Boulevard Joseph Garnier, F-06000  
Nice (FR). BRANCQ, Bernard [FR/FR]; 2, rue d'Ar-  
menonville, F-78150 Le Chesnay (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: HERBICIDE COMPOSITION COMPRISING GLYPHOSATE AND AT LEAST A POLYXYLOSIDE ALKYL

(54) Titre : COMPOSITION HERBICIDE COMPRENANT DU GLYPHOSATE ET AU MOINS UN ALKYL POLYXYLOSIDE

(57) Abstract: The invention concerns a herbicide composition comprising N-(phosphonomethyl) glycine or one of its salts, at least a compound of formula (I): RO-(X)<sub>p</sub>, wherein: p represents a decimal number between 1 and 5; X represents the xylose radical; and R represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical comprising 6 to 18 carbon atoms, a dispersing medium both for the active principle and the compound of formula (I), optionally, one or several surfactants and optionally one or several inert adjuvants. The invention also concerns a phytosanitary method using said composition and the use of a product of formula (I), to prepare a herbicide composition.

(57) Abrégé : Composition herbicide comprenant du N-(phosphonométhyl) glycine ou l'un de ses sels, au moins un composé un composé de formule (I): RO-(X)<sub>p</sub>, (I) dans laquelle: p représente un nombre décimal compris entre 1 et 5, X représente le reste du xylose, et R représente un radical alkyl linéaire ou ramifié saturé ou insaturé comportant de 6 à 18 atomes de carbone, un milieu dispersant et du principe actif et du composé de formule (I), éventuellement, un ou plusieurs autres agents tensioactifs et éventuellement un ou plusieurs adjuvants inertes. Procédé de traitement phytosanitaire mettant en oeuvre ladite composition et utilisation d'un produit de formule (I), pour préparer une composition herbicide.



WO 02/03802 A1

COMPOSITION HERBICIDE COMPRENANT DU GLYPHOSATE ET AU MOINS UN ALKYL  
POLYXYLOSIDE

L'invention a pour objet de nouvelles compositions herbicides comprenant  
de la N - (phosphonométhyl) glycine ou l'un de ses sels et un ou plusieurs alkyl  
5 polyxylosides.

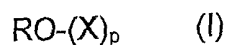
La pénétration d'un principe actif phytosanitaire dans une plante s'effectue,  
soit par les feuilles, il s'agit alors de l'absorption foliaire, soit par les racines et il  
s'agit alors de l'absorption radiculaire. L'absorption foliaire d'un principe actif est  
difficile et très faible. Les solutions aqueuses d'actifs phytosanitaires sont souvent  
10 peu stables dans le temps ou peu compatibles avec les ingrédients habituelle-  
ment présents dans les solutions finales de traitement des plantes.

Les herbicides de la famille du N - (phosphonométhyl) glycine sont commerciali-  
sés depuis plusieurs années.

La demande de brevet européen EP 0 220 902 divulgue des concentrés herbici-  
15 des contenant du glyphosate et des alkyl polyglycosides.

Au cours de ses recherches visant à proposer de nouvelles formulations de  
principes actifs phytosanitaires qui soient moins polluantes tout en étant aussi ef-  
ficaces que les formulations de l'état de la technique, la demanderesse a mis au  
point le nouveau concentré, objet de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition comprenant  
20 (a) - du N - (phosphonométhyl) glycine ou l'un de ses sels,  
(b) au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle :

25 p représente un nombre décimal compris entre 1 et 5,

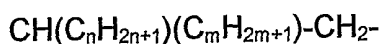
X représente le reste du xylose, et

R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié saturé ou insaturé  
comportant de 6 à 18 atomes de carbone,

(c) - un milieu dispersant du principe actif et du composé de formule (I),  
30 (d) - éventuellement, un ou plusieurs autres agents tensioactifs et  
(e) - éventuellement un ou plusieurs adjuvants inertes.

Par radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 6 à 18 atomes de carbone, on désigne notamment pour R un radical alkyle ou un radical alcényle. R représente plus particulièrement un radical alkyle ou un radical alcényle comportant de 8 à 16 atomes de carbone. Comme  
5 exemples de radical alkyle ou alcényle que représente R, il y a ceux choisis parmi les radicaux hexyle linéaire ou ramifié, heptyle linéaire ou ramifié, octyle linéaire ou ramifié, nonyle linéaire ou ramifié, décyle linéaire ou ramifié, décényle linéaire ou ramifié, undécyle linéaire ou ramifié, undécényle linéaire ou ramifié, dodécyle linéaire ou ramifié, tridécyle linéaire ou ramifié, tétradécyle linéaire ou ramifié,  
10 pentadécyle linéaire ou ramifié, hexadécyle linéaire ou ramifié.

Comme autres exemples de radicaux ramifiés, il y a ceux de formule (II) :



dans laquelle m est un nombre entier compris entre 2 et 18, n est un nombre entier compris entre 2 et 18 et la somme n + m est supérieure ou égale à 6 et est de  
15 préférence inférieure ou égale à 14.

La structure oligomérique (X)<sub>p</sub>, peut se présenter sous toute forme d'isomé-rie, qu'il s'agisse d'isomé-rie optique, d'isomé-rie géométrique ou d'isomé-rie de po-sition ; elle peut aussi représenter un mélange d'isomères.

Dans la formule (I), le groupe R-O- est lié à X par le carbone anomérique  
20 du reste xylose, de manière à former une fonction acétal.

p, qui représente le degré moyen de polymérisation du saccharide, est plus particulièrement compris entre 1 et 2,5 et tout particulièrement entre 1 et 2,0.

Selon un premier aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle n  
25 est inférieur ou égal à 8.

Selon un deuxième aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet un composé de formule (I), telle que définie précédemment, dans laquelle m est inférieur ou égal à 6. Dans ce cas, R représente plus particulière-ment un des radicaux 2-butyl hexyle (m = 4, n = 4), 2-butyl décyle (m = 4, n = 8)  
30 ou 2-hexyl octyle (m = 6, n = 6).

les composés de formule (I) telle que définie précédemment, sont prépa-

rés,

soit par action du xylose de formule (III) :

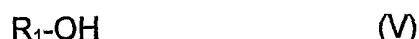


avec un excès d'alcool de formule (IV) :



et élimination de l'alcool gras de formule (IV) n'ayant pas réagi,

soit par action du xylose de formule (III), avec un alcool de formule (V):



10 dans laquelle  $\text{R}_1$  comporte de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement, avec le butanol, pour conduire à l'acétal de formule (VI) :



acétal de formule (VI), qui subit ensuite une trans - acétalisation par un excès d'alcool de formule (IV) avec distillation de l'alcool de formule (V) formé puis élimination de l'alcool de formule (IV) n'ayant pas réagi.

15 Dans le procédé tel que défini ci-dessus, la réaction de formation du composé de formule (I) est effectuée en présence de catalyseurs acides forts, tels que par exemple les acides minéraux comme l'acide sulfurique, l'acide hypophosphoreux ou un mélange de ces acides.

20 L'élimination de l'alcool de formule (IV) n'ayant pas réagi, est effectuée selon des méthodes connues de l'homme du métier comme, par exemple, la distillation, la distillation sur film mince, la distillation moléculaire ou l'extraction par solvants.

25 Par milieu dispersant de l'actif phytosanitaire et du ou des composés de formule (I), on entend, dans le cadre la présente invention, tout liquide dans lequel l'actif phytosanitaire et le ou les composés de formule (I) sont solubles ou sont dispersés. Dans le cas du glyphosate, le milieu dispersant est de préférence de l'eau.

30 En plus des composés de formule (I) telle que définie précédemment, la composition peut contenir d'autres agents tensioactifs habituellement utilisés dans les compositions herbicides. Ces agents tensioactifs peuvent être anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères. Des exemples de tels tensioactifs

sont décrits dans WO 99/03343, EP 0 508 022, EP 0 531 269, WO 96/22109 ou US 4,557,751.

Lorsque de tels tensioactifs sont présents dans la composition, objet de la présente invention, il s'agit de préférence des esters d'acides gras éthoxylés décrits dans WO 96/22109, des huiles végétales modifiées décrites dans WO 00/1233 et/ou des amines grasses alkoxyées décrites dans US 4,557, 751. Les contenus des publications WO 96/22109, WO 00/1233 et US 4,557, 751, font partie intégrante de la présente description.

Lorsque des adjuvants inertes sont présents dans la composition objet de la présente invention, il s'agit par exemples d'absorbants de rayons ultra - violet.

Comme huile végétale modifiée ou non modifiée, on peut citer plus particulièrement, les huiles de tournesol, de lin, de soja, de maïs, d'arachide, de coprah, d'olive, de palme, de palme hydrogénée ou de colza, modifiée ou non modifiée.

Le glyphosate ou N-(phosphonométhyl) glycine, présent dans la composition peut être sous forme libre ou salifiée et de préférence sous forme de sel hydrosoluble, tel que par exemple les sels de monoisopropylamine ou de triméthylsulfonium.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement phytosanitaire, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition telle que définie précédemment.

La composition est soit prête à l'emploi soit sous forme de concentré qui est préalablement dissout ou dispersé dans l'eau avant pulvérisation sur la surface à traiter, pour préparer une composition destinée au traitement phytosanitaire des plantes notamment en agriculture ou pour traiter les jardins d'agrément. Le taux de dilution dépend essentiellement de la quantité minimum efficace nécessaire en agent phytoactif, exprimée en poids par surface à traiter.

Comme le montre l'étude expérimentale exposée ci-après, le remplacement des composés alkyl polyglucosides par des alkyl polyxylosides à même chaîne latérale, améliore de façon significative l'activité herbicide de la formulation et permet donc d'utiliser moins de glyphosate par hectare à traiter.

Selon un dernier aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet l'uti-

lisation d'un produit de formule (I) telle que définie précédemment, pour préparer une composition destinée au traitement phytosanitaire des plantes et notamment en agriculture ou pour traiter les jardins d'agrément.

**5 Evaluation de la capacité qu'ont les composés de formules (I), à stimuler l'activité herbicide du glyphosate.**

L'expérimentation au champ sur de l'orge a été réalisée trois semaines après semis, alors que la plante atteignait le stade 1-2 feuilles, sur 8 parcelles d'égale surface et les résultats ont été comparés à une neuvième parcelle non traitée de même surface.

On avait appliqué sur chaque parcelle, 200 litres par hectare, de solutions aqueuses comprenant les proportions en agent tensioactif et en glyphosate suivantes :

|                | Tensioactif<br>(en g / litre de solution) | Glyphosate<br>(en g / litre de solution) |
|----------------|---|--|
| S <sub>1</sub> | X <sub>1</sub> : 45                       | 90                                       |
| S <sub>2</sub> | X <sub>1</sub> : 90                       | 180                                      |
| S <sub>3</sub> | G <sub>1</sub> : 45                       | 90                                       |
| S <sub>4</sub> | G <sub>1</sub> : 90                       | 180                                      |
| S <sub>5</sub> | X <sub>2</sub> : 45                       | 90                                       |
| S <sub>6</sub> | X <sub>2</sub> : 90                       | 180                                      |
| S <sub>7</sub> | G <sub>2</sub> : 45                       | 90                                       |
| S <sub>8</sub> | G <sub>2</sub> : 90                       | 180                                      |

15

Les tensioactifs associés au glyphosate étaient les suivants :

X<sub>1</sub> : un mélange d'alkyl polyxylosides dont 45% en poids comportent une chaîne en C8 et 55% en poids une chaîne en C10 ;

G<sub>1</sub> : un mélange d'alkyl polyglucosides dont 45% en poids comportent une chaîne en C8 et 55% en poids une chaîne en C10 ;

X<sub>2</sub> : un mélange d'alkyl polyxylosides comportant une chaîne en C11 rami-

20

fiée ;

G<sub>2</sub> : un mélange d'alkyl polyglucosides comportant une chaîne en C11 ramifiée ;

5 L'expérimentation a été réalisée selon un protocole randomisé à quatre répétitions.

Une première notation visuelle a été effectuée deux mois après le traitement de la culture.

Une seconde notation visuelle a été effectuée quatre mois après le traitement de la culture.

10 L'efficacité par rapport au témoin non-traité a été notée de 0 à 10.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

|                | Efficacité herbicide    |                         |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
|                | 2 mois après traitement | 4 mois après traitement |
| S <sub>1</sub> | 8,2                     | 9,3                     |
| S <sub>2</sub> | 9,1                     | 9,8                     |
| S <sub>3</sub> | 7,0                     | 8,0                     |
| S <sub>4</sub> | 8,0                     | 8,5                     |
| S <sub>5</sub> | 8,3                     | 9,0                     |
| S <sub>6</sub> | 9,1                     | 9,9                     |
| S <sub>7</sub> | 7,0                     | 7,9                     |
| S <sub>8</sub> | 8,2                     | 8,4                     |

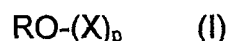
15 Les résultats de ce tableau, mettent en évidence l'effet positif induit par la présence des composés de formule (I) dans les solutions S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub> et S<sub>6</sub>, à la place de leurs homologues alkyl polyglucosides, respectivement dans les solutions S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>7</sub> et S<sub>8</sub>, en termes d'activité herbicide du principe actif.

## REVENDEICATIONS

5 1. Composition comprenant

(a) - du N-(phosphonométhyl) glycine ou l'un de ses sels,

(b) au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle :

10 p représente un nombre décimal compris entre 1 et 5,

X représente le reste du xylose, et

R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié saturé ou insaturé  
comportant de 6 à 18 atomes de carbone,

(c) - un milieu dispersant du principe actif et du composé de formule (I),

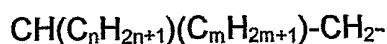
15 (d) - éventuellement, un ou plusieurs autres agents tensioactifs et

(e) - éventuellement un ou plusieurs adjuvants inertes.

2. Composition telle que définie à la revendication 1, pour laquelle dans la  
formule (I), R représente un radical alkyle ou un radical alcényle comportant de  
8 à 16 atomes de carbone.

20 3. Composition telle que définie à la revendication 2, pour laquelle dans la  
formule (I), R représente un radical choisi parmi les radicaux hexyle linéaire ou  
ramifié, heptyle linéaire ou ramifié, octyle linéaire ou ramifié, nonyle linéaire ou  
ramifié, décyle linéaire ou ramifié, décényle linéaire ou ramifié, undécyle linéaire  
ou ramifié, undécényle linéaire ou ramifié, dodécyle linéaire ou ramifié, tridécyle  
25 linéaire ou ramifié, tétradécyle linéaire ou ramifié, pentadécyle linéaire ou ramifié,  
hexadécyle linéaire ou ramifié.

4. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 3, pour la-  
quelle dans la formule (I), R représente un radical de formule (II) :



30 dans laquelle m est un nombre entier compris entre 2 et 18, n est un nombre en-  
tier compris entre 2 et 18 et la somme n + m est supérieure ou égale à 6.

5. Composition telle que définie à la revendication 4, pour laquelle dans la



formule (II), la somme  $n + m$  est inférieure ou égale à 14.

6. Composition telle que définie à l'une des revendications 4 ou 5, pour laquelle dans la formule (II),  $n$  est inférieur ou égal à 8.

7. Composition telle que définie à l'une des revendications 4 à 6, pour laquelle dans la formule (II),  $m$  est inférieur ou égal à 6.

8. Composition telle que définie à la revendication 7, pour laquelle dans la formule (I), R représente un des radicaux 2-butyl hexyle ( $m = 4$ ,  $n = 4$ ), 2-butyl décyle ( $m = 4$ ,  $n = 8$ ) ou 2-hexyl octyle ( $m = 6$ ,  $n = 6$ ).

9. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le milieu dispersant est de l'eau.

10. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 9, comprenant en plus des composés de formule (I) telle que définie précédemment, un ou plusieurs agents tensioactifs choisis parmi les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

11. Composition telle que définie à la revendication 10 comprenant en plus des composés de formule (I) telle que définie précédemment, un ou plusieurs agents tensioactifs choisis parmi les esters d'acides gras éthoxylés, les huiles végétales modifiées et les amines grasses alkoxyées.

12. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 11, comprenant en outre un ou plusieurs adjuvants inertes.

13. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle le glyphosate ou N-(phosphonométhyl) glycine, est sous forme de sel hydrosoluble, tel que par exemple les sels de monoisopropylamine ou de triméthylsulfonium.

14. Procédé de traitement phytosanitaire, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13.

15. Utilisation d'un produit de formule (I) telle que définie à l'une des revendications 1 à 7, pour préparer une composition destinée au traitement phytosanitaire des plantes et notamment en agriculture ou pour traiter les jardins d'agrément.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02235

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 A01N57/20 A01N25/30 //(A01N57/20,25:30)

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 7 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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | WO 95 03881 A (ICI PLC ;AUDA MAHROUSSA (BE); HOORNE DIRK (BE); ROGIERS LODEWIJK M) 9 February 1995 (1995-02-09)<br>page 1, line 5 - line 16<br>page 2, line 32 -page 3, line 16<br>page 3, line 18<br>page 7, line 19 - line 22<br>page 10, line 6 - line 10<br>--- | 1-13                  |
| Y          | WO 99 17608 A (HARTMANN FRANK DIRK JOZEF ;REEKMANS STEVEN IRENE JOZEF (BE); AUDA) 15 April 1999 (1999-04-15)<br>page 2, paragraph 1 -page 3, paragraph 1<br>page 3, line 26 - line 28<br>---<br>-/--  | 1-13                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2001

Date of mailing of the international search report

11/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02235

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category °   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y  | US H224 H (A.H.MALIK)<br>3 March 1987 (1987-03-03)<br>column 2, line 5 - line 28<br>column 2, line 41 - line 42<br>column 4, line 52 - line 53<br>column 6; example II<br>claim 1<br>----                              | 1-13                  |
| A  | EP 0 220 902 A (STAUFFER CHEMICAL CO)<br>6 May 1987 (1987-05-06)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----   | 1-13                  |
| A  | WO 96 20203 A (MOODY KEITH ;ICI AUSTRALIA<br>OPERATIONS (AU); KIRBY ANDREW FRANCIS ( )<br>4 July 1996 (1996-07-04)<br>page 1, line 1 - line 6<br>page 4, line 19 -page 5, line 2<br>page 10, line 12 - line 15<br>---- | 1-13                  |
| A  | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199313<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A25, AN 1993-104146<br>XP002164602<br>& JP 05 043403 A (KAO CORP),<br>23 February 1993 (1993-02-23)<br>abstract<br>----     | 1-13                  |
| A  | EP 0 895 805 A (ARD SA)<br>10 February 1999 (1999-02-10)<br>page 2, line 9<br>page 3, line 14 - line 46<br>page 3, line 50<br>page 8, line 2 - line 5<br>page 8; example 2<br>-----                                    | 1-13                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02235

| Patent document cited in search report | A          | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 9503881                             | A          | 09-02-1995       | AU 695243 B2            | 13-08-1998       |
|  |            |                  | AU 7233594 A            | 28-02-1995       |
|  |            |                  | CA 2168015 A1           | 09-02-1995       |
|  |            |                  | EP 0707514 A1           | 24-04-1996       |
|  |            |                  | WO 9503881 A1           | 09-02-1995       |
|  |            |                  | JP 9500825 T            | 28-01-1997       |
|  |            |                  | NZ 268936 A             | 26-01-1998       |
|  |            |                  | ZA 9405520 A            | 30-03-1995       |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |
| WO 9917608                             | A          | 15-04-1999       | AU 9274598 A            | 27-04-1999       |
|  |            |                  | BR 9812584 A            | 25-07-2000       |
|  |            |                  | CN 1272764 T            | 08-11-2000       |
|  |            |                  | EP 1022942 A1           | 02-08-2000       |
|  |            |                  | WO 9917608 A1           | 15-04-1999       |
|  |            |                  | ZA 9808299 A            | 06-04-1999       |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |
| US H224                                | H          | 03-03-1987       | US H303 H               | 07-07-1987       |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |
| EP 0220902                             | A          | 06-05-1987       | AT 164726 T             | 15-04-1998       |
|  |            |                  | AU 591938 B2            | 21-12-1989       |
|  |            |                  | AU 6419186 A            | 30-04-1987       |
|  |            |                  | BR 8605102 A            | 21-07-1987       |
|  |            |                  | DE 3650670 D1           | 14-05-1998       |
|  |            |                  | DE 3650670 T2           | 30-07-1998       |
|  |            |                  | DK 504886 A             | 22-04-1987       |
|  |            |                  | EP 0220902 A2           | 06-05-1987       |
|  |            |                  | ES 2113844 T3           | 16-05-1998       |
|  |            |                  | FI 864231 A ,B,         | 22-04-1987       |
|  |            |                  | GR 3026574 T3           | 31-07-1998       |
|  |            |                  | HU 44141 A2             | 29-02-1988       |
|  |            |                  | IL 80372 A              | 12-12-1991       |
|  |            |                  | JP 2050658 C            | 10-05-1996       |
|  |            |                  | JP 7084367 B            | 13-09-1995       |
|  |            |                  | JP 62099313 A           | 08-05-1987       |
|  |            |                  | NO 864182 A ,B,         | 22-04-1987       |
|  |            |                  | NZ 217999 A             | 27-10-1989       |
| US 5468718 A                           | 21-11-1995 |                  |                         |                  |
| ZA 8607926 A                           | 25-11-1987 |                  |                         |                  |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |
| WO 9620203                             | A          | 04-07-1996       | AU 700590 B2            | 07-01-1999       |
|  |            |                  | AU 4323296 A            | 19-07-1996       |
|  |            |                  | WO 9620203 A1           | 04-07-1996       |
|  |            |                  | BR 9510417 A            | 19-05-1998       |
|  |            |                  | EP 0799236 A1           | 08-10-1997       |
|  |            |                  | JP 10511650 T           | 10-11-1998       |
|  |            |                  | US 5783692 A            | 21-07-1998       |
|  |            |                  | ZA 9510991 A            | 11-06-1996       |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |
| JP 5043403                             | A          | 23-02-1993       | NONE                    |                  |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |
| EP 0895805                             | A          | 10-02-1999       | FR 2767069 A1           | 12-02-1999       |
|  |            |                  | EP 0895805 A1           | 10-02-1999       |
|  |            |                  | JP 11156175 A           | 15-06-1999       |
|  |            |                  | US 6087403 A            | 11-07-2000       |
| <hr/>                                  |            |                  |                         |                  |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02235

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>CIB 7 A01N57/20 A01N25/30 //(A01N57/20,25:30)  |   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB   |   |   |  |   |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>  |   |   |  |   |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)<br>WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data  |   |   |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>   |   |   |  |   |
| Catégorie °   | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées   |  |   |
| X   | WO 95 03881 A (ICI PLC ;AUDA MAHROUSSA (BE); HOORNE DIRK (BE); ROGIERS LODEWIJK M) 9 février 1995 (1995-02-09)<br>page 1, ligne 5 - ligne 16<br>page 2, ligne 32 -page 3, ligne 16<br>page 3, ligne 18<br>page 7, ligne 19 - ligne 22<br>page 10, ligne 6 - ligne 10<br>---   | 1-13  |  |   |
| Y   | WO 99 17608 A (HARTMANN FRANK DIRK JOZEF ;REEKMANS STEVEN IRENE JOZEF (BE); AUDA) 15 avril 1999 (1999-04-15)<br>page 2, alinéa 1 -page 3, alinéa 1<br>page 3, ligne 26 - ligne 28<br>---<br>-/--  | 1-13  |  |   |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>  |   |   | <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents   | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents  | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe  |   |  |   |
| ° Catégories spéciales de documents cités:  |   |   |  |   |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">                     *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br/>                     *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br/>                     *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)<br/>                     *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br/>                     *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée                 </td> <td style="width: 50%; border: none;">                     *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<br/>                     *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<br/>                     *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<br/>                     *&amp;* document qui fait partie de la même famille de brevets                 </td> </tr> </table> |   |   | *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>*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)<br>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>*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<br>*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<br>*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<br>*&* document qui fait partie de la même famille de brevets |
| *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>*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)<br>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>*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<br>*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<br>*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<br>*&* document qui fait partie de la même famille de brevets |   |  |   |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><p style="text-align: center;">2 octobre 2001</p>  |   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><p style="text-align: center;">11/10/2001</p> |  |   |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Fonctionnaire autorisé<br><p style="text-align: center;">Lamers, W</p>  |  |   |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02235

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| Y   | <p>US H224 H (A.H.MALIK)<br/>                     3 mars 1987 (1987-03-03)<br/>                     colonne 2, ligne 5 - ligne 28<br/>                     colonne 2, ligne 41 - ligne 42<br/>                     colonne 4, ligne 52 - ligne 53<br/>                     colonne 6; exemple II<br/>                     revendication 1</p>                                | 1-13                          |
| A   | <p>EP 0 220 902 A (STAUFFER CHEMICAL CO)<br/>                     6 mai 1987 (1987-05-06)<br/>                     cité dans la demande<br/>                     le document en entier</p>   | 1-13                          |
| A   | <p>WO 96 20203 A (MOODY KEITH ;ICI AUSTRALIA<br/>                     OPERATIONS (AU); KIRBY ANDREW FRANCIS ( )<br/>                     4 juillet 1996 (1996-07-04)<br/>                     page 1, ligne 1 - ligne 6<br/>                     page 4, ligne 19 -page 5, ligne 2<br/>                     page 10, ligne 12 - ligne 15</p>                                 | 1-13                          |
| A   | <p>DATABASE WPI<br/>                     Section Ch, Week 199313<br/>                     Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>                     Class A25, AN 1993-104146<br/>                     XP002164602<br/>                     &amp; JP 05 043403 A (KAO CORP),<br/>                     23 février 1993 (1993-02-23)<br/>                     abrégé</p> | 1-13                          |
| A   | <p>EP 0 895 805 A (ARD SA)<br/>                     10 février 1999 (1999-02-10)<br/>                     page 2, ligne 9<br/>                     page 3, ligne 14 - ligne 46<br/>                     page 3, ligne 50<br/>                     page 8, ligne 2 - ligne 5<br/>                     page 8; exemple 2</p>   | 1-13                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02235

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |            | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------|------------------------|---|------------------------|
| WO 9503881                                      | A          | 09-02-1995             | AU 695243 B2                            | 13-08-1998             |
|   |            |                        | AU 7233594 A                            | 28-02-1995             |
|   |            |                        | CA 2168015 A1                           | 09-02-1995             |
|   |            |                        | EP 0707514 A1                           | 24-04-1996             |
|   |            |                        | WO 9503881 A1                           | 09-02-1995             |
|   |            |                        | JP 9500825 T                            | 28-01-1997             |
|   |            |                        | NZ 268936 A                             | 26-01-1998             |
|   |            |                        | ZA 9405520 A                            | 30-03-1995             |
| WO 9917608                                      | A          | 15-04-1999             | AU 9274598 A                            | 27-04-1999             |
|   |            |                        | BR 9812584 A                            | 25-07-2000             |
|   |            |                        | CN 1272764 T                            | 08-11-2000             |
|   |            |                        | EP 1022942 A1                           | 02-08-2000             |
|   |            |                        | WO 9917608 A1                           | 15-04-1999             |
|   |            |                        | ZA 9808299 A                            | 06-04-1999             |
| US H224   | H          | 03-03-1987             | US H303 H                               | 07-07-1987             |
| EP 0220902                                      | A          | 06-05-1987             | AT 164726 T                             | 15-04-1998             |
|   |            |                        | AU 591938 B2                            | 21-12-1989             |
|   |            |                        | AU 6419186 A                            | 30-04-1987             |
|   |            |                        | BR 8605102 A                            | 21-07-1987             |
|   |            |                        | DE 3650670 D1                           | 14-05-1998             |
|   |            |                        | DE 3650670 T2                           | 30-07-1998             |
|   |            |                        | DK 504886 A                             | 22-04-1987             |
|   |            |                        | EP 0220902 A2                           | 06-05-1987             |
|   |            |                        | ES 2113844 T3                           | 16-05-1998             |
|   |            |                        | FI 864231 A ,B,                         | 22-04-1987             |
|   |            |                        | GR 3026574 T3                           | 31-07-1998             |
|   |            |                        | HU 44141 A2                             | 29-02-1988             |
|   |            |                        | IL 80372 A                              | 12-12-1991             |
|   |            |                        | JP 2050658 C                            | 10-05-1996             |
|   |            |                        | JP 7084367 B                            | 13-09-1995             |
|   |            |                        | JP 62099313 A                           | 08-05-1987             |
|   |            |                        | NO 864182 A ,B,                         | 22-04-1987             |
| NZ 217999 A                                     | 27-10-1989 |                        |   |                        |
| US 5468718 A                                    | 21-11-1995 |                        |   |                        |
| ZA 8607926 A                                    | 25-11-1987 |                        |   |                        |
| WO 9620203                                      | A          | 04-07-1996             | AU 700590 B2                            | 07-01-1999             |
|   |            |                        | AU 4323296 A                            | 19-07-1996             |
|   |            |                        | WO 9620203 A1                           | 04-07-1996             |
|   |            |                        | BR 9510417 A                            | 19-05-1998             |
|   |            |                        | EP 0799236 A1                           | 08-10-1997             |
|   |            |                        | JP 10511650 T                           | 10-11-1998             |
|   |            |                        | US 5783692 A                            | 21-07-1998             |
|   |            |                        | ZA 9510991 A                            | 11-06-1996             |
| JP 5043403                                      | A          | 23-02-1993             | AUCUN                                   |                        |
| EP 0895805                                      | A          | 10-02-1999             | FR 2767069 A1                           | 12-02-1999             |
|   |            |                        | EP 0895805 A1                           | 10-02-1999             |
|   |            |                        | JP 11156175 A                           | 15-06-1999             |
|   |            |                        | US 6087403 A                            | 11-07-2000             |