

(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
08 mars 2018 (08.03.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/041886 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A01N 25/02 (2006.01) *C11D 7/50* (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
A01N 31/02 (2006.01) *A01P 7/04* (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)

ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/071750

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :

30 août 2017 (30.08.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1658053 30 août 2016 (30.08.2016) FR

(71) Déposant : OLEON NV [BE/BE] ; Assenedestraat 2, 9940
EVERGEM (BE).

(72) Inventeurs : DEPREY, Sophie ; 263, rue de la Victoire,
60280 MARGNY-LES-COMPIEGNE (FR). RAVIER,
Pierre ; 26 rue du Président Sorel, 60200 COMPIEGNE
(FR).

(74) Mandataire : MCDADE, Sophie ; LLR, 11, boulevard de
Sébastopol, 75001 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: DISSOLVENT COMPOSITION, STABLE UNDER COLD CONDITIONS

(54) Titre : Composition dissolvante stable à froid.

(57) Abstract: A composition comprising: -at least 25% of a fatty acid methyl ester having from 6 to 14 carbon atoms, or a mixture of such methyl esters; -at least 15% of dimethyl sulfoxide, or DMSO; and -at least 5% of a glyceryl fatty acid monoester having from 6 to 14 carbon atoms or a mixture of such glyceryl monoesters; the percentages being percentages by weight relative to the total weight of the composition. This composition is stable at low temperature and may be used as a cleaning, dissolvent, dispersant and/or diluent composition, especially for active principles in the plant protection field.

(57) Abrégé : Une composition comprenant : - au moins 25% d'un ester méthylique d'acide gras ayant de 6 à 14 atomes de carbone, ou d'un mélange de tels esters méthyliques; - au moins 15% de diméthylsulfoxyde, ou DMSO; et - au moins 5% d'un monoester de glycéryle et d'un acide gras ayant de 6 à 14 atomes de carbone ou d'un mélange de tels monoesters de glycéryle; les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la composition. Cette composition est stable à basse température et peut être utilisée en tant que composition nettoyante, dissolvante, dispersante et/ou diluante notamment de principes actifs dans le domaine phytosanitaire.



WO 2018/041886 A1

Composition dissolvante stable à froid

Domaine de l'invention

La présente invention concerne une composition permettant le nettoyage, la dispersion, la désagrégation, la solubilisation et/ou la dissolution, partiel ou total, à basse température de substances peu ou pas hydrophiles, et en particulier des actifs phytosanitaires ou du polyuréthane, ainsi que l'utilisation à basse température.

Art antérieur

Le diméthylsulfoxyde (DMSO), est un composé de formule brute $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, de poids moléculaire 78.13 g/mol et de numéro CAS: 67-68-5. Ce composé très polaire est un solvant de divers polymères et résines organiques et peut être utilisé pour nettoyer des résidus de peintures ou de copolymère styréniques. Cependant, son point de cristallisation élevé (18°C) en fait un composé difficile à manipuler et à conserver.

Pour remédier à ce problème, il est connu d'utiliser la N-méthyl-2-pyrrolidone ou 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP : un amide cyclique (lactame) souvent utilisée en tant que solvant organique très fluide, liquide à 0°C) et qui présente un meilleur profil toxicologique.

Il est également connu d'utiliser des mélanges de solvants. Par exemple le Rhodiasolv PolarTM clean est un mélange d'esteramide et de diamide. Ce solvant est liquide à 0°C et est utilisé dans la formulation de produits phytopharmaceutiques (ou produits de protection des plantes) pour solubiliser les actifs phytosanitaires. Cependant, ces amides et mélanges d'amides présentent également une toxicité non négligeable, ce qui est défavorable à leur utilisation.

Description générique de l'invention

L'objectif de l'invention est de formuler un mélange, ou prémix, de solvants, liquide au moins à 0°C et ayant un profil toxicologique possiblement amélioré.

Un des objets de l'invention est donc une composition comprenant :

- au moins 25% d'un ester méthylique d'acide gras ayant de 6 à 14 atomes de carbone, ou d'un mélange de tels esters méthyliques;
- au moins 15% de diméthylsulfoxyde, ou DMSO; et

- au moins 5% d'un monoester de glycéryle et d'un acide gras ayant de 6 à 14 atomes de carbone ou d'un mélange de tels monoesters de glycéryle; les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la composition.

5 Un ester méthylique d'acide gras est un alkanoate de méthyle à chaîne aliphatique, ladite chaîne pouvant être branchée ou linéaire, saturée ou insaturée. Les acides gras sont de préférence d'origine végétale/animale. Ils peuvent provenir par exemple de l'huile de palme, de coprah, de palmiste ou de tournesol.

L'ester méthylique d'acide gras est de préférence un monoester. L'acide gras est de
10 préférence saturé. Il peut cependant être polyinsaturé, et en particulier mono-, bi- ou tri-insaturé.

Des esters méthyliques d'acides gras en C8 et C10 (c'est-à-dire dont les acides gras comprennent 8 ou 10 atomes de carbone) ont montré une synergie particulière en
15 association avec le DMSO. De même des esters méthyliques en C6 ont également montré des propriétés particulières lorsque associés au DMSO. Alternativement, des esters d'acides gras en C12 et C14 peuvent également être utilisés. Il en est de même pour des esters en C7, C9, C11, C13 et C15. La concentration relative en masse des esters de méthyle en C8-C10 par rapport aux autres esters peut avantageusement être
20 supérieure à 75%, de préférence 85%. Les mélanges d'esters de méthyle, tels que le Radia 7983 ou le cocoate de méthyle, sont particulièrement adaptés à la composition selon l'invention.

Les esters méthyliques d'acides gras peuvent être utilisés purs ou en mélanges
25 dans la composition. Ainsi un mélange d'esters comprenant, ou consistant essentiellement en, esters méthyliques en C8 et C10, éventuellement en association avec un ou plusieurs esters méthyliques en C6, peut aboutir à une composition présentant un fort pouvoir dissolvant. Cependant la concentration relative en masse des esters méthyliques d'acides gras en C6 par rapport aux autres esters méthyliques
30 est avantageusement inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou égale à 5%, par exemple de 1 à 5%. Un tel mélange peut être un produit d'origine naturel et peut donc contenir une faible proportion d'autres esters, par exemple en C6 (<1%) ou C12 (<2%).

35 L'acide gras de l'ester méthylique d'acide gras peut également comprendre, ou avoir, de 8 à 12 atomes de carbone, de préférence de 8 à 10 atomes de carbone.

La proportion de l'ester méthylique ou du mélange d'esters méthyliques d'acide gras dans la composition est de préférence d'au moins 27%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55% ou 60% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

5

Alternativement, la proportion de l'ester méthylique, ou du mélange d'esters méthyliques, d'acide gras est de préférence d'au plus 25%, 27%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55% 60% ou 70% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

10 La proportion d'ester(s) méthylique(s) peut ainsi aller de 25% à 70%, de 25% à 80%, de 30% à 60%, et/ou de 40 à 50%.

La proportion de DMSO est de préférence d'au plus 75%, 70%, 65%, 60%, 55%, 50%, 45%, 40% ou 35% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

15 Alternativement la proportion de DMSO est de préférence d'au moins 17%, 20%, 35%, 40%, 45%, 50% ou 55% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

La proportion de DMSO comprise dans le mélange peut ainsi varier de 15% à 65%, de 17% à 60%, de 20 à 50%, et/ou de 15 à 45 %.

20 Un monoester de glycéryle et d'un acide gras est un monoalcanoate de glycéryle à chaîne aliphatique, ladite chaîne pouvant être branchée ou linéaire, saturée ou insaturée. Les acides gras sont de préférence d'origine végétale/animale. Ils peuvent provenir par exemple de l'huile de palme, de coprah, de palmiste ou de tournesol. De préférence ils proviennent de l'huile de palmiste.

25

L'acide gras est de préférence saturé.

Des esters glycériques d'acides gras en C8, C10 et C12 (c'est-à-dire dont les acides gras comprennent 8, 10 ou 12 atomes de carbone) ont montré une synergie particulière pour permettre le maintien d'une phase liquide homogène à 0°C. Alternativement des monoesters de glycéryle (ou glycérol) d'acides gras en C6 et C14 peuvent également être utilisés. Il en est de même pour des esters en C7, C9, C11 et C13. Lorsque des mélanges de monoester de glycéryle C8-C10 sont utilisés, la concentration relative en masse des esters en C8-C10 par rapport aux autres esters peut avantageusement être supérieure à 85%, de préférence 90%. Le caprylate de glycéryle et le laurate de glycéryle ainsi qu'un mélange caprylate/caprato de glycéryle sont des ingrédients

30

35

préférés de la composition selon l'invention. La proportion en masse de caprylate/caprate peut être d'environ 3/1.

Lorsqu'un mélange de monoesters glycériques est utilisé, la concentration relative
5 en masse des monoesters glycériques d'acides gras en C6 par rapport aux autres esters méthyliques est avantageusement inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou égale à 5%, par exemple de 1 à 5%. Un tel mélange peut être un produit d'origine naturel et peut donc contenir une faible proportion d'autres composés, par exemple moins de 15% en masse, voire moins de 10% en masse.

10 La proportion du monoester glycérique d'acides gras, ou du mélange de monoesters glycérique d'acide gras, dans la composition est de préférence d'au moins 7%, 8%, 10%, 13%, 15%, 17%, 20%, 25% ou 50% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Une concentration de plus de 10% en masse d'ester glycérique est particulièrement
15 préférée.

Alternativement, la proportion du monoester glycérique d'acides gras, ou du mélange de monoesters de glycérol est de préférence d'au plus 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 45%, 50%, 55% ou 60% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

20 La proportion de monoester(s) de glycéryle peut ainsi aller de 5% à 60%, de 8% à 60%, et/ou de 10 à 30% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Selon une variante préférée de l'invention le rapport de concentration massique entre le DMSO et l'ester de méthyle d'acide gras dans la composition peut varier de 1 à 0,5. Selon une autre variante de l'invention la composition peut comprendre en
25 outre du monopropylène glycol (par exemple de 0,01 à 30 % en masse), de la triacétine (0,01% à 30%) et/ou un ou plusieurs esters de succinate tel que du diisoamyl succinate (par exemple de 0,01% à 40 % en masse). Les proportions sont indiquées par rapport à la masse totale de la composition.

Selon une variante préférentielle de l'invention, la composition comprend en
30 masse, par rapport à la masse totale de la composition, au moins 5 % de monopropylène glycol, plus préférentiellement au moins 10 %, et encore plus préférentiellement au moins 15 % de monopropylène glycol.

L'ajout de monopropylène glycol peut permettre de réduire (par exemple de
35 5 % en masse totale de la composition) la quantité de monoester de glycéryle.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention ne contient essentiellement que (c'est-à-dire à 90% ; de préférence à 95% en masse, voire 99%) du DMSO, au moins un ester méthylique d'acide gras, ou un mélange de tels esters et au moins un monoester glycérique d'acide gras, ou un mélange de tels monoesters.

5

Une telle composition peut éventuellement cependant comprendre, en outre, un composé choisi dans le groupe constitué par, le monolaurate diacétate de glycérol, le dilaurate acétate de glycérol, l'ester diméthyle isosorbide (DMI) (cas n° : 93920-28-6 / RADIA 7926 société OLEON) et l'isostéramide (un mélange de laurylamide DEA (cas n°92680-75-6, société Antaichem) et de cocamide DEA (cas n°=68603-42-9 ; société CHEMOS)) et les mélanges de ceux-ci. La proportion en masse de ce composé par rapport à la masse totale de la composition selon l'invention être d'au moins 5%, de préférence d'au moins 10%, ou peut varier de 0,01 à 30%.

15 La composition selon l'invention peut avantageusement être utilisée pour la dispersion, la dilution, et en particulier la solvation d'un composé actif ou d'un mélange de ceux-ci. Cette utilisation ainsi qu'une méthode de dilution et en particulier une méthode de solvation comprenant une étape de mélange avec un composé actif fait aussi partie de l'invention. Aussi un objet de l'invention est une composition active
20 comprenant une composition telle que décrite précédemment et qui comprend en outre un composé actif en solution. Dans ce cas les proportions d'une telle composition selon l'invention sont à mesurer à l'exclusion du ou des composés actifs. Le composé actif dissout peut constituer en masse de 5 à 40% de la composition active.

Par « composé actif » on entend notamment un produit phytosanitaire, un produit
25 phytopharmaceutique, un pesticide, un herbicide (par exemple un composé de la famille des pyridylphényléthers), un fongicide, un insecticide et/ou un biopesticide.

Par exemple ce composés actif peuvent être choisis dans le groupe constitué par les fongicides : difenoconazole, époxiconazole, triadimefon, chlorpyrifos et
30 cinnamaldéhyde ; les herbicides : diclofop, quizalofop-p-éthyl, propanil, un pyridylphényléther tel que le clodinafop propargyl, pendimethalin, pinoxaden, oxyfluorfen et trifluralin ; l'insecticide propoxur ; les biopesticides comme des bactéries telles que *Bacillus thuringiensis* (Bt) et/ou la toxine Bt, ou *Bacillus subtilis*, des champignons entomopathogènes tels que *Beauveria bassiana*, *Lecanicillium* spp.,
35 *Metarhizium* spp., des phéromones d'insectes, ainsi que toute autre substance émise par un insecte, des produits issus de la fermentation, tel que par exemple l'actif

insecticide Spinosad et le chitosan.

Le composé actif peut également être choisi dans le groupe des minéraux d'origine naturelle, tels que le bicarbonate de sodium, les terres de diatomées, le silicate de potassium. Plus généralement le terme « composé actif » s'étend à tout produit naturel dérivé de plante et/ou d'extraits de plantes tel que des alcaloïdes, terpénoïdes, dérivés phénoliques, huiles végétales (huile de colza, huile de neem), acides gras, huiles essentielles (géraniol, thymol) etc.

10 La composition active est de manière particulièrement préférée stable à faibles température, par exemple à 0°C. De préférence une telle composition stable est liquide, monophasé et éventuellement transparente à cette température. Ainsi l'invention porte également sur une méthode de stabilisation de compositions comprenant des principes actifs à des températures allant de 5 à 10°C, de préférence de 0 à 25°C et même de -
15 5°C à 30°C.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'une composition telle que décrite précédemment en tant qu'agent nettoyant, notamment comme agent nettoyant de mousses de polyuréthane. Cet objet s'étend à une méthode de nettoyage comprenant
20 l'application sur une surface souillée d'un composé organique, tel qu'un composé à base de polyuréthane, de la composition selon l'invention, suivi éventuellement d'une étape de mélange et de retrait dudit mélange de ladite surface.

Un autre objet de l'invention s'étend également à un procédé de fabrication d'une
25 composition et/ou d'une composition active telles que décrite dans la présente demande. Ce procédé comprend notamment une étape de mélange du DMSO avec ledit, ou lesdits, ester(s) méthylique(s) d'acide gras et le dit, ou lesdits, monoester(s) de glycéryle et d'acide gras. Eventuellement le procédé comprend également le mélange des autres composés, actifs ou autres décrits dans la demande.

30

D'autres modes de réalisation deviendront apparents à la lecture des exemples ci-dessous, qui sont décrit pour mieux expliciter l'invention.

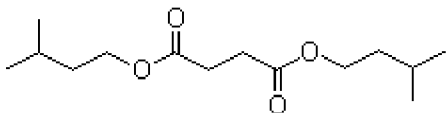
Exemple 1 : Compositions dispersantes selon l'invention et comparaison avec d'autres compositions

Matériels et méthodes :

5

Les produits utilisés sont :

- DMSO (grade technique – Arkema)
- Mélange d'esters méthyliques d'acide gras en C₆-C₁₀ (CAS N° 68937-83-7), commercialisé sous la référence RADIA 7983 – par la société OLEON. Ce mélange comprend de 98,5% à 100% d'esters méthyliques d'acide gras. Il comprend de 48 à 70 % d'esters méthyliques d'acides gras en C₈ (No. CAS 85566-26-3), de 30 à 50% d'esters méthyliques d'acides gras en C₁₀ (No. CE : 287-636-4), au moins 4,5% d'esters méthyliques d'acide gras en C₆ et 2% ou moins d'esters méthyliques d'acide gras en C₁₂.
- Mélange d'esters méthyliques d'huile de coco (CAS N° 67762-40-7), ou cocoate de méthyle, commercialisé sous la référence RADIA 7112 par la société OLEON et comprenant les proportions en masse d'esters méthyliques suivantes, par rapport à la masse totale du mélange : C₁₂ = 74,6%, C₁₄ = 24,4%, C₁₆ = 0,7% et autres = 0,3%.
- Radia 7907 produit d'origine végétal commercialisé par la société OLEON et comprenant 85% minimum de monoester de glycéryle et 85% minimum de caprylate de glycéryle (CAS N°. 26402-26-6). Après analyse le produit utilisé contient 85,9% en masse de monesters de glycéride, dont 98% est du caprylate de glycéryle.
- Monoesters de glycéryle d'huile de palmiste, ou MGHP, (Cas No. 27215-38-4) de composition suivante, en masse, :Glycérol : 1% ; monoglycérides C₆ : 0,3 % ; monoglycérides C₈ : 6,1% ; monoglycérides C₁₀ : 9,4% ; monoglycérides C₁₂ : 67,1% ; monoglycérides C₁₄ : 10,8% ; monoglycérides C₁₆ : 1,6% ; monoglycérides C₁₈ : 0,2% ; diglycéride C₈-C₈ : 0,2% ; diglycéride C₈-C₁₀ : 0,3% ; diglycéride C₁₀-C₁₀ : 1,6% ; diglycéride C₁₀-C₁₂ : 0,3% ; diglycéride C₁₂-C₁₂ : 0,4% ; diglycéride C₁₂-C₁₄ : 0,1% ; autres composés 0,6%. BILAN : Glycérol : 1% ; monoglycérides : 95,5% (monoglycérides C₆-C₁₄ : 93,7%) et diglycérides : 3%.
- Diisoamylsuccinate (Cas N°. 818-04-2) pureté : 90 % en masse (de l'alcool isoamylique fait partie des composés résiduels - obtenu de la société OLEON).



- Monopropylène glycol (MPG) d'origine végétale (commercialisé sous la référence RADIANOL (TM) 4713 par la société OLEON, pureté $\geq 99,5\%$ en masse).

Note : Les pourcentages exprimés sont en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Tableau I : Proportions des composants des compositions 1 à 12 en pourcentage de masse par rapport à la masse totale de la composition.

Compositions	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
DMSO	50 %	40%	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %
Monopropylène glycol		20%		10 %	15 %	5 %		20 %		10 %	15 %	5 %
Radia 7983	50 %	40%	40 %	40 %	40 %	40 %			40 %	40 %	40 %	40 %
Radia 7907(incl. caprylate de glycéryle)			20 %	10 %	5 %	15 %	20 %					
Radia 7112							40 %	40 %				
MGHP									20 %	10 %	5 %	15 %

Le matériel utilisé est:

- Des flacons de 15mL
- Une enceinte réfrigérée à 0°C (Panasonic – MR-154-PE)
- Des pipettes de 3mL
- Une balance de précision (OHAUS Adventurer Pro AV264C)

Mode opératoire

Un flacon de 15mL est placé sur la balance de précision. Chaque composant est ajouté dans les proportions indiquées dans le tableau I.

Pour la composition 1, 5g de DMSO et 5g de RADIA™ 7983 sont ajoutés dans le

flacon.

Pour la composition 2, 4g de DMSO, 2g de RADIANOL™ 4713, 4g de RADIA™ 7983 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 3, 4g de DMSO, 4g de RADIA™ 7983 et 2g de RADIA™ 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 4, 4g de DMSO, 1g de RADIANOL™ 4713, 3g de RADIA™ 7983 et 1g de RADIA 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 5, 4g de DMSO, 1,5g de RADIANOL™ 4713, 4g de RADIA 7983 et 0,5g de RADIA 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 6, 4g de DMSO, 0,5g de RADIANOL™ 4713, 4g de RADIA 7983 et 1,5g de RADIA 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 7, 4g de DMSO, 4g de RADIA 7112 et 2g de RADIA 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 8, 4g de DMSO, 2g de RADIANOL™ 4713, 4g de RADIA 7112 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 9, 4g de DMSO, 4g de RADIA™ 7983 et 2g de MGHP sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 10, 4g de DMSO, 1g de RADIANOL™ 4713, 4g de RADIA 7983 et 1g de MGHP sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 11, 4g de DMSO, 1,5g de RADIANOL™ 4713, 4g de RADIA 7983 et 0,5g de MGHP sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 12, 4g de DMSO, 0,5g de RADIANOL™ 4713, 3g de RADIA 7983 et 1,5g de MGHP sont ajoutés dans le flacon.

Une fois ces additions effectuées, le flacon est refermé et agité à la main pendant quelques secondes afin d'obtenir un mélange homogène. Selon les recommandations de la norme CIPAC MT39 (2009) pour l'évaluation de la stabilité des produits phytosanitaires à 0°C, un échantillon est ensuite placé dans l'enceinte réfrigérée à 0°C, et un autre est placé à température ambiante. Après 7 jours de repos, les flacons sont observés.

30 Tableau II Résultats :

Compositi on	1	2	3	4	5	6	7	8
Aspect à T° ambiante	Liquide limpide	2 phases	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	2 phases
Aspect à 0°C	2 phases	/	Liquide limpide	Liquide limpide	2 phases	Liquide limpide	Liquide limpide	/

Composition	9	10	11	12
Aspect à T° ambiante	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide
Aspect à 0°C	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide

Le fait de mélanger du DMSO avec un ester de méthyle ne donne pas un mélange stable à 0°C, de même avec l'ajout d'un polyol tel que le monopropylène glycol. Par contre l'ajout d'un monoester de glycéryle (compositions selon l'invention 3, 4, 6, 7 et 9 à 12), permet de stabiliser un mélange DMSO/ester de méthyle à 0°C et donner un liquide limpide avec ou sans présence de monopropylène glycol.

10 Exemple 2 : Exemple comparatif : Etude du comportement de compositions binaires des trois composants de la composition selon l'invention

Composants :

Les produits utilisés sont :

- DMSO (grade technique – Arkema)
- 15 -Radia 7907 comprenant au moins 85 % en masse de caprylate de glycéryle (CAS N°. 26402-26-6).
- Mélange d'esters méthyliques en C6-C10 (CAS N° 68937-83-7), commercialisé sous la référence RADIA™ 7983 – par la société OLEON.
- Mélange d'esters méthyliques d'huile de coco (CAS N° 61788-59-8), ou cocoate de méthyle, commercialisé sous la référence RADIA™ 7112 par la société OLEON.
- 20 -MGHP.

Tableau III : Proportions des composants en pourcentage massique par rapport au poids total de la composition

Compositions	13	14	15	16	17	18
DMSO	50%			50,0%		
Esters de méthyle C ₆ /C ₁₀		50%			50,0%	
Radia 7907 (incl. Caprylate de glycéryle)	50%	50%	50,0%			

Cocoate de méthyle			50,0%			50,0%
MGHP				50,0%	50,0%	50,0%

Le matériel utilisé est:

- Des flacons de 15mL
- Une enceinte réfrigérée à 0°C (Panasonic – MR-154-PE)
- 5 - Des pipettes de 3mL
- Une balance de précision (OHAUS Adventurer Pro AV264C)

Mode opératoire

Le flacon de 15mL est placé sur la balance de précision, chaque composant est ajouté
 10 dans les proportions indiquées. La synthèse est répétée pour obtenir un total de 3 échantillons de 10g de compositions.

Pour la composition 13, 5g de DMSO et 5g de RADIA™ 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 14, 5g de RADIA™ 7983 et 5g de RADIA™ 7907 sont ajoutés dans
 15 le flacon.

Pour la composition 15, 5g de RADIA™ 7112 et 5g de RADIA™ 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 16, 5g de DMSO et 5g de MGHP sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 17, 5g de RADIA™ 7983 et 5g de MGHP sont ajoutés dans le
 20 flacon.

Pour la composition 18, 5g de RADIA™ 7112 et 5g de MGHP sont ajoutés dans le flacon.

Pour chaque composition le flacon est refermé et agité à la main pendant quelques
 25 secondes afin d'obtenir un mélange homogène. Suivant les recommandations des normes CIPAC MT39 concernant la stabilité des produits phytosanitaires à 0°C, un des flacons synthétisés pour chaque composition est ensuite placé dans l'enceinte réfrigérée à 0°C, un autre est placé à température ambiante. Après 7 jours de repos, les flacons sont observés et les résultats présentés dans le tableau IV.

30

Tableau IV

Compositions	13	14	15	16	17	18
Aspect à T°	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide

ambiante	limpide	limpide	limpide	limpide	limpide	limpide
Aspect à 0°C	solide	solide	solide	solide	solide	solide

Résultats : Les compositions binaires sont liquides à température ambiante mais cristallisent à 0°C. De manière inattendue, comme vu précédemment, le mélange des trois composants permet d'obtenir une composition liquide à 0°C.

5

Exemple 3 : Etude comparative entre des compositions selon l'invention et d'autres compositions dispersantes, le Rhodiasolv POLARCLEAN et le NMP

Matériels et méthodes :

10

Composants

Les produits utilisés sont :

- DMSO (grade technique – Arkema)
- Monopropylène glycol (RADIANOL™ 4713 – OLEON)
- 15 - Composition comprenant au moins 85% en masse de caprylate de glycéryle (Radia™ 7907 – OLEON)
- Mélange d'esters méthyliques C6/C10 (RADIA™ 7983 – OLEON)
- Mélange d'esters méthyliques d'huile de coco (RADIA™ 7112 – OLEON)
- Diisoamylsuccinate (OLEON)
- 20 - Caprylate/caprato de glycéryle (No. CAS 91052-46-9). Ce mélange est généralement obtenu par estérification de l'acide caprique et caprylique avec le glycérol. La composition de ce mélange est la suivante :

Composition du caprylate/caprato de glycéryle :

	% masse/masse totale
glycérol	2,3
monoglycérides C6	0,1
monoglycérides C8	69,8
monoglycérides C10	22,9
diglycéride C8-C8	3,2
diglycéride C8-C10	1,3
diglycéride C10-C10	0,1
Autres composés	0,3
BILAN	
glycérol	2,3

monoglycérides	92,8
diglycérides	4,6
triglycérides	0,0

- 5 - Un estéramide; le METHYL-5-(DIMETHYLAMINO)-2-METHYL-5-OXOPENTANOATE (CAS N° 1174627-68-9) commercialisé sous la marque Rhodiasolv Polarclean par la société RHODIA. Il y a entre 70 et 90% de ce composé.

Tableau V: Proportions des composants en pourcentage massique par rapport à la masse totale de composition

Composition	19	20	21	22	23
DMSO	30,0%	20,0%	30,0%	40,0%	40,0%
Monopropylène glycol				10,0%	5,0%
RADIA 7983	15,0%	20,0%	30,0%	30,0%	30,0%
RADIA™7907 85% Caprylate de Glycérile		20,0%	10%	20,0%	10,0%
Cocoate de méthyle	15,0%	20,0%	30,0%		
Diisoamyl succinate	20,0%	20,0%			15,0%
Caprylate/Caprato de glycérile	20,0%				

10

Le matériel utilisé est:

- Des flacons de 15mL
- Une enceinte réfrigérée à 0°C (Panasonic – MR-154-PE)
- Des pipettes de 3mL
- 15 - Une balance de précision (OHAUS Adventurer Pro AV264C)
- Un verre de montre
- Une spatule
- Un tensiomètre de marque K100 vendu par la société KRÜSS GmbH, Borsteler Chaussee 85, 22453 Hambourg, Allemagne.
- 20 - Un cristalliseur de 70mL
- Une lame en platine
- Un logiciel KRÜSS Laboratory
- Un viscosimètre/densimètre SVM 3000 – Anton Paar

Mode opératoire :

5

Pour chaque composition le flacon de 15mL est placé sur la balance de précision. Chaque composant est ajouté dans les proportions indiquées pour avoir en tout 10g de composition.

10 Pour la composition 19, 3g de DMSO, 1,5g de RADIA™ 7983, 1,5g de RADIA™ 7112, 2g de diisoamyl succinate et 2g de Caprylate/Caprates de glycéryle sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 20, 2g de DMSO, 2g de RADIA 7983™, 2g de RADIA™ 7907, 2g de RADIA 7112 et 2g de diisoamyl succinate sont ajoutés dans le flacon.

15 Pour la composition 21, 3g de DMSO, 3g de RADIA™ 7983, 1g de RADIA™ 7907, 3g de RADIA 7112 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 22, 4g de DMSO, 1g de RADIANOL™ 4713, 3g de RADIA™ 7983 et 2g de RADIA™ 7907 sont ajoutés dans le flacon.

Pour la composition 23, 4g de DMSO, 0,5g de RADIANOL™ 4713, 3g de RADIA™

20 7983, 1g de RADIA™ 7907 et 1,5g de diisoamylsuccinate sont ajoutés dans le flacon.

Une fois les additions effectuées, chaque flacon est refermé et agité à la main pendant quelques secondes afin d'obtenir un mélange homogène. Il est ensuite placé dans l'enceinte réfrigérée à 0°C (CIPAC MT 39), un échantillon de 10g d'un produit déjà sur le marché (le Rhodiasolv Polarclean™) est aussi placé dans l'enceinte réfrigérée à 0°C. Après 7 jours de repos, les flacons sont observés. Un échantillon est aussi laissé à température ambiante et observé après 7 jours.

Les compositions de formules 19 à 23 et les dispersants de l'art antérieur sont testés en tension de surface pour connaître le pouvoir de mouillabilité de ceux-ci en utilisant une fine plaque (appelée plaque de Wilhemy) reliée à une balance de précision. La méthode de la lame de Wilhelmy sur le K100 est utilisée. Un cristallisateur de 70mL rempli avec 30mL de produit à tester est placé dans le K100. La lame de platine est disposée au-dessus du produit. Grâce à la force ressentie par la lame dans le liquide, le logiciel KRUS Laboratory détermine la tension de surface du liquide. La viscosité et la densité sont également mesurées. Les résultats sont compilés dans le Tableau VI.

Tableau VI :

Composition	19	20	21	22	23	Rhodia solv POLAR CLEAN TM	NMP
Aspect à T° ambiante	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide
Aspect à 0°C	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide
Tension de surface à 20°C (mN/m)	29,3	22,9	29,3	29,1	28,8	37,3	40
Viscosité à 20°C (mm ² /s)	5,025	3,863	5,738	5,684	3,859	8,659	1,7
Masse volumique à 20°C (g/cm ³)*	1,000	0,990	0,978	0,957	0,944	1,043	1,03
Etiquetage *	/	/	/	/	/	H319	H315 / H319 / H335 / H360D

5 * conformément au règlement (CE) n° 1272/2008 des produits chimiques

Les compositions 19, 20, 21, 22 et 23 et les produits de l'art antérieur sont tous liquides à 0°C. Ces produits sont compatibles avec des tests de solubilisation d'actifs. De plus, les tensions de surface mesurées sont plus basses pour les compositions selon l'invention que pour les produits concurrents, ce qui est en faveur d'une bonne dispersion des poudres dans ces liquides. Les propriétés physico-chimiques des compositions selon l'invention sont comparables aux produits déjà utilisés pour la solubilisation d'actifs phytosanitaires. L'utilisation du diisoamylsuccinate permet de faire diminuer la viscosité et favorise la solubilisation des actifs.

Exemple 4 : Compositions solubilisantes de types 19 à 21 comprenant un produit actif solubilisé selon l'invention et essais comparatifs

Les produits utilisés sont :

- 5
 - DMSO (grade technique – Arkema)
 - Monopropylène glycol (RADIANOL™ 4713 – OLEON)
 - RADIA™ 7907 – OLEON ; 85% en masse de Caprylate de glycéryle
 - Mélange d'esters méthyliques C₆/C₁₀ (RADIA™ 7983 – OLEON)
 - Esters méthyliques d'huile de coco (RADIA™ 7112 – OLEON)
- 10
 - Diisoamylsuccinate (OLEON)
 - Caprylate/caprato de glycéryle (No. CAS 91052-46-9)
 - Clodinafop-propargyl : herbicide solide, pureté > 98%
 - Esteramide (Rhodiasolv Polarclean™ – RHODIA)
- 15 Le matériel utilisé est:
 - Des flacons de 15mL et 60 mL
 - Une enceinte réfrigérée à 0°C (Panasonic – MR-154-PE)
 - Des pipettes de 3mL
 - Une balance de précision (OHAUS Adventurer Pro AV264C)
- 20
 - Un verre de montre
 - Une spatule
 - Un tensiomètre de marque K100 vendu par la société KRÜSS GmbH, Borsteler (cf supra)
 - Un cristalliseur de 70mL
- 25
 - Une lame en platine
 - Un logiciel KRÜSS Laboratory
 - Un viscosimètre/densimètre (cf supra)

Méthode d'obtention de la Composition 21

30

Une composition 21 (cf. exemple 3) selon l'invention est préparée selon le mode opératoire suivant : Un flacon de 60mL est placé sur la balance de précision, chaque composant est ajouté dans les proportions indiquées pour obtenir 50g de Composition 21, c'est-à-dire que 15g de DMSO, 15g de RADIA™ 7983, 15g de RADIA™ 7112 et 5g

35 de RADIA™ 7907 sont ajoutés dans le flacon. Celui-ci est refermé et agité à la main pendant quelques secondes afin d'obtenir un mélange homogène.

2,4g de clodinafop-propargyl sont pesés dans un verre de montre. 4g de composition selon l'invention ou de Rhodiasolv Polarclean™ sont ensuite pesés dans un flacon de 15mL, les 2,4g de clodinafop-propargyl sont ajoutés à l'aide d'une spatule en métal, la
 5 masse est ajustée à 10g en ajoutant soit de la composition 21 soit du Rhodiasolv Polarclean™, suivant le cas. Chaque flacon est refermé et agité pendant quelques minutes afin de solubiliser l'actif. L'opération se répète afin de préparer deux flacons avec la composition 21 + le clodinafop-propargyl et deux flacons avec le Rhodiasolv Polarclean™ + le clodinafop-propargyl. Un flacon de chaque est ensuite placé à
 10 température ambiante et l'autre dans l'enceinte réfrigérée à 0°C pendant 7 jours. L'observation des flacons est réalisée après les 7 jours de repos. L'éventuelle présence de cristaux en solution est recherchée.

Résultats :

15 Les résultats sont compilés dans le tableau VII.

Tableau VII

Composition No.	21	Rhodiasolv POLARCLEAN™
24% of Clodinafop Propargyl 7 jours à T° ambiante	Liquide limpide	Liquide limpide
24% of Clodinafop Propargyl 7 jours à 0°C	Liquide limpide	Liquide limpide

Aucun cristal de clodinafop-propargyl n'est observé après 7 jours à température
 20 ambiante ou à 0°C.

Méthode pour les compositions 19 et 20 (Cf. Exemple 3).

Un flacon de 60mL est placé sur la balance de précision, chaque composant est ajouté
 25 dans les proportions indiquées pour avoir en tout 50g de compositions 19 et 20. Pour la composition 19, 15g de DMSO, 7,5g de RADIA™ 7983, 7,5g de RADIA™ 7112, 10g de Caprylate/Caprato de glycéryle et 10g de diisoamylsuccinate sont ajoutés dans un flacon. Pour la composition 20, 10g de DMSO, 10g de RADIA™ 7983, 10g de RADIA™ 7112, 10g de RADIA™ 7907 et 10g de diisoamylsuccinate sont ajoutés dans un flacon.
 30 Les flacons sont alors refermés et agités à la main pendant quelques secondes afin

d'obtenir un mélange homogène.

2,4g de clodinafop-propargyl sont pesés dans un verre de montre. 4g de composition selon l'invention 19 ou 20 ou de Rhodiasolv Polarclean™ sont ensuite pesés dans un flacon de 15mL, les 2,4g de clodinafop-propargyl sont ajoutés au solvant à l'aide d'une spatule en métal, la masse est ajustée à 10g en ajoutant la composition 22, 23 ou le Rhodiasolv Polarclean™ suivant le cas. Le flacon est refermé et agité pendant quelques minutes afin de solubiliser l'actif. L'opération se répète afin de préparer deux flacons avec chaque composition selon l'invention + le clodinafop-propargyl et deux flacons avec le Rhodiasolv Polarclean™ + le clodinafop-propargyl. Un flacon de chaque est ensuite placé à température ambiante et l'autre dans l'enceinte réfrigérée à 0°C pendant 7 jours. L'observation des flacons est réalisée après les 7 jours de repos. La présence de cristaux en solution est recherchée.

15 Résultats : Les résultats sont compilés dans le Tableau VIII

Tableau VIII

Composition No.	19	20	Rhodiasolv POLARCLEAN™
24% of Clodinafop Propargyl à 7 jours / à T° ambiante	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide
24% of Clodinafop Propargyl à 7 jours à 0°C	Liquide limpide	Liquide limpide	Liquide limpide

Aucun cristal de clodinafop-propargyl n'est observé après 7 jours à température ambiante ou à 0°C.

Exemple 5 : Utilisation de composition selon l'invention pour solubiliser de la mousse de polyuréthane et comparaison avec l'utilisation du NMP

25 Le matériel utilisé est:

- Un cristalliseur de 500 mL
- Un chronomètre
- Des morceaux de mousse polyuréthane (2,5x2,5x0,12 cm)
- Un Texturomètre 5 de marque TA1 de la société Lloyd Instruments

Méthode :

4 morceaux de mousse polyuréthane (PU) sont immergés dans un cristallisateur
5 contenant 200mL de composition 21 ou de NMP pendant 45 min. Les morceaux sont
ensuite retirés du cristallisateur et sont déposés sur du papier aluminium. La fermeté des
morceaux est ensuite testée en mode compression sur le texturomètre.

Par fermeté il est entendu la force requise pour atteindre une déformation prédéfinie de
10 la surface du produit testé. Cette force est exprimée en newtons (N). Les mesures de
fermeté ont été effectuées par texturométrie. Le test a été réalisé de la manière
suivante pour toutes les compositions et ingrédients testés :

Le texturomètre a été muni d'une sonde cylindrique (diamètre 12 mm, hauteur 50 mm).
15 Une précontrainte de 0,2 N a été appliquée à une vitesse de 100 mm / s. La vitesse de
descente de la sonde est de 20 mm / sec et la profondeur de pénétration de la sonde
est de 8 mm. Ce test est reproduit quatre fois pour chaque composition testée, à
chaque fois avec un morceau de mousse différent. Les valeurs moyennes des forces
maximales sont ensuite comparées pour chaque composition.

20

La fermeté de la mousse de polyuréthane rigide, testée dans les mêmes conditions que
décrites ci-dessus, est de 43N.

Résultats :

25

Les résultats sont présentés dans le tableau IX suivant :

Tableau IX

Composition N°	21	NMP
Force maximale (N)	0,22 +/- 0,06	0,20 +/- 0,06

30 Plus la force exercée par la sonde est faible, moins la mousse sera rigide et plus la
formulation aura dégradé la mousse. La composition 21 permet de solubiliser la
mousse PU aussi bien que la NMP. La composition 21 est un solvant qui se comportera
de la même manière que la NMP pour le domaine du nettoyage des mousses
polyuréthane.

Exemple 6

Une composition 22 selon l'invention a été obtenue en utilisant le mode opératoire
5 décrit ci-dessus. La composition 22 comprend 66% de Radia 7121 (cocoate de
méthyle C12/C14), 17% de DMSO et 7 % de MGHP.

Le mélange obtenu est homogène et reste stable après que les tests décrits ci-dessus
aient été effectués à 0°C.

REVENDICATIONS

1. Une composition comprenant :
- au moins 25% d'un ester méthylique d'acide gras ayant de 6 à 14 atomes de
 - 5 carbone, ou d'un mélange de tels esters méthyliques;
 - au moins 15% de diméthylsulfoxyde, ou DMSO; et
 - au moins 5% d'un monoester de glycéryle et d'un acide gras ayant de 6 à 14 atomes de carbone ou d'un mélange de tels monoesters de glycéryle;
- les pourcentages étant en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- 10
2. La composition selon la revendication 1, où l'acide gras dudit ester méthylique a de 8 à 12 atomes de carbone, de préférence de 8 à 10 atomes de carbone.
3. La composition selon la revendication 1 ou 2, où l'acide gras dudit monoester de
- 15 glycéryle a de 8 à 12 atomes de carbone.
4. La composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, ladite composition comprenant de 15 à 65% de DMSO.
- 20
5. La composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ladite composition comprenant de 25 à 80% d'ester(s) méthylique(s).
6. La composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ladite composition comprenant de 10 à 30% de monoester(s) de glycéryle.
- 25
7. La composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ladite composition comprenant également de 0,01 à 30 % en masse de monopropylène glycol et/ou de 0,01% à 40 % en masse d'ester(s) de succinate.
- 30
8. Une composition active comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ladite composition active comprenant en outre en solution un herbicide, un fongicide et/ou un insecticide.
9. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour
- 35 la dissolution d'un composé actif.

10. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comme agent nettoyant, notamment comme agent nettoyant de mousses de polyuréthane.

- 5 11. Procédé de mélange d'une composition et/ou d'une composition active selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit procédé comprenant une étape de mélange du DMSO avec ledit, ou lesdits, ester(s) méthylique(s) d'acide gras et ledit, ou lesdits, monoester(s) de glycéryle et d'acide gras.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/071750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N25/02 A01N25/30 A01N31/02 A01N35/02 C11D7/26
C11D7/50 A01P3/00 A01P7/04 A01P13/00

ADD.

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)

A01N C11D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/298902 A1 (TARANTA CLAUDE [DE] ET AL) 3 December 2009 (2009-12-03)	1-9,11
Y	les revendications et alinéas 53 et 71-112	1-9,11
Y	US 2010/075849 A1 (DIECKMANN YVONNE [DE] ET AL) 25 March 2010 (2010-03-25)	1-9,11
	les revendications et alinéas 40-125 et 157-160	
Y	WO 2013/156714 A1 (DEV CHIMIQUE ET D OUTIL SOC D [FR]; LAGNES SEBASTIEN [FR]) 24 October 2013 (2013-10-24)	1-7,10, 11
	the whole document	
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 application or patent 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

5 October 2017

Date of mailing of the international search report

13/10/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lorenzo Varela, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/071750

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 6 673 157 B1 (MCKIM ARTIE S [US] ET AL) 6 January 2004 (2004-01-06) les revendications; colonne 2, lignes 30-51; colonne 4, lignes 37-67; colonnes 5-8 et les exemples -----	1-7,9,11
X	WO 99/10438 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 March 1999 (1999-03-04)	1-7,9-11
Y	the whole document -----	1-7,9-11
Y	WO 2012/123408 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; RATSCHINSKI ARNO [DE]) 20 September 2012 (2012-09-20) les revendications; pages 14-16; page 17, lignes 10-31; page 22 et les exemples -----	1-11
Y	WO 89/12394 A1 (MONSANTO CO [US]) 28 December 1989 (1989-12-28) les revendications; page 3, lignes 6-20; page 6, lignes 20-30; page 7, lignes 1-14; page 18, lignes 24-28 et les exemples -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/071750

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009298902	A1	03-12-2009	AR 059814 A1 30-04-2008
		AU 2007224458 A1 20-09-2007	
		BR PI0708717 A2 07-06-2011	
		CA 2645280 A1 20-09-2007	
		CN 101420856 A 29-04-2009	
		EA 200801896 A1 28-04-2009	
		EP 2003980 A1 24-12-2008	
		JP 5902080 B2 13-04-2016	
		JP 2009529515 A 20-08-2009	
		JP 2013067648 A 18-04-2013	
		KR 20080106340 A 04-12-2008	
		MA 30685 B1 01-09-2009	
		PE 12822007 A1 02-03-2008	
		TW 200744447 A 16-12-2007	
		UA 86914 C2 25-05-2009	
		US 2009298902 A1 03-12-2009	
		WO 2007104720 A1 20-09-2007	
		ZA 200808566 B 23-12-2014	
US 2010075849	A1	25-03-2010	BR PI0719544 A2 21-01-2014
		CA 2669132 A1 05-06-2008	
		CN 101562969 A 21-10-2009	
		EA 200900654 A1 30-12-2009	
		EP 2117298 A2 18-11-2009	
		JP 5323715 B2 23-10-2013	
		JP 2010511005 A 08-04-2010	
		US 2010075849 A1 25-03-2010	
		WO 2008064990 A2 05-06-2008	
		ZA 200904516 B 29-09-2010	
WO 2013156714	A1	24-10-2013	FR 2989689 A1 25-10-2013
		WO 2013156714 A1 24-10-2013	
US 6673157	B1	06-01-2004	NONE
WO 9910438	A1	04-03-1999	AT 241672 T 15-06-2003
		DE 19737071 A1 04-03-1999	
		EP 1012211 A1 28-06-2000	
		WO 9910438 A1 04-03-1999	
WO 2012123408	A1	20-09-2012	AR 085677 A1 16-10-2013
		WO 2012123408 A1 20-09-2012	
WO 8912394	A1	28-12-1989	AU 609628 B2 02-05-1991
		BR 8906978 A 18-12-1990	
		CN 1052409 A 26-06-1991	
		DK 37690 A 09-04-1990	
		EP 0407473 A1 16-01-1991	
		JP H02504644 A 27-12-1990	
		WO 8912394 A1 28-12-1989	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/071750

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A01N25/02 A01N25/30 A01N31/02 A01N35/02 C11D7/26 C11D7/50 A01P3/00 A01P7/04 A01P13/00 ADD.		
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) A01N C11D		
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) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/298902 A1 (TARANTA CLAUDE [DE] ET AL) 3 décembre 2009 (2009-12-03)	1-9,11
Y	les revendications et alinéas 53 et 71-112	1-9,11
Y	US 2010/075849 A1 (DIECKMANN YVONNE [DE] ET AL) 25 mars 2010 (2010-03-25) les revendications et alinéas 40-125 et 157-160	1-9,11
Y	WO 2013/156714 A1 (DEV CHIMIQUE ET D OUTIL SOC D [FR]; LAGNES SEBASTIEN [FR]) 24 octobre 2013 (2013-10-24) le document en entier	1-7,10, 11
	----- -/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 5 octobre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/10/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lorenzo Varela, M

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	US 6 673 157 B1 (MCKIM ARTIE S [US] ET AL) 6 janvier 2004 (2004-01-06) les revendications; colonne 2, lignes 30-51; colonne 4, lignes 37-67; colonnes 5-8 et les exemples -----	1-7,9,11
X	WO 99/10438 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 mars 1999 (1999-03-04)	1-7,9-11
Y	le document en entier -----	1-7,9-11
Y	WO 2012/123408 A1 (BAYER CROPS SCIENCE AG [DE]; RATSCHINSKI ARNO [DE]) 20 septembre 2012 (2012-09-20) les revendications; pages 14-16; page 17, lignes 10-31; page 22 et les exemples -----	1-11
Y	WO 89/12394 A1 (MONSANTO CO [US]) 28 décembre 1989 (1989-12-28) les revendications; page 3, lignes 6-20; page 6, lignes 20-30; page 7, lignes 1-14; page 18, lignes 24-28 et les exemples -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/071750

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009298902	A1	03-12-2009	AR 059814 A1	30-04-2008
			AU 2007224458 A1	20-09-2007
			BR PI0708717 A2	07-06-2011
			CA 2645280 A1	20-09-2007
			CN 101420856 A	29-04-2009
			EA 200801896 A1	28-04-2009
			EP 2003980 A1	24-12-2008
			JP 5902080 B2	13-04-2016
			JP 2009529515 A	20-08-2009
			JP 2013067648 A	18-04-2013
			KR 20080106340 A	04-12-2008
			MA 30685 B1	01-09-2009
			PE 12822007 A1	02-03-2008
			TW 200744447 A	16-12-2007
			UA 86914 C2	25-05-2009
			US 2009298902 A1	03-12-2009
			WO 2007104720 A1	20-09-2007
			ZA 200808566 B	23-12-2014

US 2010075849	A1	25-03-2010	BR PI0719544 A2	21-01-2014
			CA 2669132 A1	05-06-2008
			CN 101562969 A	21-10-2009
			EA 200900654 A1	30-12-2009
			EP 2117298 A2	18-11-2009
			JP 5323715 B2	23-10-2013
			JP 2010511005 A	08-04-2010
			US 2010075849 A1	25-03-2010
			WO 2008064990 A2	05-06-2008
			ZA 200904516 B	29-09-2010

WO 2013156714	A1	24-10-2013	FR 2989689 A1	25-10-2013
			WO 2013156714 A1	24-10-2013

US 6673157	B1	06-01-2004	AUCUN	

WO 9910438	A1	04-03-1999	AT 241672 T	15-06-2003
			DE 19737071 A1	04-03-1999
			EP 1012211 A1	28-06-2000
			WO 9910438 A1	04-03-1999

WO 2012123408	A1	20-09-2012	AR 085677 A1	16-10-2013
			WO 2012123408 A1	20-09-2012

WO 8912394	A1	28-12-1989	AU 609628 B2	02-05-1991
			BR 8906978 A	18-12-1990
			CN 1052409 A	26-06-1991
			DK 37690 A	09-04-1990
			EP 0407473 A1	16-01-1991
			JP H02504644 A	27-12-1990
			WO 8912394 A1	28-12-1989
