

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 17179

(54) Compositions herbicides comprenant un composé actif comme herbicide et un antidote.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). A 01 N 25/32, 43/66, 47/00; C 07 D 263/04.

(22) Date de dépôt..... 4 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 5-2-1982.

(71) Déposant : NITROKEMIA IPARTELEPEK, résidant en Hongrie.

(72) Invention de : K. Görög, née Privitzer, E. Dudar, I. Gárdi, M. Kocsis, née Bágyi, S. Gaál et M. Tasnádi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne des compositions antidotes d'herbicides.

5 Il est bien connu qu'un grand nombre des herbicides disponibles dans le commerce peuvent causer également des dommages sérieux aux plantes cultivées à protéger. Cet effet phytotoxique est fonction de la dose employée et dépend fortement des conditions météorologiques. Certains herbicides connus sont fortement phytotoxiques même lorsqu'ils sont utilisés aux doses efficaces pour maîtriser la croissance végétale indésirable. De nombreux efforts ont été consacrés à la résolution de ce problème.

15 Selon le brevet hongrois n° 165 736, on ajoute des dichloroacétamides N,N-disubstitués aux herbicides connus en une quantité de 0,0001 à 30% en poids. Ces dichloroacétamides N,N-disubstitués sont décrits comme particulièrement efficaces en combinaison avec les herbicides du type des thiolcarbamates, des urées et des triazines.

20 Le brevet américain n° 3 131 509 décrit l'emploi de l'acide 1,8-naphtalique et de ses dérivés (anhydrides, esters, amides, etc) pour diminuer la phytotoxicité des herbicides connus.

25 Une activité de recherche considérable est en cours pour trouver d'autres composés appelés "antidotes" qui réduisent l'effet phytotoxique des herbicides connus à un niveau bien inférieur.

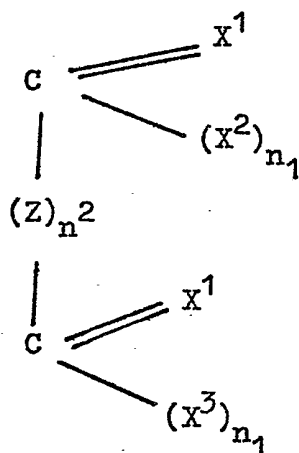
30 Il s'est révélé que l'on peut protéger les plantes contre les dommages causés par des composés actifs comme herbicides, tels que définis ci-dessous, et/ou que l'on peut substantiellement augmenter la tolérance des plantes à de tels composés en utilisant certains composés antidotes.

35 La présente invention fournit une composition herbicide comprenant un composé actif comme herbicide,

tel que défini ci-dessous, et un de ses antidotes correspondant à la formule générale I

5

10



15

où

X^1 représente un oxygène, un soufre ou un azote;

n_1 vaut 0 ou 1;

20

X^2 et X^3 , qui peuvent être semblables ou différentes, représentent chacun un hydroxyle, un alcoxy de 1 à 5 atomes de carbone, un alcényloxy ayant de 2 à 5 atomes de carbone, un amino, un alcoylamino ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un 2,2-diméthyl-1,3-oxazolidinyle; n_2 vaut 0 ou 1; et

25

Z représente un alcoylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un alcénylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone, un phénylène, un tétrahydrophénylène, un hexahydrophénylène ou un endométhylène-tétrahydrophénylène.

30

Dans la description ci-dessus le terme "alcoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone" inclut de préférence les groupes alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou mieux les groupes méthoxy, éthoxy ou butoxy. Le terme "alcényloxy ayant de 2 à 5 atomes de carbone" comprend de préférence le groupe allyloxy.

35

La présente invention fournit également un pro-

cédé permettant de maîtriser la croissance végétale indésirable impliquant d'appliquer aux plantes une quantité active comme herbicide d'une composition selon l'invention.

5 La présente invention fournit en outre un procédé de protection d'une récolte végétale contre les dommages causés par un composé actif comme herbicide, qui implique d'appliquer au sol avant l'emploi d'un composé herbicide, ou simultanément, une quantité non phytotoxique, active comme antidote, d'un composé correspondant à la formule générale (I) définie ci-dessus.

10

 Les termes antidote ou quantité efficace comme antidote sont compris comme décrivant l'effet qui tend à contrecarrer la réaction herbicide dommageable normale que l'herbicide pourrait produire en son absence.

15

 Les antidotes selon l'invention sont généralement employés en une quantité de 1 à 50% en poids calculée par rapport au poids du composé actif comme herbicide.

 On trouvera énumérés dans le tableau 1 ci-dessous quelques représentants typiques des antidotes selon l'invention (composés de formule générale (I) avec leurs constantes physiques.

20

Tableau I

No.	n ₁	Z	X ¹	n ₂	X ²	X ³	Composé	const.Phys. (Pf,Peb) °C
1	1	-	0	1	amino-,	amino-,	diamide de l'acide oxa- lique	Pf.: 419 (décomp)
2	1	-	0	1	éthoxy-,	amino-,	monoéthylester-amide de l'acide oxalique	Pf.: 110
3	1	méthylène	0	1	éthoxy-,	éthoxy-,	diéthylester de l'acide malonique	Peb.: 198-199
4	1	éthylène	0	1	amino-,	amino-,	diamide de l'acide succi- nique	Pf.: 268-270
5	1	butylène	0	1	méthoxy-,	méthoxy-,	diméthylester de l'acide adipique	Pf. : 10,3
6	1	butylène	0	1	éthoxy-,	éthoxy-,	diéthylester de l'acide adipique	Peb.: 239-241
7	1	butylène	0	1	amino-,	amino-,	diamide de l'acide adipique	Pf. : 223
8	1	vinylène	0	1	méthoxy-,	méthoxy-,	diméthylester de l'acide maléique	Peb. : 205
9	1	vinylène	0	1	éthoxy-,	éthoxy-,	diéthylester de l'acide maléique	Peb. : 225
10	1	phénylène	0	1	hydroxyl-,	hydroxyl-,	acide isophtalique	Pf. : 348
11	1	phénylène	0	1	hydroxyl-,	hydroxyl-,	acide téréphtalique	sublimation
12	1	phénylène	0	1	méthoxy-,	méthoxy-,	diméthylester de l'acide phtalique	Peb.: 283,8

Tableau 1 (suite)

No.	n ₁	Z	x ¹	n ₂	x ²	x ³	Composé	const. Phys. (Pf, Peb) °C
13	1	phénylène	0	1	éthoxy-,	éthoxy-,	diéthylester de l'acide phthalique	Peb.: 298
14	1	phénylène	0	1	butoxy-,	butoxy-,	dibutylester de l'acide phthalique	Peb.: 340
15	1	phénylène	0	1	allyloxy-,	allyloxy-,	diallylester de l'acide phthalique	Peb.: 120-130
16	1	endométhylène tétrahydrophénylène	0	1	hydroxyl-,	hydroxyl-,	acide endo-méthylène-tétrahydrophthalique	Pf.: 177-179
17	1	phénylène	0	1	amino-,	amino-,	amide de l'acide isophtalique	Pf.: 280
18	1	phénylène	0	1	amino-,	amino-,	amide de l'acide téréphthalique	Pf.: 219-220
19	1	phénylène	0	1	2,2-di-méthyl-1,3-oxazolidinyle	2,2-di-méthyl-1,3-oxazolidinyle	bis-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine de l'acide phthalique)	Pf.: 130-132
20	1	phénylène	0	1	2,2-di-méthyl-1,3-oxazolidine	2,2-di-méthyl-1,3-oxazolidine	bis-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine de l'acide isophtalique)	Pf.: 55 (décomp.)
21	1	phénylène	0	1	2,2-di-méthyl-1,3-oxazolidine	2,2-di-méthyl-1,3-oxazolidine	bis-2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine de l'acide téréphthalique	Pf.: 204-207

Tableau 1 (suite)

No. n ₁	Z	X ¹	n ₂	X ²	X ³	Composé	const. Phys. (Pf, Peb) °C
22 1	phénylène	0	1	hydroxyl-,	2,2-diméthyl- 1,3-oxazoli- dinyne	téréphthaloyl-2,2- diméthyl-1,3-oxa- zolidine	Pf. : 318-320
23 0	phénylène	N	1	-	-	dinitrile de l'acide phthalique	Pf. : 137-140
24 0	phénylène	N	1	-	-	dinitrile de l'acide téréphthalique	Pf. : 216-222
25 1	phénylène	S	1	amino-,	amino-,	dithion-amide de l'acide isophthalique	Pf. : 214
26 1	phénylène	S	1	amino-,	amino-,	dithion-amide de l'acide téréphthali- que	Pf. : 227

Les antidotes de formule générale (I) se sont révélés efficaces en combinaison avec les thiolcarbamates, les urées substituées, les triazines substituées et les chloroacétanilides ayant une activité herbicide.

5 La majorité des antidotes utilisés selon l'invention peut être préparée par des procédés classiques.

La préparation de l'acide endo-méthylène-tétrahydrophthalique (composé N° 16) par réaction de l'acide maléique avec du cyclopentadiène avec un rendement de 94% est par exemple décrite dans le brevet tchécoslovaque n° 86 914.

10 On peut par exemple préparer l'acide téréphtalique (composé n° 11) selon Organic Syntheses Coll. Vol. III. 791 en oxydant de la p-méthylacétophénone avec un rendement de 84 à 88%.

15 Selon le brevet américain n° 2 856 424 on peut par exemple préparer l'acide isophtalique (composé n° 10) en oxydant du m-xylène.

20 On peut préparer les esters d'acide dicarboxylique n° 3, 5, 6, 8, 9, 12, 13, 14 et 15 en faisant réagir un anhydride d'acide dicarboxylique correspondant avec un alcool approprié (voir brevet anglais n° 645 218).

25 On peut préparer les amides d'acide dicarboxylique n° 1, 4, 7, 17 et 18 selon le brevet américain n° 2 820 021 en faisant réagir un dichlorure d'acide dicarboxylique avec une amine correspondante. On peut obtenir les amides de thioacide (composés n° 25 et 26) de manière analogue en partant des acides thiocarboxyliques correspondants.

30 La préparation des nouveaux composés n° 19, 20, 21 et 22 est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1

Préparation de la bis-N,N-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine de l'acide phtalique

35 Dans un flacon de 250 ml équipé d'un agitateur,

d'un thermomètre et d'une conduite d'alimentation on introduit une solution de 10,1 g (0,1 mole) de 2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine dans 80 ml de benzène puis on ajoute goutte à goutte une solution de 4,4 g (0,11 mole) d'hydroxyde de sodium dans 15 ml d'eau à 0°C tout en agitant continuellement. On verse ensuite en plusieurs fois dans le mélange une solution de 10,2 g (0,05 mole) de dichlorure de l'acide phtalique dans 20 ml de benzène, en prenant garde que la température n'excède pas 6°C. On agite alors le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 2 h, et on le laisse reposer pendant la nuit. On sépare les deux phases, on sèche le benzène et on le sépare par distillation sous vide. On digère l'huile dense avec de l'éther de pétrole et on recristallise à partir du cyclohexanol le produit cristallin obtenu. Pf : 130 à 132°C.

Analyse :

Calculé : C 65,04%; H 7,28%; N 8,43%;

Trouvé : C 65,02%; H 7,14%; N 8,73%.

En outre le spectre IR correspond à la structure du composé du titre.

Exemple 2

Préparation de la bis-N,N-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine) de l'acide téréphtalique

Dans un flacon de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une conduite d'alimentation on verse une solution de 10,1 g (0,1 mole) de 2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine dans 80 ml de benzène puis on ajoute goutte à goutte une solution de 4,4 g (0,11 mole) d'hydroxyde de sodium dans 15 ml d'eau à 0°C tout en agitant continuellement. On ajoute ensuite en plusieurs fois dans le mélange une solution de 10,2 g (0,05 mole) de dichlorure de l'acide téréphtalique dans 140 ml de benzène, en prenant garde que la température n'excède pas

6°C. On agite alors le mélange réactionnel pendant 2 h et on précipite le produit en ajoutant de l'hexane. On sépare le précipité par filtration, on le lave à l'eau et on sèche. Pf 197 à 201°C. Le point de fusion du produit purifié par recristallisation à partir de l'éthanol absolu s'élève à 207°C.

Analyse :

Calculé : C 65,04%; H 7,28%; N 8,43%

Trouvé : C 64,91%; H 7,30%; N 8,95%.

Le spectre IR correspond également à la structure du composé du titre.

Exemple 3

Préparation de la téréphtaloyl-N-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine

En suivant le procédé décrit dans les exemples précédents on verse dans une solution de 5,0 g (0,05 mole) de 2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine dans 40 ml de benzène 4,4 g (0,11 mole) d'hydroxyde de sodium et 15 ml d'eau, puis on traite le mélange réactionnel avec 10,2 g (0,05 mole) de dichlorure de l'acide téréphtalique. Lorsque la réaction se termine on ajuste le pH du mélange réactionnel à 3. On sépare le benzène par distillation, on dissout le résidu dans l'acétone et on le précipite avec de l'éther de pétrole. On filtre le produit cristallin obtenu, on le lave à l'eau et on sèche. Pf 318 à 320°C.

Analyse :

Calculé : C 62,64%; H 6,07%; N 5,62%;

Trouvé : C 62,05%; H 6,00%; N 5,85%.

Le spectre IR correspond également à la structure du composé du titre.

Les compositions et composés utilisés selon l'invention peuvent être appliqués sous n'importe quelle forme commode. Ainsi, les composés actifs comme herbicides et les antidotes peuvent être formu-

lés en concentrés émulsifiables, en poudres mouillables, en granulés, en poudres ou sous toute autre forme convenable. Les compositions contenant le composé herbicide, l'antidote et les additifs classiques peuvent être incorporés dans le sol avant ou après l'ensemencement. On peut également formuler le composé actif comme herbicide et l'antidote séparément et les incorporer dans le sol l'un après l'autre. Selon un mode de réalisation préféré, on traite les semences avec une formulation convenable d'un antidote de formule générale I avant l'ensemencement et on incorpore le composé herbicide formulé de façon convenable dans le sol ou après l'ensemencement.

Les composés de formule générale I peuvent être formulés de la même manière que les composés herbicides actifs connus. Tel qu'il est utilisé ici, le terme "composé herbicide actif" se réfère aux thiolcarbamates seuls, aux urées substituées actives seules, aux triazines substituées actives seules, aux chloroacétanilides actifs seuls ou à leurs mélanges éventuels.

La préparation de certaines formulations d'antidote est illustrée par les exemples 4 à 6 ci-dessous.

Exemple 4

Formulation de poudre contenant l'acide isophtalique (composé n° 10).

On mélange et on broie dans un moulin à jet d'air 70 g d'acide isophtalique, 17 g de kaolin, 8 g d'acide silicique amorphe (Ultrasil), 2,5 g de sulfonate d'alcool gras et 2,5 g de poudre de liqueur de sulfite. La flottabilité de la poudre obtenue s'élève à 97%.

Exemple 5

Concentré émulsifiable contenant du diméthylester de l'acide maléique (composé n° 8).

On dilue 50 g de diméthylester de l'acide maléique et 5 g d'agent émulsifiant Emulsogen I 40 à 100 ml avec de l'isophorone. Avant l'emploi on dilue le con-

centré avec de l'eau pour obtenir la concentration désirée.

Exemple 6

5 Concentré émulsifiable contenant du diméthylester de l'acide phtalique (composé n° 12)

10 On dilue 50 g de diméthylester de l'acide phtalique et 5 g d'agent émulsifiant Emulsogen I 40 à 100 ml avec du xylène. Avant l'emploi on dilue le concentré à la concentration désirée avec de l'eau et on applique au sol par pulvérisation l'émulsion prête à l'emploi.

15 On teste les compositions selon l'invention, qui contiennent un composé actif comme herbicide, tel que défini ci-dessus, et un antidote de formule générale I, comme il est dit dans les exemples 7 à 13. Dans les exemples

Afalone = N-(3,4-chlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthylurée;
Eptam = S-éthyl-N,N-dipropylthiolcarbamate;
Sencor = 4-amino-6-tert.-butyl-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one;
20 Lasso = 2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(méthoxyéméthyl)-acétanilide.

Exemple 7

25 On teste l'effet nocif de l'Afalone sur le tournesol simultanément, on examine la manière dont la tolérance du tournesol à ce composé herbicide est augmentée par l'emploi de l'antidote connu N,N-diallyl-2,2-dichloro-acétamide et divers composés de formule générale I, respectivement.

30 Les tests sont effectués sur des parcelles de 10 m² à 4 reprises. L'Afalone est utilisé dans chaque expérience sous forme d'"Afalone 50 XP" à une dose de 5 kg/ha. Les antidotes sont appliqués parallèlement à l'Afalone sous forme de suspensions aqueuses. L'application se fait par pulvérisation.

5 Sur les parcelles témoins on procède à un désher-
bage mécanique. Le poids à l'état vivant des tournesols
coupés dans les parcelles traitées est exprimé en pour-
centage du poids à l'état vivant des tournesols prélevés
dans les parcelles non traitées (témoin) (100%). Les
résultats obtenus sont énumérés dans le tableau 2 ci-
dessous :

•
Tableau 2

T r a i t e m e n t	D o s e (kg/ha)		
	0,5	1,0	2,0
	poids à l'état vivant (%)		
Afalone	41	41	41
Afalone + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	48	51	57
Afalone + composé No. 11	52	67	80
Afalone + composé No. 15	52	78	87
Afalone + composé No. 18	67	78	95
Afalone + composé No. 21	68	76	98
Témoin (désherbage mécanique)	100	100	100

Les données reportées au tableau 2 ci-dessus indiquent clairement que les compositions antidotes d'herbicides selon l'invention (Afalone + un composé de formule générale I) présentent un effet phytotoxique significativement plus faible que l'Afalon seul ou l'Afalone combiné avec le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide. Lorsqu'on utilise les compositions selon l'invention, en particulier celles qui contiennent les antidotes n° 18 et 21, le poids à l'état vivant des tournesols est presque identique au poids à l'état vivant des tournesols prélevés dans la parcelle témoin où l'on procède à un désherbage mécanique.

Exemple 8

On suit la procédure expérimental décrite dans l'exemple 7 sauf que l'on traite les semences de tournesol avec les formulations contenant les composés antidotes avant l'ensemencement et que l'on applique l'Afalone 50 WP au sol après l'ensemencement à une dose de 5 kg/ha par pulvérisation.

La réduction du dommage due aux antidotes d'herbicides est encore plus prononcée que dans l'exemple 7. Les résultats rassemblés au tableau 3 montrent que le poids à l'état vivant des tournesols prélevés dans les parcelles traitées est pratiquement identique au poids à l'état vivant des tournesols prélevés dans les parcelles témoin où l'on procède à un désherbage mécanique.

Tableau 3

T r a i t e m e n t	D o s e (kg./q.	
	0,5	1,0
	poids à l'état vivant (%)	
Afalone	41	41
N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide + Afalone	62	71
Composé No. 11	78	95
Composé No. 15	68	82
Composé No. 18	70	98
Composé No. 21	79	99
Témoin (désherbage mécanique)	100	100

Exemple 9

On teste les effets dommageables de l'Eptam
6 E sur le maïs. De même, on examine la façon dont la
tolérance du maïs à cet herbicide est augmentée par
5 l'emploi des antidotes connus, l'anhydride de l'acide
1,8-naphtalique et le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide,
et de doses de 0,5, 1,0 et 2,0 kg/ha de divers antidotes
de formule générale I, respectivement. On applique au
sol une combinaison de l'herbicide et des antidotes
10 sous forme de mélange en cure avant l'ensemencement. On
procède à 4 répétitions.

Les résultats en pourcentage reportés au ta-
bleau 4 montrent que le poids à l'état vivant du maïs
prélevé dans les parcelles traitées exprimé en pourcen-
15 tage du poids à l'état vivant du maïs prélevé dans les
parcelles non traitées (témoin) (100%), où on procède
à un désherbage mécanique.

Tableau 4

T r a i t e m e n t	D o s e (kg./ha.)		
	0,5	1,0	2,0
	Poids à l'état vivant (%)		
Eptam	48	48	48
Eptam + anhydride de l'acide 1,8-naphtalique	60	64	70
Eptam + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	69	84	92
Eptam + Composé No. 16	70	85	93
Eptam + Composé No. 19	76	88	94
Eptam + Composé No. 21	77	87	95
Eptam + Composé No. 23	69	85	94
Témoin (Désherbage mécanique)	100	100	100

5 D'après les données obtenues on peut conclure que la protection assurée par les antidotes selon l'invention est essentiellement meilleure que l'effet que l'on peut obtenir en utilisant l'anhydride de l'acide 1,8-naphtalique et excède légèrement la protection obtenue par le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide.

Exemple 10

10 On teste l'effet dommageable de l'Eptam sur le maïs. Simultanément, on teste la manière dont la tolérance du maïs à cet herbicide est augmentée par l'emploi des herbicides connus, l'anhydride de l'acide 1,8-naphtalique et le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide, et de certains antidotes de formule générale I, respectivement. On traite 100 kg de semences de maïs
15 avec des doses de 0,25, 0,50 et 1,00 kg des antidotes mentionnés ci-dessus en désinfectant les semences et on sème le maïs dans des parcelles préalablement traitées avec une dose de 13 litres/ha de composition herbicide Eptam 6 E. On procède à 4 répétitions.

20 Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

T r a i t e m e n t	D o s e (kg./q.)			
	0,25	0,50	1,00	
	poids à l'état vivant (%)			
	Eptam	48	48	48
Anhydride de l'acide 1,8-naphtalique	+ Eptam	68	70	78
N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	+ Eptam	65	75	80
Composé No. 16	+ Eptam	65	78	82
Composé No. 19	+ Eptam	68	80	95
Composé No. 21	+ Eptam	70	82	98
Témoin (Désherbage mécanique)		100	100	100

Les données rassemblées au Tableau 5 montrent
clairement que la désinfection des semences effectuées
avec les composés de formule générale I testées fournit
une protection pratiquement complète contre les effets
nocifs de l'Eptam.

Exemple 11

On teste l'effet nocif du Sencor sur le soja.
Simultanément, on examine la manière dont la tolérance
du soja à cet herbicide est augmentée par l'emploi des
herbicides connus, l'anhydride de l'acide 1,8-naphtalique
et le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide, et de certains
antidotes selon l'invention, respectivement.

On procède à des expériences sur des parcelles
de 10 m² avec 4 répétitions. On utilise du Sencor dans
chaque expérience à une dose de 1,5 kg/ha, tandis que
les antidotes sont utilisés à des doses de 1,0 à 2,0
kg/ha, respectivement. Tant l'herbicide que les anti-
dotes sont employés sous forme de suspensions aqueuses.

On procède à l'évaluation comme dans les exemples
ci-dessus. Sur les parcelles témoin on procède à un
désherbage mécanique.

Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 6
ci-dessous.

Tableau 6

T r a i t e m e n t	D o s e (kg./ha.)	
	1,0	2,0
	poids à l'état vivant (%)	
Sencor	17	17
Sencor + Anhydride de l'acide 1,8-naphtalique	41	52
Sencor + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	21	26
Sencor + Composé No. 10	51	66
Sencor + Composé No. 11	56	68
Sencor + Composé No. 19	58	81
Témoint (Désherbage mécanique)	100	100

5 D'après les données obtenues on peut conclure que les antidotes selon l'invention fournissent une protection considérable au soja contre les dommages causés par le Sencor, et leur effet est significativement meilleur que celui des antidotes connus.

Exemple 12

10 On teste l'effet nocif du Sencor sur le soja. Simultanément, on examine la façon dont la tolérance du soja à cet herbicide est augmentée par l'emploi des antidotes connus, l'anhydride de l'acide 1,8-naphtalique et le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide et de certains composés de formule générale I, respectivement.

15 On traite les semences de soja avec des doses de 0,25 et 0,50 kg/100 kg de semences des antidotes en désinfectant les semences, et on applique l'herbicide (Sencor) au sol après l'ensemencement, à une dose de 1,5 kg/ha par pulvérisation.

20 L'évaluation s'effectue comme il est dit dans les exemples précédentes. Les résultats de l'expérience sont donnés au tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7

T r a i t e m e n t	D o s e (kg./q.)	
	0,25	0,5
	poids à l'état vivant (%)	
	17	17
	Sencor	
Anhydride de l'acide 1,8-naphtalique + Sencor	26	28
N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide + Sencor	70	82
Composé No. 10 + Sencor	69	87
Composé No. 11 + Sencor	68	78
Composé No. 19 + Sencor	72	95
Témoin (Désherbage mécanique)	100	100

5 D'après les résultats obtenus on peut conclure que les antidotes selon l'invention fournissent une protection encore meilleure lorsqu'ils sont utilisés comme désinfectants des semences que sous la forme de suspensions aqueuses par pulvérisation; par exemple, dans le cas du composé n° 19, on obtient une protection pratiquement complète.

Exemple 13

10 On teste l'effet nocif du Lasso sur le sorgho. Simultanément, on examine la façon dont la tolérance du sorgho à cet herbicide est augmentée par l'emploi de l'antidote connu, le N,N-diallyl-2,2-dichlorocacétamide et de certains antidotes selon l'invention.

15 On traite les semences de sorgho avec les antidotes à des doses de 0,25 et 0,50 kg d'antidote/kg de semences, en désinfectant les semences, et on applique le Lasso 48 EC au sol après l'ensemencement à une dose de 45 litres/ha.

20 Les expériences s'effectuent sur des parcelles de 10 m², avec quatre répétitions. L'évaluation est faite comme il est décrit dans les exemples précédents.

Les résultats obtenus sont énumérés au Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8

T r a i t e m e n t	D o s e (kg./q.)	
	0,25	0,50
	Poids à l'état vivant (%)	
	38	38
N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide + Lasso	90	95
Composé No. 6	+ Lasso 95	100
Composé No. 12	+ Lasso 92	100
Composé No. 25	Lasso 98	105
Témoin (Désherbage mécanique)	100	100

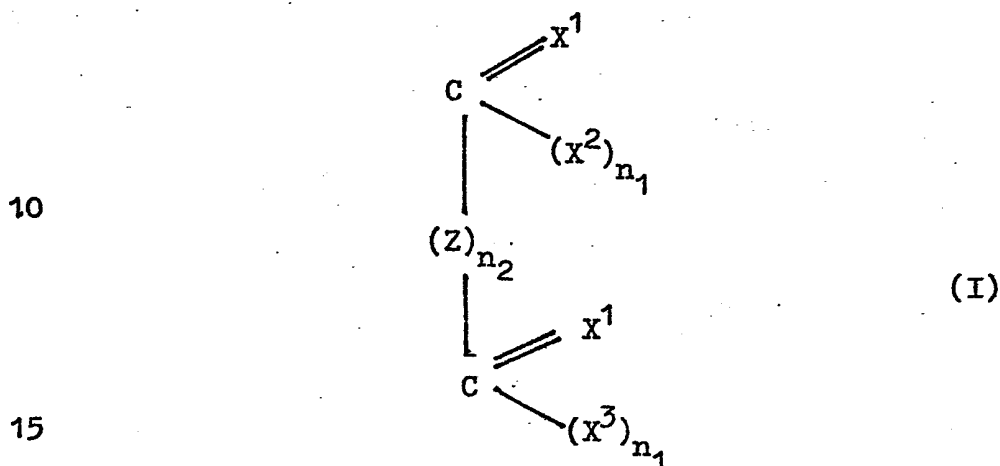
Les résultats donnés au Tableau 8 indiquent clairement que l'on peut éliminer pratiquement entièrement l'effet nocif en désinfectant les semences avec les antidotes testés selon l'invention, et en outre que le poids à l'état vivant du sorgho traité avec le composé n° 25 est supérieur à celui du sorgho recueilli dans les parcelles dans lesquelles on a procédé à un désherbage mécanique.

Les exemples 7 à 11 et les tableaux 2 à 8 précédents montrent sans ambiguïté que la tolérance des plantes cultivées aux herbicides connus peut être substantiellement augmentée, et que dans certains cas on peut entièrement éliminer les dommages causés par les herbicides connus par l'emploi de dérivés d'acide dicarboxylique de formule générale I.

Les expériences sont effectuées sur quatre plantes cultivées différentes et en combinaison avec quatre classes différentes de composés herbicides, c'est-à-dire qu'on prouve l'effet utile de l'antidote selon l'invention sur un large intervalle, mais l'invention ne doit pas être comprise comme se limitant aux exemples. Diverses modifications qui sont évidentes pour les spécialistes de la protection des plantes relèvent également de l'invention.

REVENDECATIONS

- 1) Composition herbicide comprenant un composé actif comme herbicide du type du thiolcarbamate, de l'urée substituée, de la triazine substituée ou du chloroacétanilide ou leurs mélanges, et un de leurs antidotes de formule générale I



- où
 X^1 représente un oxygène, un soufre ou un azote;
 n_1 vaut 0 ou 1;
 X^2 et X^3 , qui peuvent être semblables ou différents, représentent chacun un hydroxyle, un alcoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone, un alcényloxy ayant de 2 à 5 atomes de carbone, un amino, un alcoylamino ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un 2,2-diméthyl-1,3-oxazolidinyle;
 n_2 vaut 0 ou 1; et
 Z représente un alcoylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un alcénylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone, un phénylène, un tétrahydrophénylène, un hexahydrophénylène ou un endométhylène-tétrahydrophénylène.
- 2) Composition telle que revendiquée dans la revendication 1 qui comprend un composé antidote de formule générale I choisi dans le groupe suivant :
- diamide de l'acide oxalique,
monoéthylester-amide de l'acide oxalique

- diéthylester de l'acide malonique,
 diamide de l'acide succinique,
 diméthylester de l'acide adipique,
 diéthylester de l'acide adipique,
 5 diamide de l'acide adipique,
 diméthylester de l'acide maléique,
 diéthylester de l'acide maléique,
 acide isophtalique,
 acide téréphtalique,
 10 diméthylester de l'acide phtalique,
 diéthylester de l'acide phtalique,
 dibutylester de l'acide phtalique,
 diallylester de l'acide phtalique,
 acide endométhylène-tétrahydrophtalique,
 15 amide de l'acide isophtalique,
 amide de l'acide téréphtalique,
 bis-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine) de l'acide phtalique,
 bis-(2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine) de l'acide isophtali-
 que,
 20 2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine de l'acide téréphtalique,
 téréphtaloyl-2,2-diméthyl-1,3-oxazolidine,
 dinitrile de l'acide phtalique,
 dinitrile de l'acide téréphtalique,
 dithion-amide de l'acide isophtalique,
 25 dithion-amide de l'acide téréphtalique.

3) Composition telle que revendiquée dans l'une
 quel onque des revendications 1 et 2 qui comprend un
 herbicide choisi parmi le groupe suivant :

- S-éthyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate,
 30 S-éthyl-N,N-diisobutyl-thiolcarbamate,
 S-propyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate,
 S-2,2,2-trichloroallyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate,
 S-éthyl-N-cyclohexyl-éthyl-thiolcarbamate

ou un mélange de ces corps.

- 35 4) Composition telle que revendiquée dans l'une

quelconque des revendications 1 ou 2 qui comprend un herbicide choisi parmi le groupe suivant :

- 5 N-phényl-N',N'-diméthyl-urée,
 N-(4-chlorophényl)-N',N'-diméthyl-urée,
 N-(3,4-dichlorophényl)-N',N'-diméthyl-urée,
 N-[4-(parachlorophénoxy)phényl]-N',N'-diméthyl-urée,
 N-(3-chloro-3-méthylphényl)-N',N'-diméthyl-urée,
 N-(4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée,
 N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée,
 10 N-(3-chloro-4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
- ou, un mélange de ces corps.

5) Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications 1 ou 2 qui comprend un herbicide choisi dans le groupe suivant :

- 15 2-chloro-4,6-diméthylamino-1,3,5-triazine,
 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine,
 2-chloro-4,6-bis-isopropylamino-1,3,5-triazine,
 2-chloro-4-éthylamino-6-tert.-butylamino-1,3,5-triazine,
 2-(2-chloro-4-éthylamino-1,3,5-triazine-6-yl-amino)-2-
 20 méthyl-propionitrile,
 2-méthyl-mercapto-4,6-bis-isopropylamino-1,3,5-triazine,
 2-méthyl-mercapto-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-
 triazine,
 2-méthyl-mercapto-4-éthylamino-6-tert.-butylamino-1,3,5-
 25 triazine,
 4-amino-6-tert.-butyl-3-méthylthio-4,5-dihydro-1,2,4-
 triazine-5-one ou un mélange de ces corps.

6) Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications 1 et 2 qui comprend un herbicide choisi dans le groupe suivant :

- 30 N-isopropyl-2-chloroacétanilide,
 2',6-diéthyl-(N-méthoxyméthyl)-2-chloro-acétanilide,
 2'-éthyl-6'-méthyl-(N-méthoxyméthyl)-2-chloro-acétabi-
 lide,
 35 N-chloroacétyl-N-butoxyméthylène-2,6-diéthyl-aniline

ou un mélange de ces corps.

- 5 7) Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le composé antidote est présent en une quantité de 1 à 50% en poids par rapport au poids du composé actif comme herbicide et où la quantité totale de l'antidote et du composé actif comme herbicide s'élève à 10 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 8) Procédé de lutte contre les mauvaises herbes impliquant d'appliquer à leur habitat une quantité active comme herbicide d'une composition revendiquée dans la revendication 1.
- 15 9) Procédé de protection d'une récolte végétale contre les dommages due à un composé actif comme herbicide impliquant d'incorporer dans le sol une quantité non phytotoxique efficace comme antidote, d'un composé de formule générale I où X_1 , X^2 , X^3 , r_2 , n_1 et Z sont tels que définis dans la revendication 1, avant ou après avoir semé la plante à protéger.
- 20 10) Procédé de protection d'une récolte végétale contre les dommages dus à un composé actif comme herbicide, qui implique d'appliquer à la semence de la plante, avant de la planter, une quantité non phytotoxique efficace comme antidote, d'un composé correspondant à la formule générale I, où X^1 , X^2 , X^3 , n_1 , n_2 et Z sont tels que définis dans la revendication 1.
- 25 11) Procédé tel que revendiqué dans la revendication 9 ou la revendication 10 où l'on protège la récolte contre les dommages dus à un herbicide au thiolcarbamate, à l'urée substituée ou au chloroacétanilide.
- 30 12) Procédé tel que revendiqué dans la revendication 9 où la récolte est choisie parmi le tournesol, le maïs, le soja et le sorgho.