

Brevet N° **8 4 2 9 6**
 du **26 juillet 1982**
 Titre délivré : **22 MARS 1984**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Ag. 18.11.82.
26.1.1984

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 14-20, rue Pierre (1)
 Baizet, 69009 Lyon, France, représentée par Monsieur Charles (2)
 Munchen, conseil en brevets à Luxembourg, 11a, boulevard (2)
 Prince-Henri, agissant en qualité de mandataire
 dépose(nt) ce vingt-six juillet 1982 quatre-vingt-deux (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 "Composés herbicides dérivés d'acides phénoxybenzoïques" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Lyon le 22 juin 1982
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 26 juillet 1982
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 Monsieur James J. STEFFENS, 316 Drakeshire DR. MODESTO, CA, (5)
 USA;
 Monsieur El-Ahmadi I. HEIBA, 11 Balsam Lane, PRINCETON, NJ, USA.

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevets d'invention déposée(s) en (7) USA
 le 27 juillet 1981 sous les numéros 286.998 et 286.935 (8)

au nom de s inventeurs (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
11a, boulevard Prince-Henri (10)

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

Le Mandataire
Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

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

à 15.00 Heures




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

A 63907


(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
 en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
 pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois

2.4601

Revendication de la priorité
de(s) la demande(s) correspondante(s)
déposée(s) en U.S.A
le 27 juillet 1981
sous les n°s 286.998 et 286.935



M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
B R E V E T D' I N V E N T I O N
au Grand-Duché de LUXEMBOURG
au nom de RHONE-POULENC AGROCHIMIE
pour: "Composés herbicides dérivés
d'acides phénoxybenzoïques".



L'invention concerne des herbicides sélectifs, de la famille des acides phénoxybenzoïques, ainsi que leur procédé de préparation et leur application.

On connaît des herbicides dérivés de l'acide phénoxybenzoïque et plus particulièrement de l'acide 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)phénoxy]-nitrobenzoïque connu sous le nom d'acifluorfen.

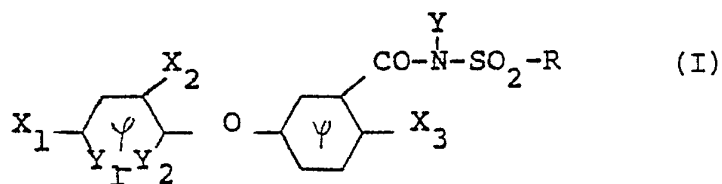
Divers dérivés de ces composés ont déjà été proposés incluant les esters d'alkyle de cycloalkyle, de thioalkyle, de phényle, les amides mono ou dialkylés, les chlorures d'acide. Parmi les brevets américains décrivant de tels composés on peut citer les brevets US 3 652 645, 3 784 635, 3 873 302, 3 983 168, 3 907 866, 3 798 276, 3 928 416, 4 063 929.

La dénomination chimique des produits dans le présent exposé est faite selon la nomenclature française mais en utilisant la numérotation des positions des substituants selon la nomenclature anglosaxonne (nombre placé avant le nom du substituant).

Malgré le grand nombre de dérivés d'acides phénoxybenzoïques existant, voire même de simples diphényl-éthers, il est souhaitable de pouvoir disposer encore d'autres herbicides de ces familles de manière à pouvoir résoudre tous les cas possibles de traitements herbicides désirables, notamment en préémergence.

Dans le présent exposé, on utilise les termes de prélevée et préémergence comme synonymes et les termes de postlevée et postémergence comme synonymes.

L'invention a donc pour objet de nouveaux composés herbicides de formule :




dans laquelle :

- Y₁ est un atome d'azote ou un groupe -CH=,

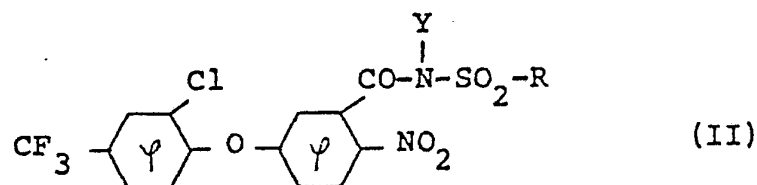
- Y_2 est un atome d'azote ou un groupe $-CX_4=$, cette dernière possibilité n'ayant lieu que lorsque Y_1 est un groupe $-CH=$,
- X_1, X_2, X_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène (notamment le chlore, le brome ou le fluor), un groupe polyhaloalkyle notamment trifluorométhyle, un groupe cyano ou nitro, un groupe alkyle, alkoxy, SO_2 alkyle, SO_2NH_2 , nitroso, carboxylate d'alkyle, la partie alkyle de ces radicaux ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone,
- X_4 a les mêmes significations que celles données pour X_1 à X_3 et peut être, en outre, l'atome d'hydrogène,
- R est un radical hydrocarboné, substitué ou non, ayant généralement de 1 à 12 atomes de carbone, notamment un radical alkyle ou aryle, substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non, ayant de 5 à 7 atomes dans le cycle.
- Y est un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène, de préférence le chlore.

Comme exemples de radicaux R, on peut citer plus particulièrement les radicaux alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; les radicaux aryle, spécialement phényle, non substitués ou substitués par 1 à 4 radicaux alkyle ayant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou par des atomes de chlore ou de brome, ou par des groupes hydroxy, SH, CN, COOH, ou par des groupes alkoxy, thioalkyle, carboxylate d'alkyle, les parties alkyle de ces radicaux ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle ; les groupes alcényle et alcynyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

Parmi les composés de formule (I), une classe tout particulièrement avantageuse est représentée par les composés dans lesquels X_1 et X_2 sont des groupes polyhaloalkyle ou des atomes d'halogène, Y_1 et Y_2 sont le groupe $-CH=$, X_3 est le groupe nitro ou un atome d'halogène. Plus particulièrement sont préférés les composés dans lesquels X_1 est CF_3 , X_2 est Cl, X_3 est Cl ou NO_2 , Y et Y_2 sont $-CH=$

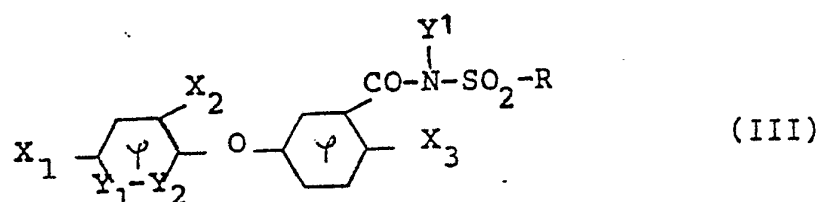


Il s'agit donc notamment de composés de formule :



Dans ces composés, on préfère également ceux pour lesquels R est un groupe alkyle et Y est un atome de chlore.

Sur un plan assez général, les composés selon l'invention peuvent être le plus souvent préparés à partir de précurseurs de formule :



dans laquelle Y' est l'atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin, de préférence le sodium, les autres symboles ayant les diverses significations déjà données ci-avant.

La plupart des composés de formule (III), ou leurs homologues directs, sont déjà décrits dans les demandes de brevet européennes No. 3416 ou 23 392.

Les composés selon l'invention dans lesquels Y est un atome d'halogène se préparent commodément par réaction d'un hypohalogénite sur un précurseur de formule (III) dans laquelle Y' est un atome d'hydrogène.

La réaction s'effectue généralement en solution ou suspension aqueuse ou hydroorganique en présence d'un solvant miscible avec l'eau tel que les alcools ou les cétones, notamment le méthanol, l'éthanol, l'acétone, la méthy-

l'éthylcétone, la méthyl isobutylcétone. La réaction s'effectue le plus souvent entre - 10 et + 60 °C, de préférence entre 10 et 40°C, la concentration du milieu réactionnel en réactif de formule (III) et produit de formule (I) selon l'invention étant comprise entre 0,5 et 30 % en poids, de préférence entre 2 et 10 % ; la quantité d'hypohalogénite mise en oeuvre est généralement comprise entre 1 et 3 fois la stoechiométrie. Le pH, au cours de la réaction est généralement supérieur à 10, de préférence supérieur à 11,5.

Les composés selon l'invention dans lesquels Y est un groupe hydroxyle se préparent généralement selon le schéma réactionnel suivant dans lequel le symbole Ar représente le radical :

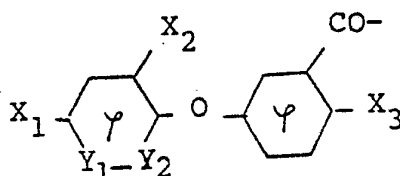
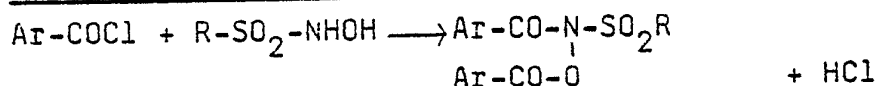
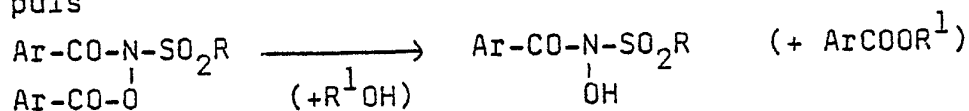


Schéma réactionnel



puis



La première de ces réactions s'effectue avantageusement en présence d'un accepteur d'acide tel que les amines tertiaires, notamment la pyridine.

La seconde de ces réactions qui est une alcoololyse s'effectue par action d'un alcoolate alcalin (ou d'un hydroxyde alcalin en solution dans un alcool désigné par R¹OH dans le schéma) puis par action d'un acide fort tel que l'acide chlorydrique.

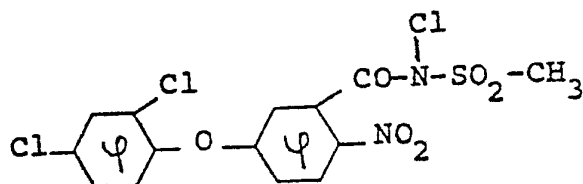
Les composés selon l'invention sont spécialement avantageux par leur sélectivité, aussi bien que par leur activité herbicide en préémergence et postémergence. Parmi

les cultures susceptibles d'être traitées par les produits de l'invention on peut citer le soja, le coton, le riz, l'arachide, les céréales, y compris le maïs

Quelques exemples donnés ci-après à titre non limitatif illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

Exemple 1 : Dans 20 cm³ de solution aqueuse d'hypochlorite de sodium titrant 1,5 mole/l d'hypochlorite, et contenant de la soude en sorte que le pH est égal à 12, on dissout 0,5 g de 5-[2,4-dichlorophénoxy]-2-nitro-N-méthane sulfonyl benzamide (point de fusion : 181°C). On agite 30 mn à 20°C. On ajoute de l'acide acétique goutte à goutte jusqu'à ce qu'on atteigne un pH de 7,5 ; on poursuit alors l'agitation pendant encore 30 mn.

On filtre, lave le précipité à l'eau froide et sèche à l'air ; on obtient 0,3 g de 5-[2,4-dichlorophénoxy]-2-nitro-N-chloro-N-méthanesulfonyl benzamide de point de fusion 161-163°C et de formule :

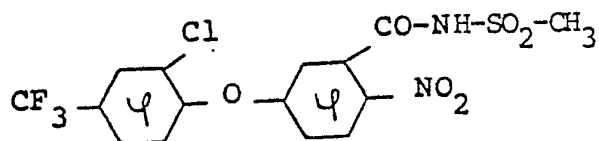


Ce composé comporte une bande d'absorption infrarouge à 1728 cm⁻¹ (bande carbonyle) alors que la bande correspondante sur le réactif de départ est à 1 688 cm⁻¹.

Exemple 2 : Dans 10 litres d'eau on ajoute 4,46 l d'eau de javel contenant 1,57 mole/l d'hypochlorite de sodium et 105 ml de NaOH à 30 % en poids en sorte que le pH est égal à 12,2.

On ajoute progressivement à 18-20°C, sous agitation, et en 1h 45 mn, 438 g de 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthane sulfonyl-benzamide de

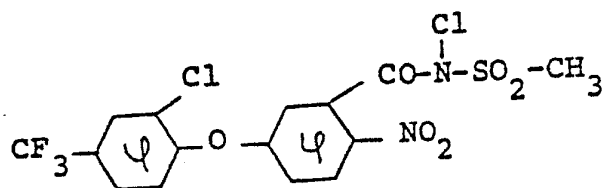
point de fusion 215-218°C et de formule :



On poursuit l'agitation pendant 4 h.

On neutralise alors en ajoutant progressivement en 20 mn 215 ml d'acide acétique en maintenant la température à 18-20°C.

On filtre le précipité blanc, on le lave à l'eau, l'essore et le sèche sous vide en présence de P_2O_5 . On obtient 279 g de 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-N-chloro-N-méthane sulfonylbenzamide fondant à 161-162°C. Il est recrystallisable dans un mélange éther diéthylique/chloroforme et a pour formule :



En résonance magnétique nucléaire il ne présente pas de bande NH et en infrarouge il présente la bande d'absorption du carbonyle à 1728 cm^{-1} .

Exemple 3

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

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

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

Les espèces plus petites (Abutilon, moutarde sauvage, amarante, millet d'Italie et sétaire verte) sont se-

mées sans compter les graines mais en nombre néanmoins suffisant pour former ultérieurement une ligne serrée de plantules.

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

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


Le stade désiré de développement pour les traitements de postémergence du coton, du soja, du xanthium, de l'abutilon, de la moutarde sauvage et du chénopode est le stade d'une feuille vraie ou d'une première feuille trifoliée. Pour le maïs, le stade désiré est une hauteur de 7,5 à 10 cm, tandis que pour les graminées le stade désiré est une hauteur de 2,5 cm.

L'application des compositions de l'invention est faite par pulvérisation sous une pression de 2,5 bar (= 36 psi) à raison de 375 l/ha (=40 gallons/acre). Les compositions pulvérisées consistaient dans un mélange en proportions volumiques respectives de 20 cm³ d'eau et 0,1 % d'agent tensio-actif (mélange d'éther polyoxyéthylénique et d'alkyl (C₆-C₁₆) benzène sulfonates alcalins).

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

2 semaines après traitement, on fait les mesures d'activité selon une échelle de 0 à 100 %. Pour les mauvaises herbes cette mesure indique le niveau de destruction; pour les cultures cette mesure indique le degré d'atteinte ou degré de phytotoxicité, la note zéro étant attribuée à des plantes dans le même état que le témoin et la note cent étant attribuée à une complète destruction.

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



suivante :

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

Le tableau (II) donne les résultats obtenus avec les composés des exemples 1 et 2.

Exemple 4 : Application herbicide, en prélevée des espèces végétales.

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

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

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

La bouillie a été préparée par dilution d'une poudre mouillable elle même préparée à partir de

- 500 g de matière active
- 15 g d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium
- 50 g de méthylène bis (naphtalène sulfonate de sodium)
- 50 g de silice
- 390 g de kaolin

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

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 21 jours à température de 22-24°C sous 70% d'humidité relative.

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

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

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

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

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


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

La bouillie a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 4.

Selon la concentration en matière active de la bouillie, la dose de matière active appliquée a été de 0,125 à 1 kg/ha.

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 14 jours à température de 22-24°C sous 70 % d'humidité relative.

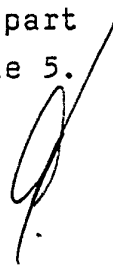
Au bout de 14 jours, on compte le nombre de plantes vivantes dans les pots traités par la bouillie contenant la matière active à tester et le nombre de plantes vivantes dans un pot témoin traité selon les mêmes conditions, mais



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

Les résultats des exemples 4 et 5 sont indiqués dans le tableau (III).


Ce tableau (III) comprend d'une part des résultats de préémergence obtenus selon l'exemple 4 et d'autre part des résultats de postémergence obtenus selon l'exemple 5.



Les essais réalisés montrent donc les propriétés remarquablement avantageuses des composés selon l'invention, aussi bien que des traitements en pré-levée des cultures et plus particulièrement du soja et des céréales, que pour le traitement en post-levée notamment du soja et des céréales. Dans le cas du soja, l'activité des composés est particulièrement intéressante lorsque cette culture est infestée de mauvaises herbes dicotylédones telles que l'Abutilon, le Xanthium et l'Ipomea. Dans le cas des céréales, l'activité des composés est particulièrement intéressante lorsque cette culture est infestée de mauvaises herbes dicotylédones, notamment Polygonum, Amarantus, Ambrosia, Chrysanthemum, Stellaria et Galium.

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

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



respondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.


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

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ (en poids) d'une ou plusieurs matières actives selon l'invention, de 1 % à 95 % environ de un ou plusieurs supports solides ou liquides et éventuellement de 0,1 à 20 % environ de un ou plusieurs agents tensioactifs.

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

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau ; alcools, notamment le butanol ; esters, notamment l'acétate de méthylglycol ; cétones, notamment la cyclohexanone et l'isophorone ; fractions de pétrole ; hydrocarbures aromatiques, notamment les xylènes, ou paraffiniques ; hydrocarbures chlorés aliphatiques, notamment le trichloroéthane, ou aromatiques, notamment les chlorobenzènes ; des solvants hydrosolubles tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-pyrrolidone ; gaz liquéfiés, etc..).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des



sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénol-sulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

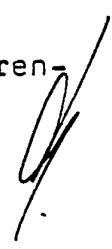
Pour leur application, les composés de formule (I) se trouvent donc généralement sous forme de compositions ; ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas). Les compositions solides contiennent le plus souvent 20 à 80 % de matière active.

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

Les compositions liquides contiennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active.

Les concentrés émulsionnables ou solubles compren-



nent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active. En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs.

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

A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés émulsionnables :

- matière active	250 g
- alkylphénol polyéthoxylé	30 g
- alkylarylsulfonate de calcium	50 g
- coupe de distillation du pétrole, distillant entre 160 et 185°C	670 g

Autre formule :


- matière active	350 g
- huile de ricin polyéthoxylée	60 g
- alkylarylsulfonate de sodium	40 g
- cyclohexanone	150 g
- xylène	400 g

Autre formule :

- matière active	400 g
- alkyl phénol polyéthoxylé	100 g
- éther méthylique de l'éthylène glycol	250 g
- coupe pétrolière aromatique distillant entre 160-185°C	250 g

Autre formule :

- matière active	400 g
- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
- phosphate d'alkylphénol polyéthoxylé	65 g
- alkyl benzène sulfonate de sodium	35 g



- cyclohexanone 300 g
- coupe pétrolière aromatique distillant
entre 160-185°C 150 g

Autre formule :


- matière active 400 g/l
- dodécylbenzène sulfonate alcalin 24 g/l
- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules
d'oxyde d'éthylène 16 g/l
- cyclohexanone 200 g/l
- solvant aromatique q.s.p. 1 litre.

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

- matière active 250 g
- huile végétale époxydée 25 g
- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et
d'éther de polyglycol et d'alcools gras 100 g
- diméthylformamide 50 g
- xylène 575 g

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

A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

- matière active 50 g
 - phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé 50 g
 - alkylphénol polyéthoxylé 50 g
- 

- polycarboxylate de sodium	20 g
- éthylène glycol	50 g
- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
- polysaccharide	12,5 g
- eau	316,5 g

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

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

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


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

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

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

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

Un autre exemple de poudre mouillable est donné



ci-après :

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

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

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

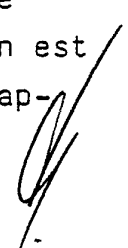
Une autre composition de poudre à pulvériser à 25 % utilise les constituants suivants :

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

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

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

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



plication sur les feuilles de végétaux.

Les granulés "autodispersibles" (en langue anglaise "dry flowable" ; il s'agit plus exactement de granulés facilement dispersibles dans l'eau) ont une composition sensiblement voisine de celle des poudres mouillables. Ils peuvent être préparés par granulation de formulations décrites pour les poudres mouillables, soit par voie humide (mise en contact de la matière active finement divisée avec la charge inerte et avec un peu d'eau, par exemple 1 à 20%, ou de solution aqueuse de dispersant ou de liant, puis séchage et tamisage), soit par voie sèche (compactage puis broyage et tamisage).

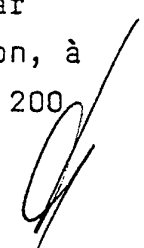
A titre d'exemple, voici une formulation de granulé autodispersible :

- matière active	800 g
- alkylnaphtalène sulfonate de sodium	20 g
- méthylène bis naphtalène sulfonate de sodium	80 g
- kaolin	100 g

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

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

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



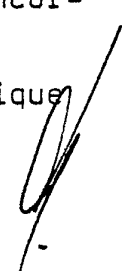
Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. De préférence, les granulés contiennent 1 à 25 % de matière active et 0 à 10 % d'additifs comme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

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


- matière active 50 g
- propylène glycol 25 g
- argile (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm) 925 g

Comme indiqué plus haut, l'invention concerne également un procédé de désherbage de cultures, notamment les céréales telles que le blé ainsi que le soja, selon lequel on applique sur les plantes et/ou sur le sol de la zone à désherber une quantité efficace et non phytotoxique vis à vis de la culture concernée d'au moins un des composés selon l'invention. Ceux-ci sont utilisés pratiquement sous forme des compositions herbicides selon l'invention qui ont été décrites ci-avant. Généralement des quantités de matière active allant de 0,01 à 5 kg/ha, de préférence de 0,1 à 2 kg/ha, donnent de bons résultats, étant entendu que le choix de la quantité de matière active à utiliser est fonction de l'intensité du problème à résoudre, des conditions climatiques et de la culture considérée. Le traitement peut être effectué soit en prélevée (= pré-émergence) des cultures et adventices, ou en présems des cultures avec incorporation dans le sol (cette incorporation est donc une opération complémentaire du procédé de traitement de l'invention), soit en postlevée (= post-émergence). D'autres modes de mise en oeuvre du procédé de traitement selon l'invention peuvent encore être utilisés : ainsi on peut appliquer la matière active sur le sol, avec ou sans incorporation, avant repiquage d'une culture.

Le procédé de traitement de l'invention s'applique

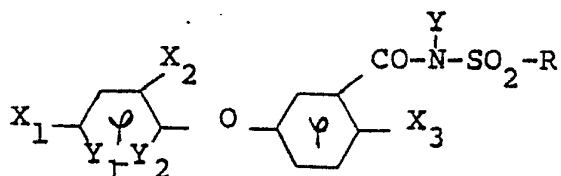


aussi bien dans le cas de cultures annuelles que dans le cas de cultures pérennes ; dans ce dernier cas, on préfère appliquer les matières actives de l'invention de manière localisée, par exemple entre les rangs des dites cultures.



REVENDICATIONS

1)- Composés caractérisés en ce qu'ils ont pour formule :



dans laquelle :

- Y₁ est un atome d'azote ou un groupe -CH=,
- Y₂ est un atome d'azote ou un groupe -CX₄=, cette dernière possibilité n'ayant lieu que lorsque Y₁ est un groupe -CH=,
- X₁, X₂, X₃, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ou un groupe polyhaloalkyle, cyano, nitro, alkyle, alkoyle, alkylsulfonyle, -SO₂NH₂, nitroso, carboxylate d'alkyle.
- X₄ est l'atome d'hydrogène ou a l'une des significations données par X₁ à X₃.
- Y est un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène.
- R est un radical hydrocarboné, substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non

2)- Composés selon la revendication 1 caractérisés en ce que

- X₁ est Cl ou CF₃
- X₂ est Cl
- Y₁ et Y₂ sont -CH=
- X₃ est Cl ou NO₂

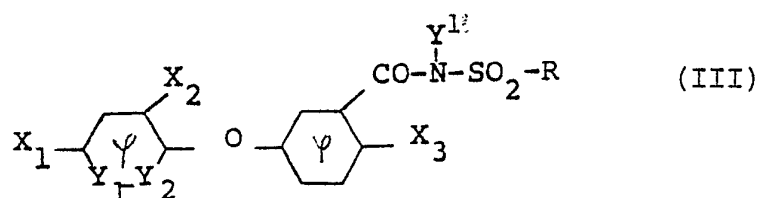
3)- Composés selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisés en ce que X₁, X₂ et X₃ sont tels que le ou les groupes alkyle qu'ils contiennent ont de 1 à 4 atomes de carbone, et que R est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou un hétérocycle ayant de 5 à 7 atomes dans le cycle.

4)- Composés selon l'une des revendications 1 à 3 caracté-

risés en ce que Y est Cl

5)- Composés selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que R est un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; ou un radical phényle, non substitué ou substitué par 1 à 4 radicaux alkyle ou par des atomes de chlore ou de brome, des groupes hydroxyle, SH, CN, COOH, ou par des groupes alkoyle thioalkyle, carboxylate d'alkyle ; ou un groupe alcényle ou alcynyle.

6)- Procédé de préparation de composés selon l'une des revendications 1 à 5 dans la formule desquels Y est un atome d'halogène caractérisé en ce qu'on fait réagir un hypohalogénite sur un composé de formule



dans laquelle Y^1 est un atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin

7)- Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'on opère en milieu aqueux entre -10 et $+60^\circ\text{C}$, la concentration du milieu réactionnel en réactif de formule (III) et produit de réaction étant comprise entre 0,5 et 30 % en poids et le pH étant supérieur à 10

8)- Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que la température est comprise entre 10 et 40°C et que la concentration est comprise entre 2 et 10 % et que le pH est supérieur à 11,5

9)- Compositions herbicides caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un composé selon l'une des revendications 1 à 5, cette matière active étant en association avec au moins un support inerte acceptable en agriculture

10)- Compositions selon la revendication 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent 0,05 à 95 % en poids de matière

active.

11)- Compositions selon l'une des revendications 9 ou 10 caractérisées en ce qu'elles sont liquides et qu'elles contiennent 10 à 80 % de matières actives.

12)- Compositions selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisées en ce qu'elles sont solides et contiennent 20 à 95 % de matières actives.

13)- Compositions selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisées en ce qu'elles contiennent 0,1 à 20 % d'agent tensioactif.

14)- Procédé de désherbage des cultures, caractérisé en ce qu'on applique une quantité efficace d'une matière active selon l'une des revendications 1 à 5.

15)- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on applique la composition sur une culture de soja infestée ou susceptible d'être infestée par au moins l'une des mauvaises herbes *Abutilon*, *Xanthium* et *Ipomea*.

16)- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la culture est une culture de céréales infestée ou susceptible d'être infestée par au moins l'une des mauvaises herbes, *Polygonum*, *Chrysanthemum*, *Amarantus*, *Stellaria*, *Galium*.

17)- Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est appliqué à raison de 0,1 à 2 kg/ha.

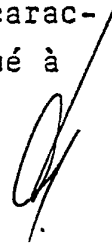


TABLEAU 1

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

TABLEAU (II)

Composé: selon l'exem- ple	Emergence pre ou post	Dose en kg/ha	Mauvaises herbes										Cultures				
			BYG	GTF	CG	VL	CB	WM	PW	MG	PS	CT	CN	SB	I	WT	
2	pré	1,12	100	90	10	100	--	100	100	100	100	20	40	10		50	
		0,56	100	100	100	100	--	100	100	100	100		30	10			
		0,28	100	100	100	100	--	100	100	60	100		30	0			
		0,14	50	60	90	90	--	100	100	20	80	10	20	0	0	20	
2	post	1,12	70	70	60	100	100	100	90	80	60	0	0	20	30	30	
		0,56	30	70	60	90	100	100	90	80	50	0	0	30	20	30	
		0,28	20	50	60	70		100	90	80	20	0	0	10	0	10	
		0,14	20	20	20	60	10	100	90	50	20	0	0	10	0	10	
1	pré	0,56		0		70	20	90	80	40		20	0	0		10	
1	post	0,56		10		30	20	90	20	10		30	10	20		0	

TABLEAU (III)

Dose en. kg/ha	PRELEVÉE			POSTLEVÉE			
	1	0,5	0,25	1	0,5	0,25	0,125
Agropyron	90	60	0				
Sorghum	100	100	100				
Echinochloa	100	100	100	100	90	60	30
Panicum	100	100	100	100	100	100	100
Digitaria	100	100	100	100	100	90	80
Abutilon	100	100	100	100	100	100	100
Xanthium	100			100	100	100	100
Chenopodium	100	100	100	80	80	80	80
Amarantus	100	100	100		100	100	100
Ambrosia	100	100	100	100	100	100	100
Polygonum	100	100	100	100	100	100	100
Ipomea	100	100	50	100	100	90	90
Sida	100	100	100	100	100	100	100
Setaria Viridis	100	100	100	90	90	80	10
Alopecurus	80	80	10				
Lolium	100	80	60				
Setaria faberii	100	100	100	80	20	20	0
Chrysanthemum	100	100	100	100	100	100	100
Sinapis	100	100	100	100	100	100	100
Stellaria	100	100	100				
Galium	100	100	100	90	90	90	10
Blé	80	60	10	10	10	0	0
Orge	20	20	10	10	0	0	0
Maïs				50	20	10	0
Coton	-	0	0				
Soja	0	20		0	0	0	0
Cyperus	80		0	60	20	0	0

Desous: Planches.
28 pages dont: 1 page de garde
20 pages de description
6 pages de révérences.

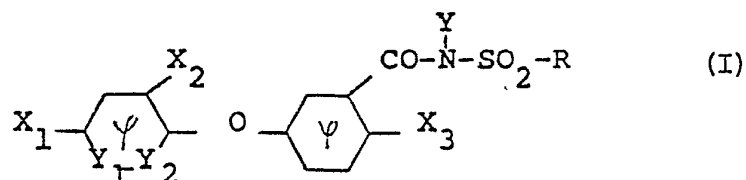
Luxembourg, le 26 JUL. 1982
le mandataire
Charles Kunchen.

Société dite : Rhône-Poulenc Agrochimie

ABREGE DESCRIPTIF

COMPOSES HERBICIDES DERIVES D'ACIDES PHENOXYBENZOIQUES

Nouvel herbicide pour céréales ou soja, ayant pour formule



dans laquelle :

- Y_1 est un atome d'azote ou un groupe $-CH=$,
- Y_2 est un atome d'azote ou un groupe $-CX_4=$, cette dernière possibilité n'ayant lieu que lorsque Y_1 est un groupe $-CH=$,
- X_1, X_2, X_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ou un groupe polyhaloalkyle, cyano, nitro, alkyle, alkoxyle, alkylsulfonyle, $-SO_2NH_2$, nitroso, carboxylate d'alkyle.
- X_4 est l'atome d'hydrogène ou a l'une des significations données par X_1 à X_3 .
- Y est un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène.
- R est un radical hydrocarboné, substitué ou non, ou un hétérocycle substitué ou non