

Brevet N° 32724
du 22.08.1980
Titre délivré : 15

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Nitrokémia Ipartelepek, 8184 Füzfogyaártelep, Hongrie, (1)
représentée par Jean Bleyer, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg, (2)
agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-deux août mil neuf cent quatre-vingt (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 :

Compositions herbicides contenant un antidote et procédés (4)
utilisant ces compositions.

2. la délégation de pouvoir, datée de Füzfogyaártelep le 13 août 1980
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 vingt-deux août mil neuf cent quatre-vingt

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

(5) (voir annexe).

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)

/ déposée(s) en (7) /

le / (8)

au nom de (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Bleyer, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

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

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

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

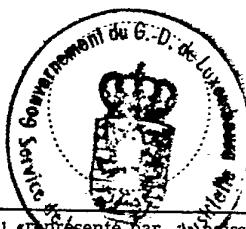
22.08.1980

à 15.00 heures

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

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu et 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 original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.



LISTE DES INVENTEURS:

Dr.Katalin Görög née Privitzer, 1016 Budapest, Orom u. 14, Hongrie

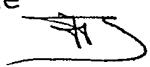
Erzsébet Dudar, 1011 Budapest, Bem J. u. 16/c, Hongrie

Iván Gardi, 1116 Budapest, Fehérvari uti ltp. 9. ép. 1-3, Hongrie

Mária Kocsis née Bágyi, 1035 Budapest, Raktár u. 16, Hongrie

Sándor Gaál, 1142 Budapest, Kelen J. u. 4,

Márta Tasnádi, 1194 Budapest, Rozsa F.u. 54, Hongrie



Brevet N° 02724
du 22.08.1980
Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Nitrokémia Ipartelepek, 8184 Füzfogyartelep, Hongrie, (1)
représentée par Jean Bleyer, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg, (2)
agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-deux août mil neuf cent quatre-vingt (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 :

Compositions herbicides contenant un antidote et procédés (4)
utilisant ces compositions.

2. la délégation de pouvoir, datée de Füzfogyartelep le 13 août 1980
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 vingt-deux août mil neuf cent quatre-vingt

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)
(voir annexe)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
/ déposée(s) en (7) / le (8)

au nom de (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

Jean Bleyer, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

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

II. Procès-verbal de Dépôt

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

22.08.1980

à 15.00 heures

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

d.

A 68007

(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 original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.



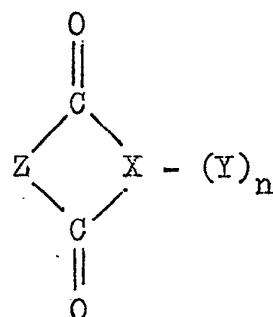
M E M O I R E D E S C R I P T I F
DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION
AU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

NITROKEMIA IPARTELEPEK

COMPOSITIONS HERBICIDES CONTENANT UN
ANTIDOTE ET PROCEDES UTILISANT CES
COMPOSITIONS.

La présente invention concerne des compositions herbicides contenant un antidote. Plus particulièrement, l'invention fournit une composition herbicide comprenant un composé herbicide actif tel que défini ci-dessous, et un antidote à ce composé correspondant à la formule générale I

10



(I)

15 où

X représente un oxygène ou un azote,

n vaut zéro ou 1,

Y est un hydrogène, un potassium, un halogène, un hydroxyle ou un alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hydroxyle ou un halogène,

Z est un alcoylène, un cyclohexylène, un cyclohexyli-dène ou un phénylène éventuellement substitué par un halogène ou un nitro avec la précision que si X représente un oxygène, n = zéro.

L'emploi des produits chimiques à usage agricole y compris les herbicides est essentiel pour l'agriculture moderne. Parmi les nombreux composés herbicides qui ont été mis au point dans les dernières décennies, par exemple les triazines, les urées, les chloroacétanilides et récemment les thiolcarbamates ainsi que plusieurs de leurs mélanges ont atteint un haut degré de

succès commercial. Il s'est cependant révélé en pratique que l'emploi de ces herbicides, en-dehors de leur effet désherbant, peut également causer des dommages sérieux aux plantes cultivées, c'est-à-dire que leur 5 sélectivité n'est pas satisfaisante. L'importance des effets secondaires phytotoxiques dépend surtout de la dose de l'ingrédient actif, mais elle est également influencée par les conditions météorologiques, le type de sol, etc. Certains composés actifs comme herbicides, 10 par exemple les urées, sont sélectifs à faible dose, mais ces doses ne sont cependant pas toujours suffisantes pour obtenir l'effet herbicide recherché.

L'effet secondaire phytotoxique des thiocarbamates actifs comme herbicides est particulièrement prononcé. Parmi les homologues des N,N-dialcoyl-S-alcoyl-thiocarbamates seul le Sutan a une toxicité plus faible, tandis que par l'exemple l'EPTC qui est un agent herbicide nettement plus puissant cause également des dommages aux plantes cultivées lorsqu'il est 20 utilisé en une quantité où il est efficace comme herbicide.

Les essais antérieurs pour résoudre ce problème font intervenir un traitement de la plante cultivée avec un certain agent antagoniste. Ainsi il a été 25 établi par O.L. Hoffmann et al. que l'on peut réduire l'effet phytotoxique indésirable de certains herbicides en traitant la plante cultivée avec de l'acide 1,8-naphtalique ou un de ses sels d'esters, (Brevets américains n° 3 131 509, 3 702 759 et allemand n° 1 952 910).

30 Récemment des dérivés d'amides carboxyliques N,N-disubstitués, de préférence le N,N-diallyl-dichloroacétamide se sont révélés être des composés puissamment actifs comme antidotes, en particulier en combinaison avec les herbicides au thiocarbamate (brevet hongrois 35 n° 165 736).

- Les deux classes de composés ci-dessus mentionnées ne suffisent cependant pas pour résoudre tous les problèmes pratiques liés aux effets phytotoxiques des nombreux et divers composés herbicides connus. On
- 5 ressent donc de façon urgente la nécessité de poursuivre les recherches pour trouver de nouvelles classes de composés capables d'atténuer ou d'éliminer les effets nocifs de divers herbicides sur les plantes cultivées.
- 10 On a maintenant trouvé que les dérivés d'acides dicarboxyliques cycliques de formule générale I tels que définis ci-dessus ont d'excellentes propriétés d'antidotes en combinaison avec divers herbicides utilisés dans le commerce.
- 15 Dans la description ci-dessus les divers groupes substituants doivent se traduire de la façon suivante : pour Y, halogène comprend le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, de préférence le chlore ou le brome; et le terme "alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de
- 20 carbone" s'applique à des groupes hydrocarbonés aliphatisques saturés à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple le méthyle, l'éthyle, le n- et l'isopropyle, le n-butyle, etc; pour Z le terme "alcoylène" comprend les groupes hydrocarbonés bi-
- 25 valents saturés à chaîne droite ou ramifiée, ayant de préférence de 1 à 6, où mieux de 1 à 4, atomes de carbone, par exemple les groupes méthylène, éthylène, propylène, etc, tandis que le terme "halogène" est utilisé dans le même sens que défini ci-dessus.
- 30 On trouvera énumérés au tableau I ci-dessous des représentants caractéristiques des composés de formule générale I.

TABLEAU I

Composé n°	S u b s t i t u a n t s			Composés de formule (I)		
	n	y	x	z	nom chimique	pF °C
1	-	-	0	phénylène	anhydride de l'acide phthalique	131-133
2	-	-	0	tétrachloro-phénylène	anhydride de l'acide tétrachlorophthalique	255-256
3	-	-	0	tétrabromophénylène	anhydride de l'acide tétrabromophthalique	280
4	-	-	0	cyclohexylène	1,2-anhydride de l'acide cyclohexane-dicarboxylique	30-31
5	-	-	0	éthylène	anhydride de l'acide succinique	116
6	-	-	0	propylène	anhydride de l'acide glutarique	50-53
7	-H	-H	N	éthylène	imide de l'acide succinique	126-127
8	-H	-H	N	cyclohexylène	imide cis-hexahydro-phthalique	137
9	-H	-H	N	cyclohexylydène	dicyclohexene-(4)-dicarboxyimide(1,2)	131
10	1	-H	N	phénylène	imide phthalique	233,5
11	1	-K	N	phénylène	imide phthalique-potassium	300
12	1	-OH	N	phénylène	imide N-hydroxy-phthalique	235-237
13	1	-Cl	N	phénylène	imide N-chloro-phthalique	183
14	1	-H	N	3-nitro-phénylène	imide 3-nitro-phthalique	216
15	1	-H	N	4-nitro-phénylène	imide 4-nitro-phthalique	192
16	1	-C ₂ H ₄ OH	N	phénylène	imide N-hydroxyéthyl-phthalique	129,5
17	1	-CH ₂ CO ₂ Cl	N	phénylène	imide N-chlorométhyl-phthalique	134-135
18	1	-C ₄ H ₈ Br	N	phénylène	imide N-bromobutyl-phthalique	77-78
19	1	-Br	N	éthylène	imide de l'acide N-chloro-succinique	150
20	1	-OH	N	éthylène	imide de l'acide N-bromo-succinique	179
21				éthylène	imide de l'acide N-hydroxy-succinique	93

TABLEAU I (Suite)

Composé n°	S u b s t i t u a n t s			Composés de formule (I)		
	n	Y	X	Z	nom chimique	pH °C
22	1	-CH ₂ OH	N	4-nitro-phénylène	imide 4-nitro-(N-hydroxyméthyl)-phthalique	156-157
23	1	-CH ₂ OH	N	4-cyclohexèn-1,2-ylène	(N-hydroxyméthyl)-cyclohexèn(4)dicarboximide (1,2)	93-94
24	1	-C ₂ H ₄ OH	N	4-cyclohexèn-1,2-ylène	(N-hydroxyéthyl)-cyclohexèn(4)dicarboximide (1,2)	69-70
25	1	-CH ₂ OH	N	4-chloro-phenylène	imide (N-hydroxyméthyl)-4-chlorophthalique	126-129
26	1	-C ₂ H ₄ OH	N	4-chloro-phenylène	imide (N-(2'-hydroxyéthyl)-4-chlorophthalique	127-129
27	1	-C ₃ H ₆ OH	N	4-chloro-phenylène	imide (N- β' -hydroxypropyl)-4-chlorophthalique	101-103
28	-	-	O	4-nitrophénylène	anhydride de l'acide 4-nitrophthalique	120-121,5
29	-	-	O	3-nitro-phénylène	anhydride de l'acide 3-nitrophthalique	163-164
30	-	-	O	2-cyclohexène-1,2-ylène	anhydride de l'acide 2-cyclohexène-1,2-dicarboxylique	78-79
31	-	-	O	4-cyclohexèn-1,2-ylène	anhydride de l'acide 4-cyclohexène-1,2-dicarboxylique	103-104
32	1	-H	N	tétrachloro-phenylène	imide tétrachlorophthalique	
33	1	-CH ₂ OH	N	3-nitro-phénylène	imide N-hydroxyméthyl-3-nitrophthalique	
34	1	-H	N	maléinylo	imide maléique	

Les composés de formule générale I sont connus des spécialistes et peuvent être préparés par de nombreuses réactions chimiques classiques [Beilstein : Handbuch der Org. Chem. IX. 811; Buc. S. R. J. Am. Chem. Soc. 254-256 (1947); Kissinger, L. W. Nugade, H. E., J. Org. Chem. 23, 815 (1958); Nefkens H. L., Nature 193, 974 (1962); et les brevets allemands n° 1 086 704 et 1 125 415].

La présente invention fournit des compositions herbicides comprenant un composé actif comme herbicide et un antidote à ce composé.

Tel qu'il est utilisé ici le terme "composé actif comme herbicide" concerne les thiolcarbamates seuls, les triazines seules, les chloroacétanilides seuls et les urées seules ainsi que les mélanges éventuels de deux ou plusieurs composés de ce genre.

La quantité du composé antidote présente dans les compositions selon l'invention peut varier d'environ 0,1 à 50 % en poids par rapport au poids du composant actif comme herbicide. La quantité exacte du composé antidote est habituellement déterminée sur des critères économiques pour que l'on prenne la quantité la plus efficace utilisable. On doit comprendre qu'on emploie une quantité non phytotoxique de composé antidote dans les compositions herbicides ici décrites.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées sous n'importe quelle forme commode. On peut ainsi les présenter en formulations solides ou liquides, par exemple en poudres mouillables, en concentrés émulsifiables, en mélanges pulvérulents, en suspensions aqueuses, etc.

Un mélange pulvérulent caractéristique peut par exemple avoir la composition suivante :

	Composé herbicide actif, par exemple 2-chloro-2'-méthyl-6'-tert-butyl-N- (butoxyméthyl)-acétanilide	40 %
	Antidote, par exemple composé n° 28	20 %
5	Agent mouillant, par exemple alcoyl- phénolpolyglycol éther	3 %
	Agent dispersant, par exemple acide alcoylarylsulfonique-Ca	2 %
	Acide silicique actif	10 %
10	Kaolin	25 %
	Une suspension aqueuse caractéristique com- prend les ingrédients suivants :	
	Composé herbicide actif, par exemple 3-méthyl-4-amino-6-phényl-1,2,4-	
15	triazine-5-(4H)-one	20 %
	Antidote, par exemple composé n° 22	20 %
	Alcoylaryl sulfonate	1 %
	Ligninesulfonate de sodium	3 %
	Polyoxyéthylènealcoylaryl éther	4 %
20	Colloïde protecteur, par exemple lécithine	2 %
	Eau	50 %
	Les compositions selon l'invention peuvent également contenir plusieurs composés actifs comme her- bicides. On trouvera ci-dessous la composition des mé- 25 langes pulvérulents caractéristiques, contenant une com- binaison d'une urée et d'un herbicide du type acétani- lide :	
	Composé herbicide actif I, par exemple N-(4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'- 30 méthyl urée	10 %
	Composé herbicide actif II, par exemple 2-chloro-2'-méthyl-6'-éthyl-N- (éthoxyméthyl)-acétanilide	40 %
	Antidote, par exemple composé n° 20	5 %
35	Sulfonate d'alcool gras	3 %

Ligninesulfonate de sodium	2 %
Acide silicique amorphe	10 %
Kaolin	30 %

Il faut noter que les composés antidotes de
5 formule générale I peuvent également être formulés
seuls.

Ainsi par exemple une poudre mouillable
caractéristique, contenant un composé de formule géné-
rale I mélangé à un support approprié et à d'autres ad-
ditifs classiques, peut avoir la composition suivante :

Antidote, par exemple composé n° 8	70,0 %
Kaolin	17,0 %
Acide silicique actif	5,0 %
Sulfonate d'alcool gras	2,5 %
15 Acide ligninesulfonique-Na	2,5 %

Un concentré émulsifiable contenant un
antidote a par exemple la composition suivante :

Antidote, par exemple composé n° 18	50 %
Solvant, par exemple xylène	45 %
20 Agent émulsifiant, par exemple agent polyoxyéthylènealcoylaryle	5 %

On peut traiter les plantes avec les herbi-
cides et les antidotes simultanément mais aussi suc-
cessivement. Selon un mode de réalisation préféré, on
25 traite les semences de la plante cultivée avec une
quantité non phytotoxique de l'antidote de formule géné-
rale I et on les plante dans un sol qui a été traité a-
vec des herbicides, ou on les plante dans un sol qui n'a
pas été traité avec l'herbicide et que l'on traite ul-
30 térieurement avec l'herbicide. On peut également mélan-
ger une quantité non phytotoxique d'un composé antidote
d'herbicide avec un herbicide choisi et l'incorporer
dans le sol avant ou après la plantation des semences.
L'invention comprend un procédé de protection des ré-
35 coltes végétales contre les dommages dus à un composé

actif comme herbicide, impliquant d'appliquer à son habitat une quantité efficace comme antidote d'un composé de formule générale I. L'invention comprend également un procédé de destruction des parasites végétaux
5 impliquant d'appliquer à leur habitat une quantité active comme herbicide d'une composition herbicide contenant un antidote selon l'invention.

Les exemples ci-dessous précisent l'invention plus en détail, sans pour autant la limiter en aucune
10 manière.

Les herbicides utilisés dans les expériences ci-dessous sont les suivants :

Afalon : herbicide contenant de la N-(3,4-dichloro-
15 phényl)-N'-méthoxy-N'-methylurée comme ingrédient actif, produit par la Société Hoeschst, République fédérale d'Allemagne;
Eptam : herbicide contenant du S-éthyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamate comme ingrédient actif, produit par la Société Stauffer Chemical Co.,
20 Etats-Unis;

Sencor : herbicide contenant de la 4-amino-5-(tert.-butyl)-3-méthylthio-4,5-dihydro-1,2,3-triazine-5-one comme ingrédient actif, produit par la Société Bayer, République Fédérale
25 d'Allemagne.

Afin d'examiner la façon dont les composés de formule générale I atténuent ou éliminent les effets nocifs de divers herbicides sur les plantes cultivées, on procède à des expériences avec les compositions
30 herbicides (Afalon, Eptam, Sencor), seules et avec des combinaisons desdits herbicides et de divers composés de formule générale I actifs comme antidotes et de certains antidotes, respectivement. On utilise aux fins de comparaison des plantes que l'on désherbe mécaniquement.
35 On compare le poids à l'état vivant des plantes

moissonnées dans les parcelles traitées à celui des plantes moissonnées dans les parcelles témoin.

Exemple 1

Plante cultivée : tournesol.

5 Herbicide : Afalon.

Antidotes connus utilisés aux fins de comparaison :

Anhydride 1,8-naphtalique,

N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide.

On procède à quatre reprises à des expériences sur des parcelles de 10 m². On utilise l'Afalon à une dose de 5 kg d'ingrédient actif par ha, tandis qu'on emploie les antidotes à des doses de 0,5; 1,0 et 2,0 kg par ha, respectivement. Les résultats de l'expérience lorsque l'herbicide et les antidotes sont appliqués aux plantes simultanément par pulvérisation sont donnés au Tableau 2 ci-dessous :

TABLEAU 2

	Traitement	Poids à l'état vivant (%)		
		0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
	Afalon	41	41	41
20	Afalon + anhydride 1,8-naphtalique	58	69	75
25	Afalon + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	48	51	67
30	Afalon + Composé n° 2	70	102	106
	Afalon + Composé n° 8	85	98	133
	Afalon + Composé n° 13	67	83	98
	Afalon + Composé n° 16	78	100	105
	Témoin (arrachage mécanique des mauvaises herbes)	100	100	100

D'après les données du tableau ci-dessus, on voit clairement que les composés de formule générale I testés atténuent la phytotoxicité de l'Afalon beaucoup plus efficacement que les deux antidotes connus utilisés aux fins de comparaison, et qu'en outre dans trois cas ils fournissent de meilleurs résultats que le désherbage mécanique.

Dans une autre série d'essais sur le terrain on désinfecte des semences de tournesol avec 0,5; 1,0 et 2,0 kg pour 100 kg de semences, respectivement, et on pulvérise les doses d'antidotes et d'Afalon à raison de 5 kg d'ingrédient actif par ha après l'ensemencement. Par ailleurs les conditions de l'expérience sont telles que décrites ci-dessus. Les expériences sont effectuées à quatre reprises.

Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

20	Traitement Désinfection des semences	Pulvérisation	Poids à l'état vivant (%)		
			Lorsqu'on applique l'antidote à une dose de 0,5 kg 1,0 kg 2,0 kg pour 100 kg de semence		
25	-	Afalon	41	41	41
	Anhydride 1,8-naphtalique	Afalon	57	69	75
	N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	Afalon	62	71	75
30	Composé n° 2	Afalon	100	100	105
	Composé n° 8	Afalon	100	105	118
	Composé n° 13	Afalon	87	1100	110
	Composé n° 16	Afalon	100	117	125

En comparant les résultats énumérés au Tableau 3 aux résultats qu'indique le Tableau 2 on peut conclure que l'effet d'antidote, c'est-à-dire la réduction de la phytotoxicité de l'Afalon sur le tourne-sol, est considérablement plus prononcé lorsque les antidotes sont employés par désinfection des semences. Le poids à l'état vivant des plantes moissonnées (sauf dans un cas) est supérieur ou au moins identique à celui du témoin désherbé mécaniquement.

10 Exemple 2

Plante cultivée : maïs

Herbicide : Eptam

Antidotes connus utilisés aux fins de comparaison :

Anhydride 1,8-naphtalique

15 N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide

On procède à des expériences sur des parcelles de 20 m^2 à quatre reprises. On utilise l'Eptam à une dose de 13 litres d'ingrédient actif par ha, tandis que les antidotes sont employés à des doses de 0,5; 20 1,0 et 2,0 kg/ha, respectivement.

On incorpore au sol une combinaison d'Eptam et des antidotes testés avant de planter les semences. Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 4 ci-dessous.

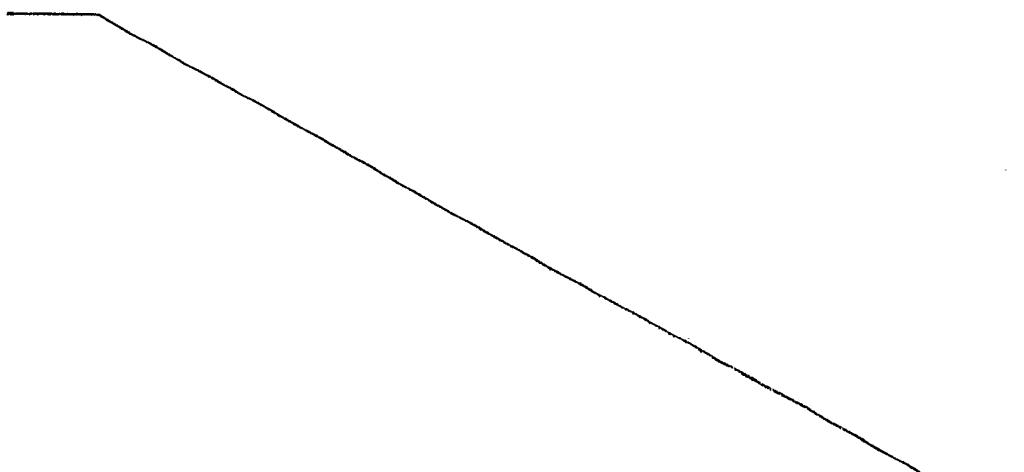


TABLEAU 4

Traitement	Poids à l'état vivant (%) en appliquant l'antidote à une dose de		
	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
5 Eptam	48	48	48
10 Eptam + Anhydride 1,8-naphtalique	60	64	70
10 Eptam + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	69	84	92
15 Eptam + Composé n° 10	64	79	95
15 Eptam + Composé n° 12	57	87	90
15 Eptam + Composé n° 16	51	83	87
15 Eptam + Composé n° 19	86	87	98
15 Eptam + Composé n° 20	82	85	102
20 Témoin (arrachage mécanique des mauvaises herbes)	100	100	100

Les composés N° 10, 19 et 20 sont plus puissants pour réduire la phytotoxicité de l'Eptam que les antidotes connus utilisés aux fins de comparaison, tandis que l'activité d'antidote du composé n° 12 est sensiblement identique à celle du N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide.

Dans une autre série d'essais sur le terrain on désinfecte des semences de maïs avec des doses de 0,25; 0,50 et 1,0 kg d'antidote pour 100 kg de semence, respectivement, et on plante les semences dans des parcelles sur lesquelles on a préalablement pulvérisé une dose d'Eptam de 13 litres d'ingrédient actif/ha. Par ailleurs les conditions de l'expérience sont telles que décrites ci-dessus. On procède aux expériences à quatre

reprises. Les résultats sont donnés au Tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

5	Traitement	Poids à l'état vivant (%)			
		en appliquant l'antidote			
	Désinfection des semences	Pulvérisation	à une dose de 0,25 kg/100kg de semence	0,5 kg/100kg de semence	1,0 kg/100kg de semence
10	-	Eptam	48	48	48
	Anhydride 1,8-naphtalique	Eptam	68	70	72
	N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	Eptam	65	75	80
15	Composé n° 3	Eptam	68	78	85
	Composé n° 7	Eptam	65	76	83
	Composé n° 8	Eptam	70	79	90
	Composé n° 19	Eptam	72	85	96
20	Composé n° 20	Eptam	71	80	88
	Témoin (arrachage mécanique des mauvaises herbes)		100	100	100

Les résultats ci-dessus démontrent clairement que tous les composés expérimentaux de formule générale I (composés n° 3, 7, 8, 19, 20) sont plus efficaces que le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide ou l'anhydride 1,8-naphtalique.

Exemple 3

30 Plante cultivée : soja

Herbicide : Sencor

Herbicides connus utilisés aux fins de comparaison :

Anhydride 1,8-naphtalique,

N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide

35 On procède aux expériences sur des parcelles

de 10 m² à quatre reprises. On utilise du Sencor à une dose de 1,5 kg d'ingrédient actif/ha, tandis qu'on emploie les antidotes à des doses de 0,50; 1,0 et 2,0 kg/ha, respectivement. On combine le Sencor et les antidotes sous la forme d'un mélange dans la cuve et on les applique aux plantes par pulvérisation. Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 6 ci-dessous.

TABLEAU 6

10	Traitement	Poids à l'état vivant (%)			
		en appliquant l'antidote à une dose de	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
15	Sencor		17	17	17
15	Sencor + Anhydride 1,8-naphtalique	30	41	52	
15	Sencor + N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide	20	21	26	
20	Sencor + Composé n° 2	53	71	85	
20	Sencor + Composé n° 12	39	58	73	
20	Sencor + Composé n° 16	46	62	76	
20	Sencor + Composé n° 17	50	64	97	
25	Témoin (désherbage mécanique)		100	100	100

Les résultats ci-dessus montrent que le N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide réduit à peine la phytotoxicité de l'herbicide à la triazine testé (Sencor) et également que l'activité d'antidote de l'anhydride 1,8-naphtylique est également loin d'être satisfaisante. D'un autre côté, les composés testés selon l'invention sont beaucoup plus puissants que les meilleurs des antidotes connus utilisés aux fins de comparaison.

35 Dans une autre série d'essais on désinfecte

du soja avec des doses de 0,25; 0,5 et 1,0 kg d'antidote pour 100 g de semence et on pulvérise le Sencor à raison de 1,5 kg d'ingrédient actif par ha après l'ensemencement. Par ailleurs les conditions de l'expérience sont telles que décrites ci-dessus. Les expériences sont réalisées à quatre reprises. Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 7 ci-dessous.

TABLEAU 7

10	Traitement	Pulvérisation	Poids à l'état vivant (%)		
	Désinfection des semences		en appliquant l'antidote à une dose de 0,25 kg 0,50 kg 1,00 kg pour 100 kg de semence	17	17
15	-	Sencor	17	17	17
	Anhydride 1,8-naphtalique	Sencor	51	64	70
	N,N-diallyl-2,2-dichloro-acétamide	Sencor	26	28	31
20	Composé n° 2	Sencor	58	75	92
	Composé n° 12	Sencor	52	69	79
	Composé n° 16	Sencor	49	67	80
	Composé n° 17	Sencor	56	71	88
25	Témoin (désherbage mécanique)		100	100	100

Les résultats obtenus montrent que l'activité d'antidote de l'anhydride 1,8-naphtalique a été améliorée par ce mode d'application mais que les composés de formule générale I testés sont encore beaucoup plus efficaces comme antidotes.

En résumé, les résultats donnés dans les Tableaux 2 à 7 montrent clairement que les composés de formule générale I, où les substituants sont tels que définis ci-dessus, sont des antidotes considérablement

plus puissants que les antidotes du commerce utilisés aux fins de comparaison. On peut également établir qu'ils peuvent être employés avantageusement de façon simultanée avec le composé actif comme antidote, soit 5 formulés avec l'herbicide, soit sous la forme de formulations séparées. Les résultats sont encore meilleurs lorsqu'on désinfecte les semences d'une plante cultivée avec les antidotes et qu'on applique l'herbicide ensuite.

Un autre avantage des composés de formule générale I tient à leur prix raisonnable et à la facilité avec laquelle on peut se les procurer. 10

L'expérience suivante illustre l'activité des antidotes selon l'invention combinés avec des herbicides au chloroacétanilide.

15 Exemple 4

On teste la phytotoxicité de divers herbicides au chloroacétanilide seuls et combinés avec divers antidotes de formule générale I. On effectue les expériences en serre à 5 reprises. Les herbicides 20 testés sont utilisés sous la forme des formulations du commerce, que l'on a dilué avant application pour donner les doses scuhaitées d'ingrédient actif par ha.

Les antidotes sont employés aux doses données dans le tableau 8 ci-dessous, et ont été obtenues 25 par dilution du mélange pulvérulent suivant :

	antidote	70 %
	kaolin	17 %
	acide silicique actif	8 %
	sulfate d'alcool gras	2,5 %
30	acide ligninesulfonique-Na	2,5 %

On remplit des pots de 15 cm de diamètre d'un sol sablonneux jusqu'à 5 cm du sommet du pot. Dans chaque pot on dispose 10 graines de maïs. On recouvre ensuite les semences d'une couche de 5 cm d'épaisseur de sol non traité ou traité. On prépare le sol traité en 35

incorporant la dose désirée de l'herbicide et de l'antidote dans le sol en pulvérisant tout en remuant le sol pour obtenir une bonne efficacité. Aux fins de comparaison on utilise des plantes témoin non traitées.

- 5 On garde les pots en serre et on les arrose à souhait. L'évaluation s'effectue quatre semaines après traitement. On coupe les plantes immédiatement au-dessus de la surface du sol et on compare leur poids vert (à l'état vivant). On compare les poids au poids à l'état vivant du témoin non traité (100 %). Les résultats sont donnés au tableau 8 ci-dessous.
- 10

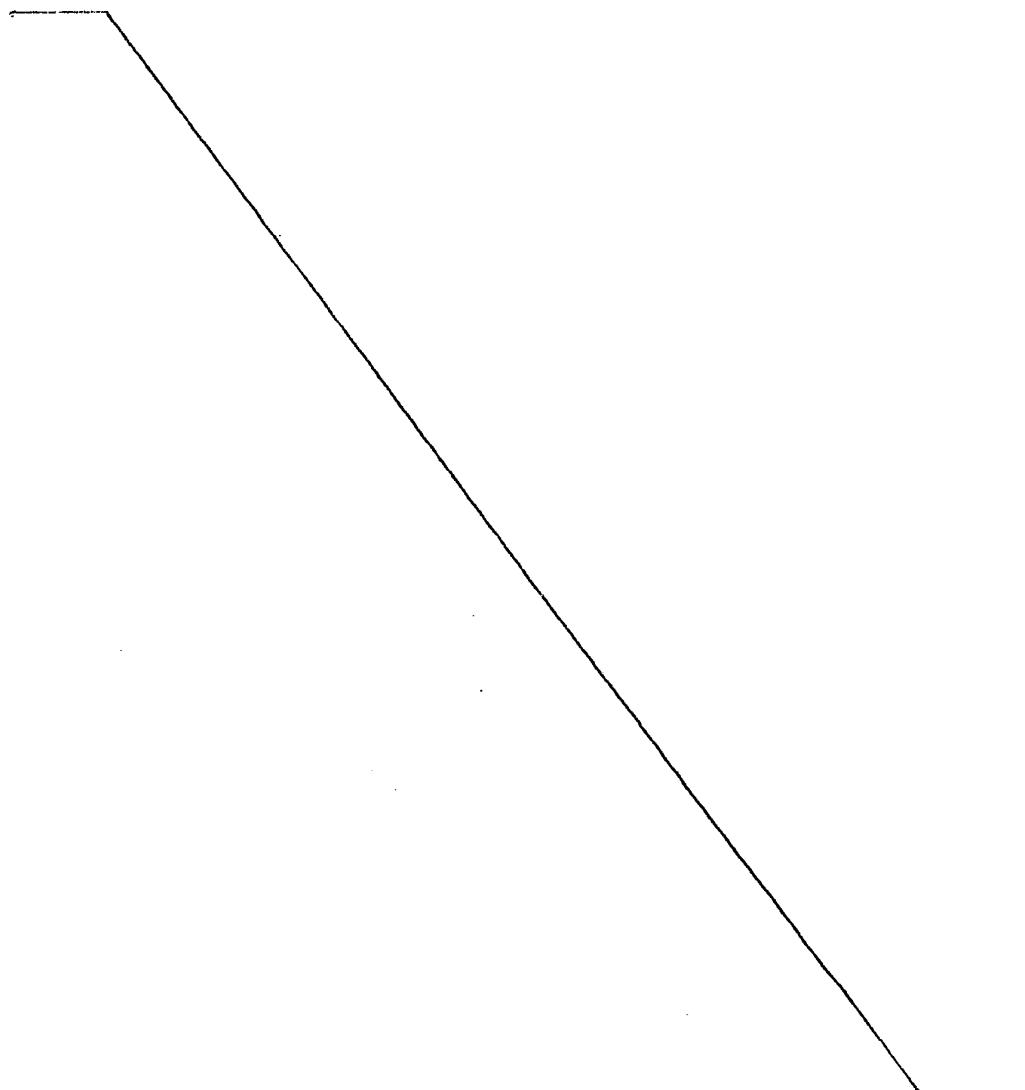


TABLEAU 8

Herbicide	Dose kg/ha	Composé n°	Dose kg/ha			Poids à l'état vivant en % du témoin
			0,005	0,5	1,0	
<i>2-chloro-2'-méthyl-6'-éthyl-N-(éthoxyéthyl)-acétanilide</i>						
	5	7	65	65	65	65
	5	8	82	94	94	97
	5	9	77	86	91	95
	5	10	87	98	101	100
	5	14	81	90	96	101
	5	15	94	102	105	103
	5	33	72	80	107	107
	5	34	89	98	90	94
	5	34	72	80	90	98
	10	52	52	52	52	52
	10	16	72	85	90	99
	10	22	89	100	104	105
	10	23	81	98	101	100
	10	24	75	83	85	97
	10	25	69	80	90	95
	10	26	83	96	99	100
	10	27	79	90	96	98
<i>2-chloro-2'-éthyl-6'-méthyl-N-(1-méthyl-2-méthoxyéthyl)-acétanilide</i>						
	10	16	52	52	52	52
	10	22	89	100	98	99
	10	23	81	83	83	83
	10	24	75	75	80	80
	10	25	69	69	75	75
	10	26	83	83	83	83
	10	27	79	79	79	79

TABLEAU 8 (Suite)
Antidiote

Herbicide	Dose kg/ha	Composé n°	Antidiote		
			0,005	0,5	1,0
Poids à l'état vivant en % du témoin					
2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(1,3-di-oxolan-2-yl-méthyl)-acétanilide	6	12	48	48	48
	6	13	70	81	90
	6	17	65	79	87
	6	18	72	88	94
	6	19	81	98	100
	6	20	62	77	90
	6	21	63	83	89
	6	21	84	100	97
	6	21	84	100	101
2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(éthoxy-carbonylméthyl)-acétanilide	6	1	58	58	58
	6	2	73	81	90
	6	3	70	78	89
	6	4	71	82	92
	6	5	69	84	91
	6	6	75	88	94
	6	6	72	87	103
	6	6	87	84	100
	6	6	84	81	97
	6	6	80	92	98

TABLEAU 8 (Suite) Antidote

H e r b i c i d e	Dose kg/ha	Composé n°	A n t i d o t e		
			0,005	0,5	1,0
2-chloro-2'-méthyl-6'-tert.-butyl-1-N-(butoxyméthyl)-acétanilide	6	14	45	45	45
	6	15	69	89	95
	6	22	76	91	98
	6	28	82	101	104
	6	29	65	89	95
	6	33	73	86	92
	6	33	79	98	100
2-chloro-N-isopropyl-acétanilide	10	14	72	72	72
	10	8	85	97	98
	10	9	88	98	99
	10	90	90	99	100
	10	92	92	101	102
	10	94	94	102	104
	10	23	23	101	104
	10	24	24	102	104
	10	30	30	96	95
	10	31	31	96	97
	10	31	87	96	96
2-chloro-N-(1-méthyl-2-propynyl)-acétanilide	6	5	62	62	62
	6	6	75	80	83
	6	6	75	79	84
	6	6	72	80	86
	6	6	78	89	92
	6	19	80	91	98
	6	20	89	100	96
	6	21	85	98	100
	6	34			101

Exemple 5

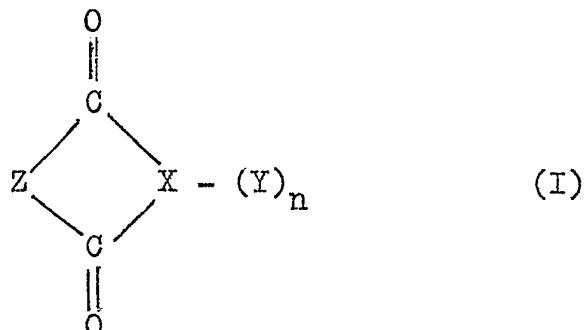
	Concentré émulsifiable	
	Herbicide : 2-chloro-2'-méthyl-6'-éthyl-N-(éthoxyméthyl)-acétanilide	
5		40 %
	Antidote : Composé n° 6	4,0 %
	Agent émulsifiant : alcoylarylpolyglycol-éther	6,0 %
	Isophorone	50,0 %
10	<u>Exemple 6</u>	

	Suspension huileuse	
	Herbicide : I : N-phényl-N',N'-diméthylurée	10,0 %
	Herbicide II : S-éthyl-N,N-dipropyl-thiol-carbamate	55,0 %
15	Antidote : Composé n° 22	5 %
	Agent émulsifiant : alcoylphénol alcoxalate + éthylèneoxyde - polymérisat de propylèneoxyde	5 %
20	Huile de vaseline	25 %

- REVENDICATIONS -

1 - Composition herbicide comprenant au moins un composé herbicide actif et un antidote à ce composé correspondant à la formule générale I

5



10

où

X représente un oxygène ou un azote,

15 n vaut zéro ou 1,

Y est un hydrogène, un potassium, un halogène, un hydroxyle ou un alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hydroxyle ou un halogène,

20 Z est un alcoylène, un cyclohexylène, un cyclohexyli-dène ou un phénylène éventuellement substitué par un halogène ou un nitro avec la précision que si X représente un oxygène, n = zéro.

2 - Composition selon la revendication 1,

25 comprenant ledit antidote en une quantité de 0,1 à 50 % en poids par rapport au composé herbicide actif.

3 - Composition selon la revendication 1,

où le composé herbicide actif est le N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate, le N,N-diisobutyl-S-éthyl-thiolcarbamate, le N,N-hexaméthylène-S-éthyl-thiolcarbamate ou le N,N-diisopropyl-S-(2,3,5-trichloroallyl)-thiolcarbamate ou un de leurs mélanges.

4 - Composition selon la revendication 1,

où le composé herbicide actif est le N-isopropyl-2-chloroacétanilide, le 2-chloro-N-éthoxyméthyl-2'-méthyl-

6'-éthyl-acétanilide ou un de leurs mélanges.

5 - Composition selon la revendication 1 où le composé herbicide actif est la N-(3-chlorophényl)-N'-méthoxyurée, la N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthyl-N'-méthoxyurée ou un de leurs mélanges.

6 - Composition selon la revendication 1 où le composé herbicide actif est la 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, la 2-butylamino-4-chloro-6-éthylamino-1,3,5-triazine, le 2-(4-chloro-6-éthylamino)-1,3,5-triazin-2-yl-amino-2-méthylpropionitrile, la 2-butylamino-4-éthylamino-6-méthylthio-1,3,5-triazine, la 2-éthylamino-4-méthylthio-6-isopropylamino-1,3,5-triazine ou la 2,4-bis-isopropylamino-6-méthylthio-1,3,5-triazine ou un mélange de deux ou plusieurs de ces composés.

7 - Composition selon la revendication 1 où le composé herbicide actif est la 4-amino-6-tert.-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one.

8 - Composition selon la revendication 1 qui comprend comme composé antidote l'anhydride tétrachlorophthalique, le cis-hexahydro-phtalimide, le N-hydroxy-éthyl-phtalimide ou l'imide N-bromosuccinique.

9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant également un support ou diluant inerte.

10 - Composition selon la revendication 1 pratiquement telle qu'ici décrite où le composé antidote est choisi parmi les composés n° 1 à 34.

11 - Procédé de lutte contre les parasites végétaux impliquant d'appliquer à leur habitat une quantité efficace comme herbicide d'une composition selon la revendication 1.

12 - Procédé selon la revendication 11 où la composition comprend au moins l'un des composés n° 1 à 34.

13 - Procédé de protection d'une récolte végétale contre les dommages dus à un composé herbicide actif, impliquant d'appliquer à la plante ou à la semence de la plante une quantité non phytotoxique, efficace comme antidote, d'un composé de formule générale I, où X, n, Y et Z sont tels que définis dans la revendication 1.

14 - Procédé selon la revendication 13 qui implique d'appliquer à la semence de la plante avant de la planter une quantité non phytotoxique, efficace comme antidote, d'un composé de formule générale I, où X, n, Y et Z sont tels que définis dans la revendication 1.

15 - Procédé selon la revendication 13, qui implique d'appliquer l'antidote de formule générale I, où X, n, Y et Z sont tels que définis dans la revendication 1, parallèlement ou antérieurement au traitement avec un composé herbicide actif.

16 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 pratiquement tel qu'ici défini, avec référence spéciale aux exemples 1 à 4.