

ORGANISATION AFRICAINE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
(O.A.P.I.)

19



11

N°

12190

51

Inter. Cl.<sup>7</sup>

A01N 57/20

BREVET D'INVENTION

21 Numéro de dépôt : 120000276

22 Date de dépôt : 30.03.1999

30 Priorité(s) : DE  
08.04.1998 N° 198 15 820.3

24 Délivré le : 30.06.2003

45 Publié le : 09 MAI 2006

73 Titulaire(s) :

Société dite : AVENTIS CROPS SCIENCE  
GMBH  
Brüningstrasse 50  
65929 FRANKFURT (DE)

72 Inventeur(s) :

1- KUAH Tai Choon  
24-3-8, Desa Villa Condominium  
Jalan 3/109B, Taman Bukit Desa  
58100 KUALA LUMPUR (MY)  
2- OOI Soon Huat (MY)  
3- JAGDISH SINGH Gill (MY)  
4- ANTHONYSAMY Daniel (MY)

74 Mandataire : CABINET CAZENAVE  
B.P. 500  
YAOUNDE - Cameroun

54 Titre : Synergistic herbicidal agents based on leaf herbicides containing phosphorus, imidazolinones and hormone weed-killers.

57 Abrégé :

Herbicidal agents containing a combination (A)+(B)+(C) of (A) leaf-effective herbicides from the group of glufosinates and the esters and salts thereof, glufosinate peptides, such as bialaphos, and the salts thereof, glyphosates and the salts thereof, e.g. also sulfosates, (B) imidazolinone herbicides and the salts thereof and (C) one or more active substances from the group of hormone weed-killers and the salts thereof. Said herbicidal agents have synergistic herbicidal effects.

012190

**Description**

AGENTS HERBICIDES SYNERGIQUES, A BASE D'HERBICIDES FOLIAIRES CONTENANT DU PHOSPHORE, D'IMIDAZOLINONES ET D'HERBICIDES A BASE D'HORMONES

5 L'invention concerne le domaine des produits de protection des plantes, qui peuvent être utilisés contre la croissance des plantes non désirées et qui contiennent comme substances herbicides une combinaison de plus de deux herbicides.

10 Elle concerne plus spécialement les agents herbicides, qui contiennent comme substance active un herbicide à large spectre du type des herbicides foliaires comme le glufosinate, le bialaphos, le glyphosate et le sulfosate en combinaison avec deux  
15 autres herbicides appartenant à d'autres groupes déterminés de substances.

Les herbicides foliaires cités sont absorbés sur les parties vertes des plantes et sont connus comme herbicides à large spectre ou herbicides totaux ; voir  
20 "The Pesticide Manual" 11th Edition, British Crop Protection Council 1997, p. 120, 382 et 646. Ils sont surtout utilisés dans le procédé de post-levée pour la lutte contre les mauvaises herbes et les graminées adventices dans les cultures vergères et sur des zones  
25 non cultivées ainsi qu'au moyen de techniques d'applications spéciales aussi pour la lutte contre les

mauvaises herbes dans les rangées intermédiaires des cultures de surfaces agricoles comme le maïs, le coton entre autres. Un autre domaine d'utilisation d'importance croissante est constitué des cultures de plantes  
5 transgéniques, qui sont résistantes aux herbicides.

L'efficacité des herbicides dépend entre autre du type d'herbicide utilisé, de la quantité mise en œuvre, de la préparation, des plantes nuisibles respectives à combattre, des conditions de climat et de sol, etc. Un  
10 autre critère est la durée d'action ou la vitesse de décomposition de l'herbicide. Il faut tenir compte éventuellement aussi des modifications dans la sensibilité de plantes nuisibles vis à vis d'une substance active, qui peuvent se produire au cours d'une  
15 utilisation prolongée ou limitée géographiquement, des pertes d'efficacité qu'on ne peut jusque là compenser qu'avec des quantités d'herbicide mises en œuvre plus élevées.

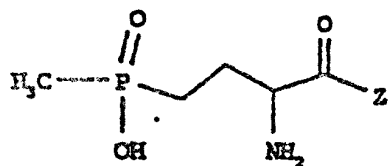
A cause du grand nombre de facteurs influents  
20 possibles il n'y pratiquement pas de substance active unique, qui réunisse les caractéristiques souhaitées pour différentes applications, en particulier du point de vue des espèces de plantes nuisibles et des zones climatiques. Il s'y ajoute la tâche d'obtenir  
25 l'efficacité avec des quantités d'herbicides mises en œuvre toujours plus faibles. Une quantité mise en œuvre plus faible ne réduit pas seulement la quantité d'une substance active nécessaire à l'application, mais réduit en général aussi la quantité d'adjuvants de formulation  
30 nécessaires. Les deux réduisent le coût économique et améliorent la compatibilité écologique du traitement herbicide.

Un procédé fréquemment utilisé pour améliorer le profil d'utilisation d'un herbicide consiste à utiliser la combinaison de la substance active avec une ou plusieurs autres substances actives, qui contribuent aux caractéristiques additionnelles souhaitées. Bien entendu, il apparaît avec l'utilisation combinée de plusieurs substances actives des phénomènes non rares d'incompatibilité physique et biologique, par exemple un manque de stabilité d'une co-formulation, la décomposition d'une substance active ou un antagonisme des substances actives. On souhaite par contre des combinaisons de substances actives ayant un mode d'action favorable, une stabilité élevée et un effet le plus possible renforcé par synergie, qui permet une réduction de la quantité mise en œuvre par rapport à l'application isolée des substances actives combinées.

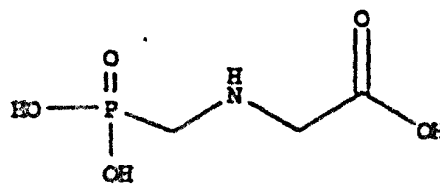
Il a été maintenant trouvé de manière surprenante, que des substances actives choisies parmi les herbicides foliaires cités avec une combinaison d'herbicides choisis parmi les imidazolinones et les herbicides à base d'hormones agissent ensemble de manière particulièrement favorable.

L'objet de l'invention, ce sont par conséquent des agents herbicides, caractérisés par une concentration efficace en une combinaison

A) d'un ou de plusieurs herbicides foliaires choisis parmi les composés des formules (A1) et (A2) et leurs esters et sels



(A1)



(A2)

dans lesquelles

Z représente un radical de formule -OH ou un radical  
 peptidique de formule -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH ou  
 5 -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]COOH,

B) d'une ou de plusieurs substances actives choisies  
 parmi les herbicides imidazolinone, par exemple  
 l'imazapyr, l'imazethapyr, l'imazamethabenz, en particu-  
 lier l'imazapyr, et leurs sels,

10 C) d'une ou de plusieurs substances actives choisies  
 parmi les herbicides à base d'hormones, de préférence le  
 2,4-D et le MCPA.

On sait déjà par EP-A-0 252 237 (CA-A-1291344)  
 combiner les glufosinates et leurs sels avec des  
 15 herbicides imadazolinone, ce par quoi on a observé des  
 augmentations synergiques d'efficacité. On sait par EP-A-  
 0 502 014 (US-A-5 524 578), qu'on peut augmenter  
 l'efficacité de combinaisons de glufosinates et  
 d'imidazolinones en ajoutant certains agents tensio-  
 20 actifs, par exemple choisis parmi les éthersulfates  
 d'alcool gras et de polyglycol.

On connaît par DE-A-2 856 260 (GB-A-2 011 416) des  
 combinaisons synergiques de glufosinates avec des  
 herbicides à base d'hormones comme le 2,4-D, le MCPA, le  
 25 CMPP, le dichlorprop, le 2,4-B, le MCPB et le dicamba.

Des augmentations d'efficacité ont été possibles de  
 manière surprenante au moyen des combinaisons selon

l'invention des herbicides A + B + C, qui surpassent largement et d'une manière inattendue les augmentations d'efficacité, qui sont obtenues avec les combinaisons binaires A + B et A + C.

5 La formule (A1) comprend tous les stéréoisomères et leurs mélanges, en particulier le mélange racémique et l'énantiomère respectif actif biologiquement, par exemple le L-glufosinate et ses sels. Des exemples de substances actives de formule (A1) sont les suivants :

- 10 (A1.1) Le glufosinate au sens strict, c'est à dire l'acide D,L-2-amino-4-[hydroxy(méthyl)-phosphinyl]-butanoïque,  
(A1.2) le sel de monoammonium de glufosinate,  
(A1.3) Le L-glufosinate, l'acide L- ou (2S)-2-amino-  
15 4-[hydroxy(méthyl)phosphinyl]-butanoïque,  
(A1.4) le sel de monoammonium de L-glufosinate,  
(A1.5) le bialaphos (ou bilanafos), c'est à dire la  
L-2-amino-4-[hydroxy(méthyl)phosphinyl]-  
butanoyl-L-alanyl-L-alanine, en particulier  
20 ses sels de sodium.

On utilise usuellement le glufosinate sous la forme d'un sel, de préférence du sel d'ammonium. Le mélange racémique de glufosinate ou de glufosinate-ammonium est utilisé en général à des doses, qui se situent entre 200  
25 et 1000 g SA/ha (= g a.i./ha = gramme de substance active par hectare). Le glufosinate est surtout actif alors dans ces dosages, lorsqu'il est absorbé sur des parties vertes des plantes. Comme il est décomposé par les microbes en quelques jours sur le sol, il n'a pas d'effet durable au  
30 sol. Une remarque analogue vaut également pour la substance active apparentée, le bialaphos-sodium ; voir "The Pesticide Manual" 11. Edition British Crop Protection Council 1997. p. 120.

Dans les combinaisons selon l'invention on a en général besoin essentiellement de moins de substance active (A1), par exemple une quantité mise en œuvre dans la gamme comprise entre 20 et 500, de préférence entre 20 et 100  
5 grammes de substance active de glufosinate par hectare (g SA/ha ou g a.i./ha). Des quantités correspondantes, de préférence en quantités converties en moles par hectare, s'appliquent aussi au glufosinate-ammonium et au bialafos ou au bialafos-ammonium.

10 Des exemples de composés (A2) sont

(A2.1) Le glyphosate, c'est à dire la N-(phosphono-  
méthyl)-glycine,

(A2.2) le sel de monoisopropylammonium de glyphosate,

(A2.3) le sel de sodium de glyphosate,

15 (A2.4) le sel de monoammonium de glyphosate,

(A2.5) le sulfosate, c'est à dire le sel de trimésium  
de N-(phosphonométhyl)-glycine = sel de  
triméthylsulfonium de N-(phosphonométhyl)-  
glycine,

20 (A2.6) l'ester monoéthylique de glyphosate.

On utilise usuellement le glyphosate sous la forme d'un sel, de préférence du sel de monoisopropylammonium ou du sel de triméthylsulfonium(trimésium). Par rapport à l'acide libre, la dose unitaire de glyphosate se situe  
25 dans la gamme comprise entre 1 et 5 kg SA/ha. Le glyphosate est sous de nombreux aspects et domaines d'utilisation comparable au glufosinate.

Dans les combinaisons selon l'invention on a besoin en général de quantités mises en œuvre dans la gamme  
30 comprise entre 20 et 500, de préférence entre 20 et 100 g SA/ha de glyphosate.

Des exemples des composés (B) sont

(B1) L'imazapyr et ses sels et esters,

- (B2) L'imazéthapyr et ses sels et esters,
- (B3) L'imazaméthabenz et ses sels et esters,
- (B4) L'imazaméthabenz-méthyle,
- (B5) L'imazamox et ses sels et esters,
- 5 (B6) L'iamzaquin et ses sels et esters, par exemple le sel d'ammonium,
- (B7) l'AC 263 222 (imazapic) et ses sels et esters.

Les quantités mises en œuvre des herbicides seuls sont en général dans la gamme comprise entre 0,25 et 2 kg  
10 SA/ha. Dans les combinaisons selon l'invention on a besoin en général de quantités mises en œuvre dans la gamme comprise entre 20 et 500, de préférence entre 20 et 100 g/ha d'imidazolinone, de préférence d'imazapyr.

Des exemples pour les composés (C) sont des  
15 herbicides à base d'hormones comme

- (C1) le 2,4-D [= acide 2,4-dichlorophénoxyacétique] et ses sels et esters,
- (C2) le MCPA [= acide 4-chloro-2-méthyl-phénoxyacétique] et ses sels et esters,
- 20 (C3) le 2,3,6-TBA [= acide 2,3,6-trichlorobenzoïque] et ses sels et esters,
- (C4) le CMPP (Mecoprop) (C4.1) [= acide (RS)-2-(4-chloro-2-méthylphénoxy)-propionique], le Mecoprop-P (C4.2) [=acide +- (R)-2-(4-chloro-2-méthylphénoxy)-propionique] et leurs sels et esters,
- 25 (C5) le dichlorprop (C5.1) [=acide (RS)-2-(2,4-dichlorophénoxy)-propionique], le dichlorprop-P (C5.2) [=acide (+)-(R)-2-(2,4-dichlorophénoxy)-propionique] et leurs sels et esters,
- 30 (C6) le 2,4-D,B [= acide 4-(2,4-dichlorophénoxy)-butanoïque] et ses sels et esters,
- (C7) le MCPB [= acide 4-(4-chloro-2-méthylphénoxy)-butanoïque] et ses sels et esters,

(C8) le dicamba [= acide 3,6-dichloro-2-méthoxybenzoïque] et ses sels et esters.

Les substances actives citées sont également toutes connues ; voir "The Pesticide Manual" 11th Edition, British Crop Protection Council 1997. Dans les combinaisons selon l'invention on a besoin en général de quantités mises en œuvre dans la gamme comprise entre 10 et 1000, de préférence entre 10 et 80 g SA/ha des herbicides à base d'hormones, de préférence de 2,4-D et de MCPA, en particulier de 2,4-D.

Les rapports en quantités des composants A : B : C par rapport au poids peuvent varier dans de larges domaines. Le rapport en quantité est de préférence dans la gamme comprise entre 1 : 0,5 : 0,1 et 1 : 2 : 2, en particulier dans la gamme comprise entre 1 : 0,6 : 0,2 et 1 : 1 : 1 ; les rapports en quantités cités sont valables de préférence pour les combinaisons avec des herbicides de formule (A1). Les rapports en quantité optimaux peuvent dépendre de chaque domaine d'application respectif, de chaque spectre de mauvaises herbes et de la combinaison de substances actives utilisée et être déterminés par des essais préliminaires.

Les agents selon l'invention peuvent être utilisés pour la lutte sélective de plantes nuisibles annuelles et pérennes dans les cultures de plantations telles que le palmier oléifère, le cocotier, le gommier, le citron, l'ananas, le coton, le café, le cacao entre autres ainsi que les arbres fruitiers et la vigne. On peut également utiliser les combinaisons selon l'invention dans l'agriculture dans le procédé dit "no till" ou "zéro till". Un autre domaine d'application est la lutte contre les plantes nuisibles dans les cultures transgéniques ou sur des cultures sélectionnées de manière classique, qui

sont résistantes aux substances actives (A) +(B) + (C).  
Les agents selon l'invention peuvent aussi être utilisés  
de manière non sélective sur les chemins, les places, les  
établissements industriels, pour maintenir ces surfaces  
5 exemptes de la croissance non souhaitée de plantes.

Les agents selon l'invention attaquent un large  
spectre de mauvaises herbes. Ils conviennent par exemple  
pour la lutte contre les mauvaises herbes annuelles et  
pérennes comme par exemple celles des espèces Agropyron,  
10 Paspalum, Cynodon, Imperata, Pennisetum, Convolvulus,  
Cirsium, Rumex, Hedyotis, Asystasia, Borraria, Clidemia,  
Ageratum, Ottochloa, Axonopus, Brachiara, Digitaria,  
Panicum, Echinochloa entre autres. On peut les utiliser  
de préférence contre les mauvaises herbes tropiques dans  
15 les cultures de plantations, par exemple contre Hedyotis  
verticillata, Asystasia intrusa, Borraria tatifolia,  
Clidemia hirta, Ageratum conyzoides, Ottochloa nodosa,  
Axonopus compressus, Brachiara mutica, Digitaria  
horizontalis, Panicum maximum, Echinochloa colona.

20 Les agents herbicides selon l'invention se  
distinguent par une action herbicide démarrant rapidement  
et durant longtemps. La résistance à la pluie des  
substances actives dans les combinaisons selon  
l'invention est favorable. Il faut compter sur le fait  
25 comme avantage particulier que les dosages actifs et  
utilisés dans les combinaisons de composés (A), (B) et  
(C) sont si faibles, que leur action de sol est  
énormément réduite. Par conséquent, leur utilisation est  
non seulement possible dans des cultures sensibles, mais  
30 on évite pratiquement les contaminations de la nappe  
phréatique. Au moyen des combinaisons de substances  
actives selon l'invention une énorme réduction des

quantités de substances actives mises en œuvre est possible.

L'objet de l'invention est par conséquent aussi un procédé de lutte contre la croissance de plantes non  
5 souhaitées, caractérisé en ce que, l'on applique un ou plusieurs herbicides du type (A) avec un ou plusieurs herbicides du type (B) et un ou plusieurs herbicides du type (C) sur les plantes nuisibles, des parties de plantes de celles-ci ou sur les terres cultivables.

10 Lors de l'utilisation conjointe d'herbicides du type (A) + (B) + (C) il apparaît des effets suradditifs (=synergiques). L'effet est alors plus fort dans les combinaisons que la somme attendue des effets des herbicides isolés utilisés ou que la somme des effets de  
15 combinaisons binaires, comme par exemple  $1/2(A) + (B)$  et  $1/2(A) + (C)$ , ou d'une combinaison binaire (A) + (B), (A) + (C) ou (B) + (C) ou que l'effet de l'herbicide respectif isolé (A), (C), (B) ou (C). Les effets synergiques permettent une réduction de la quantité mise  
20 en œuvre, la lutte contre un plus large spectre de mauvaises herbes et de graminées adventices, une utilisation plus rapide de l'action herbicide, un effet durable plus long, un meilleur contrôle des plantes nuisibles avec seulement une ou quelques applications et  
25 un élargissement de la durée d'utilisation possible. Ces caractéristiques sont exigées dans la lutte pratique contre les mauvaises herbes, pour maintenir les cultures agricoles dégagées de plantes concurrentes non souhaitées et par conséquent d'assurer les revenus qualitativement  
30 et quantitativement et/ou de les augmenter. La norme technique est significativement dépassée par cette nouvelle combinaison en ce qui concerne les caractéristiques décrites.

Les combinaisons de substances actives selon l'invention peuvent aussi bien se présenter sous forme de formulations de mélange des trois composants, éventuellement avec d'autres adjuvants de formulation  
5 usuels, qui ensuite sont utilisées diluées de manière usuelle avec de l'eau, ou sont préparées comme mélanges dits de citerne par dilution conjointe des composants formulés séparément ou partiellement séparément.

On peut formuler les composants (A), (B) et (C) ou  
10 leurs combinaisons de différentes manières, en fonction des paramètres biologiques et/ou physico-chimiques spécifiés. Il est question comme possibilités générales de formulation par exemple : de poudres à pulvériser (WP), de concentrés émulsionnables (EC), de solutions  
15 aqueuses (SL), d'émulsions (EW) comme d'émulsions d'huile-dans-l'eau et d'eau-dans-l'huile, de solutions ou d'émulsions pulvérisables, de dispersions à base d'eau ou d'huile, de suspoémulsions, de produits pulvérulents (DP), d'agents désinfectants, de granulés pour  
20 application sur le sol ou saupoudrage ou de granulés dispersibles à l'eau (WG), de formulations ULV, de microcapsules ou de cires.

Les types de formulation particuliers sont connus en principe et sont décrits par exemple dans : Winnacker-  
25 Kuchler, "Chemische Technologie", volume 7, C. Hauser Verlag München, 4<sup>ème</sup> édition 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3<sup>ème</sup> éd. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

30 Les adjuvants de formulation nécessaires comme les matériaux inertes, les agents tensioactifs, les solvants et les autres additifs sont également connus et sont par exemple décrits dans : "Handbook of Insecticide Dust

Diluents and Carriers", 2<sup>ème</sup> éd., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2<sup>ème</sup> éd., J. Wiley & Sons, N.J. Marsden, "Solvents Guide", 2<sup>ème</sup> Ed., Interscience, N.Y. 1950; 5 McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 10 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4<sup>ème</sup> édition 1986.

Sur la base de ces formulations on peut aussi préparer des combinaisons avec d'autres substances pesticides actives, comme d'autres herbicides, fongicides 15 ou insecticides, ainsi que des antidotes, des substances fertilisantes et/ou des régulateurs de croissance, par exemple sous la forme d'une formulation prête à l'emploi ou comme mélange de citerne.

Les poudres à pulvériser (poudres mouillables) sont 20 des préparations dispersibles uniformément dans l'eau, qui contiennent en plus d'une substance de dilution ou inerte encore des agents tensioactifs de type ionique ou non ionique (agents mouillants, agents dispersants), par exemple les alkylphénols polyéthoxylés, les alcools gras 25 ou les amines grasses polyéthoxylés, les alcanesulfonates ou les alkylbenzènesulfonates, le lignosulfonate de sodium, le 2,2'-dinaphtylméthan-6,6-disulfonate de sodium, le dibutylnaphtalènesulfonate de sodium ou encore l'oléolylméthyltaurate de sodium.

30 On prépare les concentrés émulsionnables par dissolution de la substance active dans un solvant organique, par exemple le butanol, la cyclohexanone, le diméthylformamide, le xylène ou encore les composés

aromatiques ou les hydrocarbures à point d'ébullition élevé en ajoutant un ou plusieurs agents tensioactifs ioniques ou non ioniques (agents émulsionnants). On peut utiliser par exemple comme agents émulsionnants : les sels de calcium d'acide alkylarylsulfonique comme le dodécylbenzènesulfonate de Ca ou des agents émulsionnants non ioniques comme les esters de polyglycol avec un acide gras, les éthers alkylaryliques de polyglycol, les éthers de polyglycol et d'acide gras, les produits de condensation d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, les polyéthers alkyliques, les esters d'acide gras avec le sorbitanne, les éthers d'acide gras avec le polyoxyéthylènesorbitanne ou les esters de polyoxyéthylène-sorbitol.

On obtient les produits pulvérulents par broyage de la substance active avec des matières dures finement divisées, par exemple le talc, les argiles naturelles, comme le kaolin, la bentonite et la pyrophyllite, ou les terres à diatomées.

On peut préparer les granulés soit par atomisation de la substance active sur un matériau inerte absorbant granulé ou par dépôt de concentrés de substances actives au moyen d'agents collants, par exemple l'alcool polyvinylique, le polyacrylate de sodium ou encore des huiles minérales, sur la surface de supports tels que le sable, la kaolinite ou de matériaux granulés inertes. On peut également granuler les substances actives appropriées dans des granulés de substance fertilisante de manière usuelle - si souhaitable en mélange avec des substances fertilisantes. Les granulés dispersibles à l'eau sont en général préparés selon des procédés tels que le séchage par pulvérisation, la granulation en lit fluidisé, la granulation au séchoir à plateaux, le

broyage avec des broyeurs à grande vitesse et l'extrusion sans matériau inerte solide.

Les préparations agrochimiques contiennent en général de 0,1 à 99 pour cent en poids, en particulier de 5 2 à 95 pour cent en poids, de substances actives du type A et/ou B, dans lesquelles selon le type de formulation les concentrations suivantes sont usuelles :

Dans les poudres mouillables la concentration en substance active s'élève par exemple à entre 10 et 95% en 10 poids, le solde à 100% en poids est constitué de constituants usuels de formulation. Dans les concentrés émulsionnables la concentration en substance active peut s'élever par exemple de 5 à 80% en poids.

Les formulations pulvérulentes contiennent au moins de 5 15 à 20% en poids de substance active, les solutions pulvérisables environ de 0,2 à 25% en poids de substance active.

Pour les granulés comme les granulés dispersibles la teneur en substance active dépend en partie de l'état 20 liquide ou solide du composé actif et quels adjuvants de granulation et charges vont être utilisés. La teneur en granulés dispersibles à l'eau se situe en général entre 10 et 90% en poids.

De plus les formulations de substances actives citées 25 contiennent éventuellement les agents d'adhérence, de mouillage, de dispersion, d'émulsification, de conservation, antigels et les solvants, les charges, les colorants et les supports, les antimousses, les agents anti-évaporation et les agents qui influent sur la valeur 30 de pH ou la viscosité.

Il est par exemple connu que l'action de glufosinate-ammonium comme celle de son L-énantiomère peut être améliorée par des substances tensioactives, de

préférence par des agents mouillants du type des polyglycoléthersulfates d'alkyle, qui contiennent par exemple de 10 à 18 atomes de carbone et sont utilisés sous la forme de leurs sels de métal alcalin ou d'ammonium, ou  
5 encore comme sel de magnésium, comme le composé alcool gras en C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-diglycoéthersulfate de sodium (Genapol LRO, Hoechst) ; voir EP-A-0 476 555, EP-A-0 336 151 ou US-A-4 400 196 ainsi que Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227-232  
10 (1988). Il est en outre connu, que les polyglycoéthersulfates d'alkyle sont appropriés également comme adjuvants de pénétration et renforceurs d'activité pour une grande quantité d'autres herbicides, en autres aussi pour des herbicides du groupe des imidazolinones ; voir  
15 EP-A-0 502 014.

On dilue éventuellement pour l'utilisation les formulations se présentant sous la forme usuelle du commerce usuellement avec le l'eau, par exemple pour les poudres mouillables, les concentrés émulsionnables, les  
20 dispersions et les granulés dispersibles à l'eau. Les préparations pulvérulentes, les granulés pour le sol ou à saupoudrer, ainsi que les solutions pulvérisables ne sont usuellement plus diluées avec d'autres substances inertes avant l'utilisation.

25 On peut appliquer les substances actives sur les plantes, des parties de plantes, les semences des plantes ou les terres cultivables (terres labourables), de préférence que les plantes et des parties de plantes vertes et éventuellement en plus sur les terres  
30 labourables.

Une possibilité d'utilisation est le dépôt conjoint des substances actives sous la forme de mélanges de citerne, dans laquelle les formulations concentrées

formulées de manière optimale des substances actives individuelles sont mélangées ensemble dans la citerne avec de l'eau et on applique la suspension de pulvérisation obtenue.

5 Une formulation herbicide conjointe de la combinaison selon l'invention des substances actives (A) et (B) et (C) a l'avantage d'une aptitude à l'utilisation plus facile, parce que les quantités des composants sont déjà ajustés les unes par rapport aux autres dans le  
10 rapport correct. De plus, les adjuvants peuvent être mesurés en même temps de manière optimale, alors qu'un mélange de citerne de différentes formulations peut donner des combinaisons d'adjuvants non souhaitées.

A. Exemples de méthodes générales de formulation

15 a) On obtient un produit pulvérulent en mélangeant 10 parties en poids d'un mélange substance active/substance active et 90 parties en poids de talc comme matière inerte et on broie dans un broyeur à marteaux.

b) On obtient une poudre mouillable, facilement  
20 dispersible, en mélangeant 25 parties en poids d'un mélange substance active/substance active, 64 parties en poids de quartz contenant du kaolin comme matière inerte, 10 parties en poids de lignosulfonate de potassium et 1 partie en poids d'oléoylméthyltaurate de sodium comme  
25 agent mouillant et dispersant et on broie dans un broyeur Carr.

c) On obtient un concentré de dispersion facilement dispersible en mélangeant 20 parties en poids d'un  
30 mélange substance active/substance active avec 6 parties en poids d'éther de polyglycol et d'alkylphénol (@Triton X 207), 3 parties en poids d'éther de polyglycol et d'isotridécanol (8 EO) et 71 parties en poids d'huile minérale paraffinique (domaine d'ébullition environ de

255 à 277°C) et on broie dans un broyeur à billes à une finesse inférieur à 5 micromètres.

d) On obtient un concentré émulsionnable à partir de 15 parties en poids d'un mélange substance active/- substance active, 75 parties en poids de cyclohexanone comme solvant et 10 parties en poids de nonylphénol éthoxylé comme agent émulsionnant.

e) On obtient un granulé dispersible à l'eau en mélangeant

10 75 parties en poids d'un mélange substance active/- substance active,

10 parties en poids de lignosulfonate de calcium,

5 parties en poids de laurylsulfate de sodium,

3 parties en poids d'alcool polyvinylique et

15 7 parties en poids de kaolin,

on broie sur un broyeur Carr et on granule la poudre dans un bain fluidisé avec pulvérisation d'eau comme liquide de granulation.

f) On obtient aussi un granulé dispersible à l'eau en homogénéisant et concassant sur un moulin colloïdal

20 25 parties en poids d'un mélange substance active/- substance active,

.5 parties en poids de 2,2'-dinaphtylméthan-6,6'-disulfonate de sodium,

25 2 parties en poids d'oléoylméthyltaurate de sodium,

1 partie en poids d'alcool polyvinylique,

17 parties en poids de carbonate de calcium et

50 parties en poids d'eau,

ensuite en broyant sur un broyeur à perles et on atomise 30 la suspension ainsi obtenue dans une tour de pulvérisation au moyen d'une buse à un constituant et on sèche.

Exemples biologiques

Exemple 1 (Essai en plein champ)

Dans une plantation de palmiers oléifères, on a fait pousser la mauvaise herbe tropique économiquement importante *Hedyotis verticillata* sur des parcelles de taille 2 x 5 m dans des conditions naturelles de plein champ et on a traité avec les herbicides A1.2, B1 et C1 ou leurs mélanges dans le mélange de citerne dans les conditions standard avec un appareil de pulvérisation de parcelles avec une quantité d'eau mise en œuvre de 450 litres d'eau par hectare (application par le dessus sur les mauvaises herbes ; croissance végétale au début avec plus de 95% de couverture du sol). On a évalué visuellement à intervalles de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 semaines après application l'activité herbicide des substances actives ou des mélanges de substances suivant les parcelles traitées en comparaison avec des parcelles de contrôle non traitées. On a effectué l'évaluation selon une échelle de pourcentage (100% d'activité = toutes les plantes sont mortes ; 50% d'activité = 50% des plantes et des parties vertes des plantes sont mortes ; 0% d'activité = aucun effet discernable = comme la parcelle de contrôle. Les valeurs d'évaluation de respectivement 4 parcelles ont été moyennées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

La comparaison montre que les mélanges ternaires (essais 1 et 2) présentent la plupart du temps plus, parfois considérablement plus d'activité herbicide que la somme des activités des herbicides isolés ou que la somme des activités des mélanges binaires correspondants ; comparer par exemple l'essai n° 1 avec les essais n° 6 + 15, n° 7 + 14 ou n° 5 + 10 ou l'essai n° 2 avec les essais n° 8 + 14, n° 3 + 9 ou n° 4 + 16,

respectivement dans les mêmes semaines après application. Lorsque les valeurs d'activité observées dépassent déjà la somme formelle des valeurs des essais avec des applications binaires ou isolées, elles dépassent alors  
5 la valeur attendue selon Colby, qui se calcule avec la formule suivante (cf. S. R. Colby ; dans Weeds 15 (1967) p. 20 à 22) :

$$E = A + B + C - (A \cdot B \cdot C / 1000) \text{ ou}$$

$$E = AB + C - (AB \cdot C / 100) \text{ ou}$$

10  $E = AB + AC - (AB \cdot AC / 100).$

Dans ces formules, A, B, C, AB, AC représentent l'activité des substances actives A, B, C, A + B ou A + C en % pour a, b, c, a + b ou a + c gSA/ha ; E = valeur escomptée en % pour a + b + c gSA/ha.

15 D'après toutes les observations les valeurs mesurées des essais 1 et 2 se situent au-dessus des valeurs attendues selon Colby.

Tableau 1 : Activité herbicide contre *Hedyotis verticillata* dans des plantations de palmiers oléifères

N°	Substance(s)	Dose (g AS/ha)	Activité herbicide (%), semaines ap. application							
			1	2	3	4	5	6	7	8
1	A1.2 + B1 + C1	50+50+40	68	73	90	100	100	100	99	95
2	A1.2 + B1 + C1	80+50+20	75	80	100	100	100	100	100	100
3	A1.2 + B1	40+50	45	38	40	25	18	10	10	0
4	A1.2 + B1	80+50	60	50	48	40	40	38	33	8
5	A1.2 + B1	25+50	40	38	33	35	13	10	10	0
6	A1.2 + C1	50+50	45	38	35	20	15	10	10	0
7	A1.2 + C1	50+40	50	40	33	20	10	10	10	0
8	A1.2 + C1	80+20	60	58	50	45	40	30	23	10
9	A1.2 + C1	40+20	50	38	30	20	10	10	10	0
10	A1.2 + C1	25+40	40	34	30	20	10	12	10	7
11	A1.2	25	35	28	23	20	10	10	10	0
12	A1.2	50	35	25	20	20	10	10	10	0
13	A1.2	80	58	45	40	40	40	30	28	8
14	B1	50	8	5	5	5	10	13	15	15
15	C1	40	6	5	5	4	0	0	0	0
16	C1	20	6	5	5	1	0	0	0	0

Abréviations du tableau 1 (voir ci-dessous) :

5 A1.2 = glufosinate-ammonium (g SA/ha se rapportent à la quantité de sel)

B1 = imazapyr (g SA/ha se rapportent à l'équivalent en acide)

C1 = 2,4-D-sel de sodium (g SA/ha se rapportent à la quantité de sel).

10 Exemple 2 (Essai en plein champ)

Dans une plantation de gommiers on a fait pousser des parcelles avec la mauvaise herbe tropique *Asystasia intrusa* dans des conditions naturelles de plein champ (taille des parcelles 2 x 5 m). On a appliqué les

herbicides ou leurs mélanges dans le mélange de citerne dans les conditions habituelles (application par le dessus avec un appareil à pulvériser les parcelles, quantité d'eau mise en œuvre 450 l/ha). On a évalué  
 5 visuellement à un intervalle de 4, 7, 13 et 21 semaines après application l'activité herbicide des substances actives ou de leurs mélanges en fonction des parcelles traitées en comparaison avec les parcelles de contrôle non traitées. On a alors évalué le dommage et le  
 10 développement de toutes les parties aériennes des plantes. L'évaluation a été réalisée comme décrit à l'exemple 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

La comparaison des valeurs évaluées montre que le mélange  
 15 ternaire (essai 1) a une activité à long terme considérablement meilleure que la somme des activités herbicides des herbicides individuels (voir les essais après 13 à 21 semaines après application).

Tableau 2 : Activité herbicide contre *Asystasia intrusa*  
 20 dans des plantations de gommiers

N°	Substance(s)	Dose (g AS/ha)	Activité (%) sem. ap. appl.				
			4	7	13	17	21
1	A1.2 + B1 + C1	60+50+40	90	90	80	80	80
2	A1.2	60	23	5	0	0	0
3	B1	50	45	40	40	47	53
16	C1	40	77	67	20	10	8

Abréviations du tableau 2 :

sem. ap. appl. = semaines après application  
 voir abréviations du tableau 1.

Exemple 3 (Essai en plein champ)

25 Dans une plantation de gommiers on a fait pousser des parcelles avec la mauvaise herbe tropique *Axonopus*

compressus dans des conditions naturelles de plein champ (taille des parcelles 2 x 5 m). On a appliqué les herbicides ou leurs mélanges dans le mélange de citerne dans les conditions habituelles avec un appareil à pulvériser les parcelles à une quantité d'eau mise en œuvre 450 litres d'eau par hectare (application par le dessus). On a évalué visuellement à un intervalle de 4, 7, 13 et 21 semaines après application l'activité herbicide des substances actives ou de leurs mélanges en fonction des parcelles traitées en comparaison avec les parcelles de contrôle non traitées. On a alors évalué le dommage et le développement de toutes les parties aériennes des plantes. L'évaluation a été réalisée comme décrit à l'exemple 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

La comparaison des valeurs évaluées montre que le mélange ternaire (essai 1) a une activité à long terme considérablement meilleure que la somme des activités herbicides des herbicides individuels (voir les essais après 13 à 21 semaines après application).

Tableau 3 : Activité herbicide contre *Axonopus compressus* dans des plantations de gommiers

N°	Substance(s)	Dose (g AS/ha)	Activité (%) sem. ap. appl.				
			4	7	13	17	21
1	A1.2 + B1 + C1	60+50+40	70	80	80	80	70
2	A1.2	60	17	10	0	0	0
3	B1	50	35	35	45	45	50
16	C1	40	5	5	0	0	0

Abréviations du tableau 3 : voir abréviations du tableau 1.

## Exemple 4 (Essai en plein champ)

Dans une plantation de canne à sucre on a fait pousser des parcelles avec les mauvaises herbes *Brachiaria mutica*, *Digitaria horizontalis*, *Panicum maximum*, *Echinochloa colona* et *Ageratum conyzoides* dans des conditions naturelles de plein champ (taille des parcelles 2 x 5 m). On a appliqué les herbicides ou leurs mélanges dans le mélange de citerne dans les conditions habituelles (application par le dessus avec un appareil à pulvériser les parcelles, quantité d'eau mise en œuvre 450 l/ha). On a évalué visuellement quatre semaines après application l'activité herbicide des substances actives ou de leurs mélanges en fonction des parcelles traitées en comparaison avec les parcelles de contrôle non traitées. On a alors évalué le dommage et le développement de toutes les parties aériennes des plantes. L'évaluation a été réalisée comme décrit à l'exemple 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

La comparaison des valeurs évaluées montre que le mélange ternaire (essai 1) a une activité moyenne et une étendue d'activité considérablement meilleure que l'activité du composant A1.2 pour des quantités mises en œuvre plus élevées.

Tableau 4 : Activité herbicide contre les mauvaises herbes dans des plantations de canne à sucre

N°	Substance(s)	Dose (g AS/ha)	<sup>1)</sup> Activité herbicide (%)	<sup>2)</sup> Taux de couverture par les mauvaises herbes
1	A1.2 + B1 + C1	100+100+80	92	4
2	A1.2	300	72	27

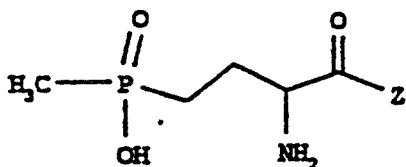
Abréviations du tableau 4 :

- 1) Activité herbicide moyenne en pour cent, quatre semaines après application ; moyenne sur les cinq mauvaises herbes *Brachiaria mutica*, *Digitaria horizontalis*, *Panicum maximum*, *Echinochloa colona* et *Ageratum conyzoides*
- 2) Taux de couverture par les mauvaises herbes en pourcentage de la couverture au sol ; la parcelle de contrôle avait plus de 95% de taux de couverture par les mauvaises herbes.

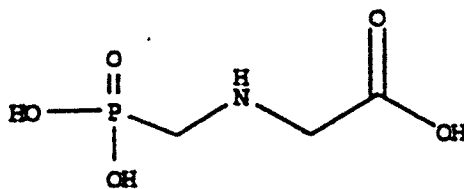
## REVENDEICATIONS

1. Agents herbicides, caractérisés par une concentration efficace en une combinaison

A) d'un ou de plusieurs herbicides foliaires choisis  
5 parmi les composés des formules (A1) et (A2) et leurs esters et sels



(A1)



(A2)

dans lesquelles

Z représente un radical de formule -OH ou un radical  
10 peptidique de formule -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH ou  
-NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]COOH,

B) d'une ou de plusieurs substances actives choisies  
parmi les herbicides imidazolinone et leurs sels,

C) d'une ou de plusieurs substances actives choisies  
15 parmi les herbicides à base d'hormones et leurs esters et  
sels.

2. Agents herbicides selon la revendication 1,  
caractérisés en ce qu'ils contiennent comme herbicide (A)  
un herbicide choisi parmi le D,L-glufosinate, le D,L-  
20 glufosinate-ammonium, le L-glufosinate, le L-glufosinate-  
ammonium, le bialaphos et le bialaphos-sodium, le  
glyphosate, le glyphosate-sodium, le glyphosate-

monoisopropylammonium, le sulfosate et l'ester mono-éthylique de glyphosate et leurs mélanges.

3. Agents herbicides selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme herbicide (B)  
5 un herbicide choisi parmi l'imazapyr, l'imazethapyr, l'imazaméthabenz, l'imazaméthabenz-méthyle, l'imazamox, l'imazaquin, l'AC 263 222 et les sels et esters des herbicides cités et les mélanges des herbicides cités.

4. Agents herbicides selon l'une des revendications 1  
10 à 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme herbicide (C) un herbicide choisi parmi le 2,4-D, le MCPA, le 2,3,6-TBA, le mécoprop, le mécoprop-P, le dichlorprop, le dichlorprop-P, le 2,4-DB, le MCPB et le dicamba et leurs sels, esters et les mélanges des  
15 herbicides cités.

5. Agents herbicides selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme herbicides une combinaison  
(A) de glucosinate-ammonium, (B) d'imazapyr et (C) de  
20 2,4-D-sel de sodium.

6. Agents herbicides selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que les rapports en poids A:B:C des herbicides combinés A, B et C sont dans la gamme comprise entre 1:0,5:0,5 et 1:2:2.

25 7. Agents herbicides selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 1 à 99% en

poids d'herbicides et de 99 à 1% en poids d'agents de formulation usuels dans la protection des plantes.

8. Procédé de lutte contre la croissance de plantes non souhaitées, caractérisé en ce qu'on applique un ou  
5 plusieurs herbicides (A) avec un ou plusieurs herbicides (B) et un ou plusieurs herbicides (C) sur les plantes nuisibles, des parties de ces plantes ou sur la terre cultivable, dans lequel la combinaison des herbicides (A), (B) et (C) est définie comme dans l'une des  
10 revendications 1 à 6.

9. Utilisation d'une combinaison d'herbicides (A), (B) et (C) comme agent herbicide pour la lutte contre la croissance de plantes non souhaitées, dans laquelle la combinaison des herbicides (A), (B) et (C) est définie  
15 comme dans l'une des revendications 1 à 6.