

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 30804 B1**
(51) Cl. internationale : **A01N 43/90; A01N 25/22;
A01P 13/00**
(43) Date de publication : **01.10.2009**

(21) N° Dépôt :
31806

(22) Date de Dépôt :
22.04.2009

(30) Données de Priorité :
27.10.2006 GB 0621440.7

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2007/009276 25.10.2007

(71) Demandeur(s) :
• **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, Schwarzwaldallee 215 CH-4058 BALE (CH)**
• **SYNGENTA LIMITED, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park Guildford, Surrey GU2 7YH (GB)**

(72) Inventeur(s) :
STOCK, David ; TAYLOR, Philip ; SCHNEIDER, Rudolf

(74) Mandataire :
M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI

(54) Titre : **COMPOSITIONS HERBICIDES**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UNE COMPOSITION HERBICIDE LIQUIDE QUI CONTIENT DU PINOXADEN ET UN ADJUVANT. L'ADJUVANT EST UN ADJUVANT INTÉGRÉ CONSTITUÉ D'UN TRIESTER D'ACIDE PHOSPHORIQUE AVEC DES ALCOOLS ALIPHATIQUES OU AROMATIQUES ET/OU UN BIESTER D'ACIDES ALKYLPHOSPHONIQUES AVEC DES ALCOOLS ALIPHATIQUES OU AROMATIQUES.

ABREGE

Compositions herbicides

Une composition herbicide liquide contenant du pinoxaden et un adjuvant où l'adjuvant est un adjuvant intégré consistant en un trisester d'acide phosphorique avec des alcools aliphatiques ou aromatiques et/ou en un bis-ester d'acides alkylphosphoniques avec des alcools aliphatiques ou aromatiques.

La présente invention concerne des compositions herbicides qui contiennent des phosphates ou phosphonates organiques comme adjuvants.

5 Il est connu dans la littérature que les produits de type phosphates et phosphonates ont des propriétés augmentant l'activité quand ils sont utilisés en combinaison avec des ingrédients actifs pesticides. Par exemple, WO9800021 enseigne que les phosphonates sont efficaces pour augmenter l'activité fongicide. EP1018299 enseigne que les produits de type phosphates peuvent jouer le rôle "d'adjuvants accélérateurs" en facilitant la pénétration accrue des herbicides dans les cuticules de la feuille cible. Selon WO00056146, des produits de type phosphates et phosphonates sont utilisés pour augmenter la stabilité physique de compositions herbicides dans la maîtrise de la cristallisation de l'herbicide.

15 De nombreux herbicides pour plantes herbacées (graminicides) pour les céréales nécessitent un adjuvant pour développer une activité biologique complète. Dans bien des cas, les propriétés physico-chimiques des ingrédients actifs rendent difficile l'addition d'un adjuvant à la composition. Soit du fait que la stabilité chimique ou physique de l'ingrédient actif souffre de l'adjuvant ajouté, soit du fait que les performances biologiques sont insuffisantes. En particulier, le fait de rendre une composition biologiquement efficace et stable constitue un grand défi du fait de l'instabilité chimique et physique des herbicides utilisés.

20 On a maintenant trouvé qu'une composition de l'herbicide pinoxaden présente une excellente efficacité biologique et une excellente stabilité chimique et physique quand des tris-esters de l'acide phosphorique et/ou des bis-esters d'acides alkylphosphoniques avec des alcools aliphatiques ou aromatiques sont utilisés comme adjuvants.

25 En règle générale, les adjuvants peuvent être ajoutés au réservoir de pulvérisation (ce que l'on appelle des adjuvants mélangés en réservoir) ou peuvent être incorporés dans la composition herbicide (ce que l'on appelle des adjuvants intégrés). On a trouvé aussi que le niveau d'intégration dudit type de système d'adjuvants permet le développement de compositions stables de pinoxaden contenant une quantité suffisante de l'adjuvant phosphate dans un concept mono-élément (intégré) qui ne nécessite pas l'utilisation d'un adjuvant mélangé en réservoir séparé par

l'utilisateur final pour augmenter l'activité, et réalise le potentiel biologique complet de la dose d'herbicide appliquée par unité de surface de culture.

Les herbicides graminicides appliqués dans un traitement de post-levée sur les céréales bénéficient typiquement de l'utilisation d'un adjuvant de type huile pour augmenter l'activité dans les conditions réelles. Les adjuvants de type huile sont typiquement utilisés à raison de 0,5 % du volume de pulvérisation final. Pour une application de pulvérisation de 200 l/ha, ceci équivaut à 1 l/ha d'adjuvant de type huile. Cette quantité d'huile mélangée en réservoir représenterait une charge significative pour l'intégration dans un produit formulé en un élément acceptable pour l'utilisateur, du fait de la limitation pratique du volume du produit. De plus, l'intégration d'une telle quantité d'huile pose des problèmes de stabilité chimique et physique significatifs.

Les huiles d'adjuvant mélangées en réservoir conventionnelles qui sont disponibles sur le marché sont typiquement composées de trois catégories d'huiles : une huile minérale, une huile de graines et une huile de graines méthylée. De telles huiles ont typiquement un faible degré de pouvoir de dissolution, de sorte qu'elles ne peuvent pas être intégrées dans la plupart des compositions avec des solvants typiques connus de l'homme du métier, en particulier dans des EC, sans conduire à la cristallisation de l'ingrédient actif dans la solution. De telles huiles peuvent seulement être utilisées avec des ingrédients actifs qui sont aussi des huiles à la température ambiante, ou qui sont relativement aisées à dissoudre du fait d'un bas point de fusion.

Pour une composition conventionnelle de pinoxaden, comme un EC, il n'est pas possible chimiquement et physiquement d'incorporer un adjuvant de type huile conventionnel en quantité suffisante dans une composition en un élément (intégrée). Pour obtenir une activité suffisante dans les conditions réelles, un niveau de 0,5 % d'adjuvant incorporé est nécessaire, contenant de l'huile de graines méthylée, un co-solvant et une combinaison spécifique de co-adjuvants tensioactifs qui jouent aussi le rôle d'émulsifiants. Des tests approfondis d'une gamme de types chimiques d'adjuvants ont montré que de tels produits posent des problèmes d'instabilité chimique avec le pinoxaden, ce qui conduit à une stabilité insuffisante selon les normes acceptées du point de vue réglementaire. En outre, l'activité de la chimie des adjuvants

conventionnelle est insuffisante pour les intégrer dans un produit en un élément, quels que soient les problèmes de stabilité chimique et physique.

Ainsi, on a constaté que lesdits tris-esters de l'acide phosphorique avec des alcools aliphatiques ou aromatiques et/ou les bis-
5 esters d'acides alkylphosphoniques avec des alcools aliphatiques ou aromatiques sont un adjuvant de type huile à haute performance qui a permis le développement d'une composition en un élément active, chimiquement et physiquement stable. De telles compositions intégrées sont préférées par les fermiers car un adjuvant mélangé en réservoir n'est
10 pas nécessaire. Ceci conduit à une manipulation plus facile, en particulier dans les marchés où les produits sont commercialisés en vrac. Ceci peut conduire aussi à des économies sensibles dans la fabrication car la production et l'emballage d'un adjuvant mélangé en réservoir séparé ne sont plus nécessaires.

15 On a constaté aussi que les nouvelles compositions avec des adjuvants intégrés, en particulier sous forme d'un EC, correspondent à ou même dépassent l'efficacité des compositions conventionnelles correspondantes comportant un adjuvant mélangé en réservoir.

La présente invention fournit donc une composition herbicide
20 liquide contenant du pinoxaden et un adjuvant, où l'adjuvant est un adjuvant intégré consistant en un tris-ester de l'acide phosphorique avec des alcools aliphatiques ou aromatiques et/ou en un bis-ester d'acides alkylphosphoniques.

Le pinoxaden est le 2,2-diméthylpropionate de 8-(2,6-diéthyl-*p*-tolyl)-1,2,4,5-tétrahydro-7-oxo-7*H*-pyrazolo[1,2-*d*][1,4,5]oxadiazépin-9-yle et aussi sa forme acide qui ont été décrits par exemple comme étant les composés n° 1.007 et 1.008 dans EP1062217.

Les tris-esters de l'acide phosphorique avec des alcools aliphatiques ou aromatiques et/ou les bis-esters d'acides
30 alkylphosphoniques qui sont utiles dans la nouvelle composition ont été décrits par exemple dans WO0147356, WO0056146, EP-A-0579052 ou EP-A-1018299 ou sont disponibles dans le commerce sous leur dénomination chimique. Les tris-esters de l'acide phosphorique préféré pour une utilisation dans les nouvelles compositions sont le phosphate de tris-(2-
35 éthylhexyle), le phosphate de tris-*n*-octyle et le phosphate de tris-butoxyéthyle, où le phosphate de tris-(2-éthylhexyle) est particulièrement

préféré. Les bis-esters d'acides alkylphosphoniques appropriés sont le 2- thylhexylphosphonate de bis-(2-éthylhexyle), le n-octylphosphonate de bis-(2-éthylhexyle), le butylphosphonate de dibutyle et le tripropyl ne-phosphonate de bis(2-éthylhexyle), le n-octylphosphonate de bis-(2-éthylhexyle)  tant particulièrement préféré.

Les compositions selon la présente invention sont très efficaces biologiquement et stables chimiquement et physiquement. De préférence, les compositions sont caractérisées par une décomposition du pinoxaden inférieure à 2,5 % au bout de 2 semaines de stockage et à une température de 50 C.

Une composition préférée selon la présente invention contient 0,5-50 % de pinoxaden, de préférence 2-20 %, de manière particulièrement pr f r able 5-10 % ;
2-80 % d'adjuvant, de préférence 10-60 %, de manière particulièrement pr f r able 15-40 % ;
0,5-50 % d'émulsifiants, de préférence 2-30 %, de manière particulièrement pr f r able 2-10 %,
0-90 % de solvants, de préférence 10-60 %, de manière particulièrement pr f r able 15-40 %,
0-80 % d'eau et
0-80 % de vecteur de type huile (diff rent de l'adjuvant ou du vecteur solvant).

Les émulsifiants utiles dans les nouvelles compositions sont connus dans la technique et comprennent par exemple les sels d'alkylsulfates, comme le laurylsulfate de di thanolammonium ; les sels d'arylsulfonates, comme le dod cylbenz nesulfonate de calcium ; les produits d'addition alkylphénol-oxyde d'alkylène comme un éthoxylat de nonylphénol ; les produits d'addition alcool-oxyde d'alkylène, comme un éthoxylat d'alcool trid cylque ; les savons, comme le stéarate de sodium ; les sels d'alkylnaphtal nesulfonates, comme le dibutylnaphtal nesulfonate de sodium ; les dialkylesters de sels sulfosuccinates, comme le di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium ; les esters de sorbitol comme l'oléate de sorbitol ; les amines quaternaires comme le chlorure de lauryltrim thylammonium ; les esters de polyéthylèneglycol et d'acides gras, comme le stéarate de polyéthylèneglycol ; les copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ; et les sels d'esters phosphates de

mono- et dialkyle ; et aussi d'autres substances décrites par exemple dans "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981. Il est possible aussi d'utiliser un mélange d'un ou plusieurs de ces émulsifiants.

5 Les solvants préférés qui peuvent être utilisés dans les nouvelles compositions sont les mélanges d'hydrocarbures aromatiques lourds et d'un ou plusieurs alcools ou dérivés desdits alcools choisis dans le groupe consistant en le 2-éthylhexanol, le n-octanol, l'alcool tétrahydrofurfurylique, le 2-méthyl-2,4-pentanediol, la 4-hydroxy-4-méthyl-2-
10 pentanone, le méthylester d'acide lactique, le butylester d'acide lactique, le cyclohexanol, l'alcool benzylique, le benzoate de benzyle, le lactate de benzyle, la N-méthylpyrrolidone, la gamma-butyrolactone et le diméthylsulfoxyde, où l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'alcool benzylique et le 2-méthyl-2,4-pentanediol et en particulier l'alcool tétrahydrofurfurylique sont
15 préférés, un mélange de deux ou plusieurs de ces produits.

Les nouvelles compositions peuvent comprendre des adjuvants de formulation supplémentaires connus dans la technique comme des inhibiteurs de cristallisation, des substances modifiant la viscosité, des agents de suspension, des colorants, des antioxydants, des agents
20 moussants, des agents absorbant la lumière, des adjuvants de mélange, des antimousses, des agents complexants, des substances neutralisantes ou modifiant le pH et des tampons, des inhibiteurs de corrosion, des parfums, des agents mouillants, des agents améliorant l'absorption, des micronutriments, des plastifiants, des agents de glissement, des
25 lubrifiants, des dispersants, des épaississants, des antigels, des microbiocides et aussi des engrais liquides et solides.

La composition selon la présente invention peut contenir un agent d'innocuité. De préférence, l'agent d'innocuité est choisi dans le groupe consistant en cloquintocet-mexyle, mefenpyr-diéthyle,
30 cyprosulfamide et isoxadifen-éthyle. Ces agents d'innocuité sont connus et sont décrits par exemple dans The Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000 ou d'autres ressources aisément disponibles.

35 Eventuellement, un co-herbicide pour le pinoxaden peut être incorporé dans les compositions selon la présente invention. On préfère choisir le co-herbicide dans le groupe consistant en les acides aryloxy- et

hétéroaryloxyphénoxyprioniques, les cyclohexanediones, la sulfonylurée, les triazolopyrimidines, les nitriles, les thiocarbamates, les dinitroanilines, les acides benzoïques, les phénoxyacides et les acides pyridinecarboxyliques. Sont particulièrement intéressants le clodinafop, le fénoxaprop, le tralkoxydim, le prosulfocarb, le triasulfuron, le prosulfuron, l'amidosulfuron, l'iodosulfuron, le chlorsulfuron, le flupyrsulfuron, le mésosulfuron, le métsulfuron, le sulfosulfuron, le thifensulfuron, le tribénuron, le tritosulfuron, le florasulam, le métosulam, le flumétsulam, le pyroxsulam, le 2,4-D, le 2,4-DP, le dichlorprop-p, le MCPA, le mecoprop, le mecoprop-p, le MCPB, le clopyralide, le bromoxynil, le bromoxynil-octanoate, l'ioxynil, l'ioxynil-octanoate, le fluroxypyr, le trifluralin, le diflufénican, le picolinafen, le pendiméthalin et le triallate, où le tralkoxydim, le triasulfuron, le diflufénican, le florasulam, le pyroxsulam, le pyroxsulam en combinaison avec le cloquintocet, le clodinafop et le clodinafop en combinaison avec le cloquintocet sont préférés.

De préférence, les compositions selon la présente invention sont préparées sous forme d'un concentré d'émulsions (EC), d'une dispersion dans l'huile (OD), d'un concentré dispersible (DC), d'une suspo-émulsion (SE) ou d'une émulsion dans l'eau (EW), mais il est possible aussi que les émulsions soient présentes sous forme de gels, de poudres mouillables, de granulés dispersibles dans l'eau, de comprimés dispersibles dans l'eau, de comprimés compressés effervescents, de concentrés micro-émulsifiables, d'émulsions huile-dans-eau, de compositions fluides huileuses, de dispersions aqueuses, de suspensions de capsules, de granulés émulsifiables ou d'autres formes connues, par exemple par le Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5^{ème} Edition, 1999. De telles formulations peuvent être utilisées directement ou sont diluées avant l'utilisation. Les formulations diluées peuvent être préparées par exemple avec de l'eau, des engrais liquides, des micronutriments, des organismes biologiques, une huile ou des solvants.

Les formulations peuvent être préparées par exemple en mélangeant l'ingrédient actif (c'est-à-dire le pinoxaden, éventuellement en combinaison avec un co-herbicide et/ou un agent d'innocuité) avec des adjuvants de formulation et d'autres co-formulants pour obtenir des compositions sous forme de solutions, de dispersions ou d'émulsions. Les

ingrédients actifs peuvent aussi être contenus dans des microcapsules très fines consistant en un polymère. Les microcapsules contiennent les ingrédients actifs dans un vecteur poreux. Ceci permet aux ingrédients actifs d'être libérés dans leur environnement en quantités contrôlées (par exemple libération lente). Habituellement, les microcapsules ont un diamètre de 0,1 à 500 µm. Elles contiennent des ingrédients actifs en une quantité d'environ 25 à 95 % en masse par rapport à la masse de la capsule. Les ingrédients actifs peuvent être présents sous forme d'un solide monobloc, sous forme de fines particules en dispersion solide ou liquide ou sous forme d'une solution appropriée. Les membranes d'encapsulation comprennent par exemple des gommes naturelles et synthétiques, de la cellulose, des copolymères styrène-butadiène, du polyacrylonitrile, du polyacrylate, un polyester, des polyamides, des polyurées, du polyuréthane ou des polymères modifiés chimiquement et des xanthates d'amidon ou d'autres polymères qui sont connus de l'homme du métier à ce sujet. A titre d'alternative, il est possible de former des particules de matrice très fines où l'ingrédient actif est présent sous forme de particules finement divisées dans une matrice solide d'une substance de base, mais dans ce cas la particule de matrice n'est pas encapsulée.

L'invention concerne aussi un procédé pour inhiber ou maîtriser la croissance de plantes indésirables, où une quantité efficace du point de vue herbicide de la composition selon la présente invention est appliquée aux plantes ou à leur habitat.

Les cultures de plantes utiles dans lesquelles les compositions selon l'invention peuvent être utilisées incluent en particulier les céréales, en particulier le blé, le blé dur, le triticale, le seigle et l'orge. Le terme "cultures" doit être compris comme incluant aussi les cultures qui ont été rendues tolérantes à des herbicides ou à des classes d'herbicides (par exemple inhibiteurs de ALS, GS, EPSPS, PPO et HPPD) par suite de procédés conventionnels de culture ou de génie génétique. Un exemple de culture qui a été rendu tolérante par exemple aux imidazolinones, comme l'imazamox, par des procédés conventionnels de culture est le colza d'été Clearfield® (Canola). Les exemples de cultures qui ont été rendues tolérantes à des herbicides par des procédés de génie génétique incluent par exemple les variétés de maïs résistantes au glyphosate et au glufosinate disponibles dans le commerce sous des dénominations

commerciales RoundupReady® et LibertyLink®. Les mauvaises herbes destinées à être maîtrisées peuvent être des mauvaises herbes monocotylédones et des mauvaises herbes dicotylédones, comme par exemple Stellaria, Apera, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Echinochloa, Bromus, Alopecurus, Phalaris, Amaranthus, Chenopodium, Convolvulus, Chrysanthemum, Papaver, Cirsium, Polygonum, Matricaria, Galium, Viola et Veronica.

Les cultures doivent aussi être comprises comme étant celles qui ont été rendues résistantes à des insectes nuisibles par des procédés de génie génétique, par exemple le maïs Bt (résistant à la pyrale du maïs), le coton Bt (résistant à l'anthonome du cotonnier) et aussi les pommes de terre Bt (résistantes au charançon du Colorado). Les exemples de maïs Bt sont les hybrides de maïs Bt-176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxine Bt est une protéine qui est formée naturellement par les bactéries du sol *Bacillus thuringiensis*. Des exemples de toxines et de plantes transgéniques capables de synthétiser de telles toxines sont décrits dans EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 et EP-A-427 529. Des exemples de plantes transgéniques qui contiennent un ou plusieurs gènes qui codent une résistance aux insecticides et qui expriment une ou plusieurs toxines sont KnockOut® (maïs), Yeld Gard® (maïs), NuCOTIN33BC (coton), Bollgard® (coton), NewLeaf® (pommes de terre), NatureGard® et Protexcta®. Les cultures et leur matériel de graines peuvent être résistantes à des herbicides et en même temps aussi aux insectes qui s'en nourrissent (événements transgéniques "empilés"). Les graines par exemple peuvent avoir par exemple l'aptitude à exprimer une protéine Cry3 active du point de vue insecticide et en même temps être tolérantes au glyphosate. Le terme "cultures" doit être compris comme incluant aussi les cultures obtenues par suite de procédés conventionnels de culture ou de génie génétique qui contiennent ce que l'on appelle des traits de production (par exemple flaveur améliorée, stabilité au stockage, teneur nutritionnelle).

Les zones cultivées doivent être comprises comme incluant les terrains où les plantes cultivées poussent déjà ainsi que les terrains destinés à la culture de ces plantes cultivées.

Les exemples suivants illustrent l'invention plus précisément mais ne limitent pas l'invention.

Exemple 1

Compositions de formulations constituant des échantillons (% m/v).

- 5 L'utilisation du phosphate de tris-(2-éthylhexyle) comme adjuvant de type huile à hautes performances a permis de développer une formulation en un élément active, chimiquement stable. La stabilité de compositions typiques selon la présente invention, les compositions A et B, sous forme de EC est indiquée ci-dessous par rapport à d'autres compositions d'adjuvants intégrés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

Composition	A	B	C	D	E	F
Pinoxaden (herbicide)	5	6,9	6,9	4,6	4,6	4,6
Cloquitocet mexyl (agent d'innocuité)	1,25	1,725	1,725	1,15	1,15	1,15
éthoxylat d'huile de ricin (30 OE) (émulsifiant)	5	5				
éthoxylat d'huile de ricin (20 OE) (émulsifiant)				30	20	
alcool isostéarylique éthoxylé (émulsifiant)			20			
tristyrylphénol éthoxylé (10 OE) (émulsifiant)						12
alkylbenzènesulfonate de calcium (émulsifiant)	2	2		0,5	0,5	
myristate d'isopropyle (adjuvant)					30	
méthylester d'huile de colza (adjuvant)			27,2			40
hydrocarbure isoparaffinique (adjuvant)				10		
phosphate de tris-(2 éthylhexyle) (adjuvant)	34	32				
alcool tétrahydrofurfurylique (solvant)	18	18	20	15	15	20
mélange d'hydrocarbures aromatiques (solvant)	jusqu'à 100	jusqu'à 100	jusqu'à 100	jusqu'à 100	jusqu'à 100	jusqu'à 100
% de décomposition du pinoxaden après 2 semaines à 50°C	-2,0	-2,0	-12,4	-25,7	-22,1	-20,8

Les compositions A et B selon la présente invention qui contiennent le phosphate de tris-(2-éthylhexyle) intégré présentent une stabilité accrue du pinoxaden par rapport aux autres systèmes de formulations. De plus, les compositions A et B contiennent une quantité
5 suffisante d'adjuvant phosphate de sorte que l'utilisation d'un adjuvant mélangé en réservoir n'est pas nécessaire.

Les compositions C et F (EC) montrent une composition contenant du méthylester d'huile de colza intégré. Celle-ci présente une décomposition excessive dans les tests de stabilité au stockage, et en
10 outre ne contient pas suffisamment de produit de type huile méthylée pour exprimer le potentiel biologique complet du pinoxaden dans des conditions réelles. De manière similaire, la composition D (un EC) contient un hydrocarbure isoparaffinique connu comme produit adjuvant dans les produits mélangés en réservoir comme Agridex et Penetrator, présente un
15 haut degré de décomposition du pinoxaden. Des produits à base d'huile minérale sont connus en outre par EP1062217 et se sont révélés être bien moins efficaces que le phosphate de tris-(2-éthylhexyle) pour augmenter l'activité du pinoxaden.

Dans WO9622020, on a montré que différents dérivés esters,
20 en plus des huiles de graines méthylées, ont des effets augmentant l'activité avec une plage d'ingrédients actifs. Dans la composition E (un EC), l'incorporation du myristate d'isopropyle a été examinée, et là encore celle-ci a montré une décomposition inacceptable du pinoxaden.

25 Exemple 2 :

Compositions de formulations constituant des échantillons (% m/v).

Les exemples du tableau 2 montrent que des compositions stables avec le phosphate de tris-(2-éthylhexyle) comme adjuvant à hautes performances selon l'invention sont obtenues également en
30 présence de florasulam et/ou de clodinafop comme co-herbicide.

Tableau 2

Composition	G	H	I
Pinoxaden (herbicide)	2,5	4,5	3
Cloquintocet mexyl (agent d'innocuité)	0,625	1,125	0,75
Clodinafop (co-herbicide)	2,5		3
Florasulam (co-herbicide)		0,5	0,75
alkylbenzènesulfonate de calcium (émulsifiant)	2	2	2
éthoxylat d'huile de ricin (30 OE) (émulsifiant)	5	5	5
Phosphate de tris-(2-éthylhexyle) (adjuvant)	34	34	34
Alcool tétrahydrofurfuryle (solvant)	18	18	18
mélange d'hydrocarbures aromatiques (solvant)	jusqu'à 100	jusqu'à 100	jusqu'à 100
% de décomposition du pinoxaden après 2 semaines à 50°C	-2	-2	-2

Exemple 3

5 Comparaison de (1) une formulation de EC à 5 % de pinoxaden selon la présente invention avec 34 % de phosphate de tris-(2-éthylhexyle) comme adjuvant intégré, avec (2) une formulation de EC à 10 % de pinoxaden sans adjuvant intégré en même temps que l'adjuvant méthylester d'huile de colza comme adjuvant mélangé en réservoir à 10 raison de 0,5 % du volume de pulvérisation.

EC (1) correspond à la composition A selon le tableau 1 ; EC (2) est le produit disponible dans le commerce Axial 100EC.

15 Les plantes tests ont subi une pulvérisation de 30 g/ha de pinoxaden au moyen d'un volume de pulvérisation de 200 l/ha. Les résultats obtenus par évaluation visuelle 21 jours après l'application de la

pulvérisation sont résumés dans le tableau 3 suivant. Il conviendrait de noter que, tandis que le traitement avec EC (2) applique 1L d'adjuvant méthylester d'huile de colza en tant qu'adjuvant mélangé en réservoir pour 200L de solution de pulvérisation, le traitement avec EC (1) résulte de l'application de seulement 600 ml de composition A du tableau 1, et cette composition à son tour contient seulement 34 % d'adjuvant intégré phosphate de tris-(2-éthylhexyle).

Tableau 3 : Maîtrise des mauvaises herbes (%)

10

	Alopecurus	Apera	Avena	Lolium	Phalaris
EC (1)	79	98	90	81	89
EC (2)	67	92	89	80	90

Ces données montrent que le EC (1) de pinoxaden contenant du phosphate selon la présente invention correspond à ou même dépasse l'activité du EC (2) conventionnel contenant l'adjuvant mélangé en réservoir, malgré la présence d'une bien moindre quantité d'adjuvant phosphate dans le réservoir de pulvérisation.

Exemple 4 :

Comparaison de l'efficacité biologique de EC (1) contenant du phosphate de tris-(2-éthylhexyle) selon l'invention et du EC (3) contenant de l'huile de colza méthylée conventionnelle comme adjuvant. EC (1) correspond à la composition A selon le tableau 1 ; EC (3) correspond à la composition F du tableau 1.

Les plantes tests ont été traitées en serre avec 1, 2, 4 et 8 g/ha de pinoxaden au moyen des formulations EC (1) et (EC (3)). Après évaluation des dégâts 20 jours après le traitement, les valeurs DE (90) ont été calculées. La valeur DE (90) est le taux de pinoxaden qui est nécessaire pour obtenir 90 % d'efficacité. Le tableau 4 montre clairement qu'avec EC (1), des taux sensiblement moindres sont nécessaires.

30

Tableau 4 : Maîtrise des mauvaises herbes

Formulation	Valeurs DE(90) en g de i.a./ha		
	Folle avoine	Ivraie italienne	Vulpin vert
EC (1)	4,0	1,7	3,7
EC (3)	5,9	4,2	4,6

REVENDEICATIONS

1. Composition herbicide liquide contenant du pinoxaden et un adjuvant où l'adjuvant est un adjuvant intégré consistant en un tris-ester d'acide phosphorique et/ou en un bis-ester d'acides alkylphosphoniques avec des alcools aliphatiques ou aromatiques.
2. Composition selon la revendication 1 où le tris-ester d'acide phosphorique est le phosphate de tris-(2-éthylhexyle), le phosphate de tris-n-octyle ou le phosphate de tris-butoxyéthyle.
3. Composition selon la revendication 2 où le tris-ester d'acide phosphorique est le phosphate de tris-(2-éthylhexyle).
4. Composition selon la revendication 1 où le bis-ester d'acides alkylphosphoniques est le 2-éthylhexylphosphonate de bis-(2-éthylhexyle), le n-octylphosphonate de bis-(2-éthylhexyle), le butylphosphonate de dibutyle ou le tripropylène phosphonate de bis(2-éthylhexyle).
5. Composition selon la revendication 4 où le bis-ester d'acides alkylphosphoniques est le (n-octyl)-phosphonate de bis-(2-éthylhexyle).
6. Composition selon la revendication 1 qui a une décomposition inférieure à 2,5 % de pinoxaden après 2 semaines de stockage à une température de 50°C.
7. Composition selon la revendication 1 qui contient
0,5-50 % de pinoxaden,
2-80 % d'adjuvant,
0,5-50 % d'émulsifiants,
0-90 % de solvants,
0-80 % d'eau et
0-80 % de vecteur huile (différent de l'adjuvant ou du vecteur solvant).
8. Composition selon la revendication 7 où l'émulsifiant est un sel d'alkylsulfates, un sel d'arylsulfonates, un produit d'addition alkylphénol-oxyde d'alkylène, un produit d'addition alcool-oxyde d'alkylène, un savon, un sel d'alkylnaphtalènesulfonates, un dialkylester de sels sulfosuccinates, un ester de sorbitol, une amine quaternaire, un ester de polyéthylène glycol et d'acides gras ou un copolymère séquencé d'oxyde d'éthylène et de propylène ou une combinaison d'un ou plusieurs de ces produits.

9. Composition selon la revendication 7 où le solvant est un mélange d'hydrocarbures aromatiques lourds ou un alcool ou un dérivé de celui-ci choisi dans le groupe consistant en le 2-éthylhexanol, le n-octanol, l'alcool tétrahydrofurfurylique, le 2-méthyl-2,4-pentanediol, la 4-hydroxy-
5 4-méthyl-2-pentanone, le méthylester d'acide lactique, le butylester d'acide lactique, le cyclohexanol, l'alcool benzylique, le benzoate de benzyle, le lactate de benzyle, la N-méthylpyrrolidone, la gamma-butyrolactone et le diméthylsulfoxyde ou un mélange d'un ou plusieurs de ces produits.
- 10 10. Composition selon la revendication 9 où le solvant est l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'alcool benzylique ou le 2-méthyl-2,4-pentanediol.
11. Composition selon la revendication 10 où le solvant est l'alcool tétrahydrofurfurylique.
- 15 12. Composition selon la revendication 1 qui contient un agent d'innocuité.
13. Composition selon la revendication 12 où l'agent d'innocuité est choisi dans le groupe consistant en cloquintocet-mexyl, mefenpyr-diéthyle, cyprosulfamide et isoxadifen-éthyle.
- 20 14. Composition selon la revendication 1 qui contient un co-herbicide choisi dans le groupe consistant en les acides aryloxy- et hétéroaryloxyphénoxypropioniques, les cyclohexanediones, la sulfonylurée, les triazolopyrimidines, les nitriles, les thiocarbamates, les dinitroanilines, les acides benzoïques, les phénoxyacides et les acides pyridine-carboxyliques.
- 25 15. Composition selon la revendication 14 qui contient clodinafop, fenoxaprop, tralkoxydim, prosulfocarb, triasulfuron, prosulfuron, amidosulfuron, iodosulfuron, chlorsulfuron, flupyrsulfuron, mesosulfuron, metsulfuron, sulfosulfuron, thifensulfuron, tribenuron, tritosulfuron, florasulam, metosulam, flumetsulam, pyroxsulam, 2,4-D, 2,4-DP, dichlorprop-p, MCPA, mecoprop, mecoprop-p, MCPB, clopyralid, bromoxynil, bromoxynil-octanoate, ioxynil, ioxynil-octanoate, fluroxypyr, trifluralin, diflufenican, picolinafen, pendimethalin ou triallate.
- 30 16. Composition selon la revendication 15 qui contient
35 tralkoxydim, triasulfuron, diflufenican, florasulam, pyroxsulam, pyroxsulam

en combinaison avec cloquintocet, clodinafop ou clodinafop en combinaison avec cloquintocet.

5 17. Composition selon la revendication 1 qui est sous forme d'un concentré d'émulsion (EC), une dispersion dans l'huile (OD), d'un concentré dispersible (DC), d'une suspo-émulsion (SE) ou d'une émulsion dans l'eau (EW).

10 18. Procédé pour inhiber ou maîtriser la croissance de plantes indésirables où une quantité efficace du point de vue herbicide de la composition selon la revendication 1 est appliquée aux plantes ou à leur habitat.