

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 32091 B1**
(51) Cl. internationale : **A01N 43/40; A01N 43/90;
A01P 13/02**
(43) Date de publication : **01.02.2011**

(21) N° Dépôt : **33102**
(22) Date de Dépôt : **19.08.2010**
(30) Données de Priorité : **27.02.2008 EP 08003525.6**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2009/001181 19.02.2009**
(71) Demandeur(s) : **BAYER CROPSCIENCE AG, Alfred-Nobel-Strasse 5042789 Monheim (DE)**
(72) Inventeur(s) : **HACKER, Erwin ; BRINK, Arne ; BICKERS, Udo ; HILLS, Martin, Jeffrey**
(74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

(54) Titre : **COMBINAISONS HERBICIDES CONTENANT DU DIFLUFENICAN**
(57) Abrégé : **Combinaisons d'herbicides ayant une teneur efficace en diflufenican et en pinoxaden. Ces agents herbicides ont des effets herbicides améliorés.**

ABRÉGÉ

5 Combinaisons herbicides avec une teneur active en diflufenican et en pinoxaden. Ces produits herbicides présentent des activités herbicides améliorées.

COMBINAISONS HERBICIDES CONTENANT DU DIFLUFENICAN

La présente invention concerne le domaine technique des produits phytosanitaires qui peuvent être utilisés contre des plantes nuisibles, par exemple dans les cultures agricoles, et qui contiennent comme principes actifs une combinaison du diflufenican et d'un autre herbicide.

Le principe actif herbicide diflufenican est utilisé de préférence selon la méthode de post-émergence contre certaines plantes nuisibles dans les cultures de céréales comme par exemple le blé ou l'orge. Toutefois, dans ces cultures de céréales, l'activité du diflufenican contre les plantes nuisibles n'est pas toujours satisfaisante.

Une possibilité d'améliorer le profil d'application d'un herbicide peut résider dans la combinaison du principe actif avec un ou plusieurs autres principes actifs. Toutefois, lors d'une application combinée de plusieurs principes actifs, il n'est pas rare d'observer des phénomènes d'incompatibilité physique et biologique, par exemple un manque de stabilité dans une coformulation, la décomposition d'un principe actif, voire un antagonisme desdits principes actifs. Ce que l'on recherche au contraire, ce sont des combinaisons de principes actifs avec un profil d'activité favorable, une haute stabilité et une activité renforcée autant que possible par synergie, qui permet une diminution des quantités nécessaires en comparaison d'une application individuelle des principes actifs à combiner.

On connaît ainsi d'après le document EP 1 053 679 B1, le mélange du diflufenican avec du Flupyrsulfuron méthyle. D'après le document WO 2008/064787, on connaît des mélanges du diflufenican avec des herbicides du groupe des thiocarbamates comme le Prosulfocarb, le Pyributicarb et le Thiobencarb.

L'objectif de la présente invention était l'amélioration du profil d'application du principe actif herbicide diflufenican.

Cet objectif a été atteint par la mise à disposition de combinaisons herbicides contenant du diflufenican et du pinoxaden.

Un objet de l'invention porte donc sur des combinaisons herbicides, contenant

- A) du diflufenican (composé A) et
- B) du pinoxaden (composé B).

Les principes actifs cités dans la présente description par leurs noms communs (anglais « common name ») sont connus par exemple de par « The Pesticide Manual », 14^e

éd., British Corp Protection Council 2006 et par le site Internet <http://www.alanwood.net/pesticides/>.

Quand on emploie dans le cadre de la présente description la forme abrégée du nom commun d'un principe actif, celle-ci englobe aussi tous les dérivés usuels, tels les esters ou les sels, les isomères, en particulier les isomères optiques, et en particulier la ou les formes commerciales. Si le nom commun désigne un ester ou un sel, il représente aussi dans tous les cas tous les autres dérivés courants comme d'autres esters et d'autres sels, les acides libres, les composés neutres et les isomères, en particulier les isomères optiques, et en particulier la ou les formes commerciales. Les désignations chimiques spécifiées pour les composés désignent au moins un des composés récapitulés par le nom commun, souvent un composé préféré.

Les compositions herbicides selon l'invention présentent une teneur suffisante en composé A) et en composé B) pour une activité herbicide et peuvent contenir d'autres composants, par exemple des principes actifs agrochimiques du groupe des herbicides, des insecticides, des fongicides et des phytoprotecteurs et/ou des additifs habituels dans le secteur phytosanitaire et/ou des auxiliaires de formulation, ou être mises en œuvre avec ces derniers.

Dans un mode de réalisation préféré, les combinaisons herbicides selon l'invention contiennent le composé A) et le composé B) comme seuls principes actifs herbicides.

Dans un mode de réalisation préféré, les combinaisons d'herbicides selon l'invention présentent des activités synergiques. Les activités synergiques peuvent être observées par exemple lors d'un épandage commun des composés A) et B), mais elles peuvent souvent être constatées aussi lors d'une application décalée dans le temps (splitting). Il est aussi possible d'appliquer les herbicides individuels ou les combinaisons d'herbicides en plusieurs portions (application séquentielle), par exemple des applications en pré-émergence suivies d'applications en post-émergence ou des applications en post-émergence hâtive suivies d'applications en post-émergence à moyen terme et tardives. Ce faisant, le mode d'utilisation préféré comporte une application simultanée des principes actifs des produits herbicides selon l'invention ou une application à peu de temps d'intervalle.

Les effets synergiques permettent une réduction des quantités de principes actifs individuels mises en œuvre, une activité accrue à quantité égale, le contrôle d'espèces non appréhendées précédemment (lacunes), une extension de l'intervalle de temps d'application et/ou une réduction du nombre des applications individuelles nécessaires et – comme résultat pour l'utilisateur – des systèmes de lutte contre les adventices qui sont plus favorables des points de vue économique et écologique.

Les quantités à mettre en œuvre des composés A et B et de leurs sels peuvent varier dans de larges limites, par exemple entre 5 et 500 g AS/ha. Quand on utilise dans cette description l'abréviation AS/ha, celle-ci signifie « substance active par hectare », rapportée au principe actif pur à 100 %. Quand les composés A et B et leurs sels sont appliqués en des quantités de 5 à 500 g AS/ha, un spectre relativement large d'adventices, de mauvaises herbes et de cyperaceae annuelles et pérennes sont combattues en pré- et post-émergence. Les quantités à mettre en œuvre des produits herbicides selon l'invention sont en règle générale plus petites, par exemple dans l'intervalle de 50 à 500 g AS/ha, de préférence de 50 à 250 g AS/ha pour le composé A et dans l'intervalle de 5 à 250 g AS/ha, de préférence de 5 à 100 g AS/ha pour le composé B.

Les proportions A : B utilisées en général pour les composés sont spécifiées ci-après et désignent le rapport pondéral des composés A : B l'un par rapport à l'autre. Le rapport pondéral des composés A : B l'un par rapport à l'autre est en l'occurrence en général de 2 : 1 à 100 : 1, de préférence de 2 : 1 à 25 : 1, de façon particulièrement préférée de 2 : 1 à 20 : 1.

Pour l'utilisation des principes actifs des combinaisons herbicides selon l'invention dans les cultures agricoles et à partir de certaines quantités mises en œuvre, il peut être approprié selon la culture d'appliquer un phytoprotecteur pour réduire ou éviter d'éventuels dommages à la plante cultivée. De tels phytoprotecteurs sont connus de l'homme du métier. Des phytoprotecteurs particulièrement appropriés sont le fenchlorazole éthyle (S1), le méfenpyr diéthyle (S2), l'isoxadifène éthyle (S3), le cyprosulfamide (S4), le cloquintocet-mexyl (S5), le fenclorim (S6), le dichlormide (S7), le benoxacor (S8), le furilazole (S9), l'oxabétrinil (S10), le fluxofénime (S11), le flurazole (S12) et l'anhydride naphthalique (S13).

Dans l'invention sont aussi incluses des combinaisons herbicides telles qu'elles contiennent encore à côté des composés A et B un ou plusieurs autres principes actifs agrochimiques du groupe des insecticides, des fongicides et des phytoprotecteurs. Pour de telles combinaisons s'appliquent les conditions préférées exposées ci-avant. Les combinaisons herbicides telles qu'elles contiennent un phytoprotecteur comme le méfenpyr diéthyle (S2), l'isoxadifène éthyle (S3), le cyprosulfamide (S4), le cloquintocet-mexyl (S5) conviennent tout particulièrement.

Ainsi, à côté des combinaisons selon l'invention de diflufenican et de pinoxaden déjà citées, les combinaisons de diflufenican, pinoxaden et méfenpyr diéthyle, diflufenican, pinoxaden et isoxadifène éthyle, diflufenican, pinoxaden et cyprosulfamide, ainsi que de

diflufenican, pinoxaden et cloquintocet-mexyl,
sont particulièrement préférées.

Les combinaisons herbicides selon l'invention présentent une excellente activité
herbicide contre un large spectre de plantes nuisibles économiquement importantes, mono- et
5 dicotylédones. Même des adventices pérennes contre lesquelles la lutte est difficile, qui
percent à partir de rhizomes, de réseaux de racines ou d'autres organes pérennes, sont bien
appréhendées. Ce faisant, il est sans importance que la substance ait été apportée selon des
méthodes avant le semis ou selon des méthodes de pré- ou de post-émergence.

Si les combinaisons herbicides sont appliquées à la surface du sol avant la
10 germination, soit la percée des germes d'adventices est complètement inhibée, soit les
adventices poussent jusqu'à un stade embryonnaire, mais arrêtent alors leur croissance et
meurent finalement toutes après une période de trois à quatre semaines.

Quand on applique les principes actifs sur les parties vertes de la plante dans la
méthode de post-émergence, il se produit également, très peu de temps après le traitement, un
15 arrêt drastique de la croissance et les plantes adventices restent au niveau de croissance qui
existait à l'instant de l'application ou meurent complètement au bout d'un certain temps, de
telle sorte que de cette façon, une concurrence nuisible des adventices pour la plante cultivée
est éliminée très précocement et durablement.

Les combinaisons herbicides selon l'invention se distinguent par une activité herbicide
20 intervenant rapidement et durable. Dans les combinaisons selon l'invention, la résistance des
principes actifs à la pluie est en règle générale favorable. Comme avantage particulier dans la
balance, les dosages efficaces utilisés dans les combinaisons pour les composés A et B
peuvent être maintenus si bas que leur effet sur le sol est réduit dans une mesure optimale.
Ainsi, non seulement leur emploi devient possible dans des cultures sensibles, mais les
25 contaminations d'eaux souterraines sont pratiquement évitées. La combinaison de principes
actifs selon l'invention permet une diminution considérable de la quantité nécessaire des
principes actifs à mettre en œuvre.

Lors de l'utilisation conjointe des composants A et B, on observe dans le mode de
réalisation préféré des effets plus qu'additifs (= synergiques). Ce faisant, l'activité dans les
30 combinaisons est plus forte que la somme prévisionnelle des activités des herbicides
individuels utilisés. Les effets synergiques permettent une réduction de la quantité mise en
œuvre, la lutte contre un spectre plus large d'adventices et de mauvaises herbes, une action
herbicide plus précoce, une durée d'activité plus longue, un meilleur contrôle des plantes
nuisibles par une seule ou par un petit nombre d'applications, de même qu'un allongement de

la période de temps où l'application est possible. En partie, l'emploi des combinaisons herbicides réduit aussi la quantité de produits nuisibles, comme l'azote ou l'acide oléique et leur incorporation dans le sol.

5 Les propriétés et les avantages cités sont utiles dans la lutte pratique contre les adventices pour garder les cultures agricoles débarrassées de plantes concurrentes indésirables et pour garantir ainsi qualitativement et quantitativement les rendements et/ou pour les accroître. Par ces nouvelles combinaisons, la norme technique concernant les propriétés décrites est nettement dépassée.

10 Bien que les combinaisons herbicides selon l'invention présentent une excellente activité herbicide vis-à-vis des plantes mono- et dicotylédones nuisibles, les plantes cultivées ne sont endommagées que dans une mesure négligeable ou pas du tout.

15 En outre, les combinaisons herbicides selon l'invention présentent en partie chez les plantes cultivées d'excellentes propriétés régulatrices de croissance. Elles interviennent dans un sens régulateur dans le métabolisme propre de la plante et peuvent être ainsi utilisées pour influencer systématiquement les substances contenues dans la plante et pour faciliter la récolte, par exemple en déclenchant une dessiccation et un tassement de la croissance. En outre, elles conviennent aussi d'une façon générale pour le contrôle général et l'inhibition d'une croissance végétative indésirable, sans pour cela tuer la plante. Une inhibition de la croissance végétative joue un grand rôle pour beaucoup de cultures de mono- et de dicotylédones, car elle permet de diminuer ou d'empêcher complètement des pertes de récolte lors du stockage.

25 Par suite de leurs effets herbicides et régulateurs de la croissance des plantes, les combinaisons herbicides selon l'invention peuvent être utilisées pour la lutte contre les plantes nuisibles dans des cultures de plantes génétiquement modifiées ou obtenues par sélection après mutations. Ces plantes cultivées se distinguent en règle générale par des propriétés avantageuses particulières comme la résistance aux herbicides ou la résistance à certaines maladies ou à des agents infectieux de maladies comme certains insectes ou des microorganismes tels des champignons, des bactéries ou des virus. D'autres propriétés particulières concernent par exemple la récolte du point de vue de la quantité, de la qualité, de l'aptitude au stockage, de la composition et de certains constituants spéciaux. Ainsi par exemple, on connaît des plantes transgéniques avec une teneur en amidon accrue ou une modification de la qualité de l'amidon, et des plantes avec une composition différente du produit de la récolte en matière d'acides gras. Les démarches ordinaires pour créer des plantes nouvelles qui, en comparaison des plantes existant antérieurement, présentent des

- caractéristiques modifiées, consistent par exemple en des procédés classiques de sélection végétale et en la création de mutants (voir par exemple les documents US 5,162,602 ; US 4,761,373 ; US 4,443,971). En alternative, de nouvelles plantes avec des propriétés modifiées peuvent être créées à l'aide de procédés de génie génétique (voir par exemple les documents EP-A-0221044, EP-A-0131624). Par exemple, on a décrit dans de nombreux cas
- 5 - des modifications obtenues par génie génétique sur des plantes cultivées dans le but de modifier l'amidon synthétisé dans la plante (par exemple documents WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
 - des plantes cultivées transgéniques qui présentent une résistance contre d'autres herbicides, par exemple contre les sulfonilurées (documents EP-A-0257993, US-A-10 5013659),
 - des plantes cultivées transgéniques avec l'aptitude de produire les toxines du *Bacillus thuringiensis* (toxines Bt), qui rendent la plante résistante contre certains organismes nuisibles (documents EP-A-0142924, EP-A-0193259).
 - 15 - des plantes cultivées transgéniques avec une composition en acides gras modifiée (document WO 91/13972).

De nombreuses techniques de biologie moléculaire, à l'aide desquelles on peut créer de nouvelles plantes transgéniques avec des propriétés modifiées, sont en principe connues ; voir par exemple Sambrook *et al.*, 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2^e édition, 20 Cold Spring Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY ; ou Winnacker « Gene und Klone » (« Gènes et clones »), VCH Weinheim, 2^e édition 1996, ou Christou, « Trends in Plant Science » 1 (1996) 423-431).

Pour de telles manipulations de génie génétique, on peut introduire dans des plasmides 25 des molécules d'acides nucléiques qui permettent une mutagenèse ou une modification de séquence par recombinaison de séquences d'ADN. À l'aide des procédés standard susmentionnés, on peut réaliser par exemple des échanges de bases, retirer des parties de séquences ou rajouter des séquences naturelles ou synthétiques. Pour l'assemblage des fragments d'ADN entre eux, on peut accoler aux fragments des adaptateurs ou des agents de 30 liaison.

La création de cellules végétales avec une activité diminuée d'un produit génique peut être obtenue par exemple par l'expression d'au moins un ARN antisens correspondant, d'un ARN « sens » pour l'obtention d'un effet de cosuppression ou par l'expression d'au moins un

ribozyme construit en conséquence qui clive spécifiquement les transcripts du produit génique susmentionné.

Pour cela, on peut utiliser d'une part des molécules d'ADN qui comprennent l'ensemble de la séquence codante d'un produit génique, y compris des séquences annexes éventuellement présentes, et d'autre part aussi des molécules d'ADN qui ne comprennent que des parties de la séquence codante, ces parties devant être en l'occurrence suffisamment longues pour produire dans les cellules un effet antisens. Il est aussi possible d'utiliser des séquences d'ADN qui présentent un haut degré d'homologie avec les séquences à coder d'un produit génique, mais ne lui sont pas totalement identiques.

Lors de l'expression de molécules d'acide nucléique dans des plantes, la protéine synthétisée peut être localisée dans un compartiment quelconque de la cellule végétale. Mais pour atteindre la localisation dans un compartiment déterminé, la région codante peut être enchaînée par exemple à des séquences d'ADN qui assurent la localisation dans un compartiment particulier. De telles séquences sont connues de l'homme du métier (voir par exemple Braun *et al.*, EMBO L. 11 (1992), 3219-3227 ; Wolter *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850 ; Sonnewald *et al.*, Plant J. 1 (1991), 95-106).

Les cellules végétales transgéniques peuvent être régénérées en plantes complètes d'après des techniques connues. Concernant les plantes transgéniques, il peut s'agir en principe de plantes de n'importe quelle espèce, c'est-à-dire aussi bien de plantes monocotylédones que dicotylédones. On peut ainsi obtenir des plantes transgéniques qui présentent des propriétés modifiées par surexpression, suppression ou inhibition de gènes ou de séquences de gènes homologues (= naturels) ou par expression de gènes ou de séquences de gènes hétérologues (= étrangers).

L'objet de la présente invention est en outre aussi un procédé pour la lutte contre des proliférations végétales indésirables (par exemple de plantes nuisibles), de préférence dans des cultures agricoles comme des céréales (par exemple blé, orge, seigle, avoine, des croisements de ceux-ci comme le triticales, riz, maïs et millet), des betteraves à sucre, des cannes à sucre, du colza, du coton et du soja, de façon particulièrement préférée dans des cultures de monocotylédones comme des céréales, par exemple blé, orge, seigle, avoine, des croisements de ceux-ci comme le triticales, riz, maïs et millet, lors de quoi on applique un ou plusieurs herbicides du type A avec un ou plusieurs herbicides du type B et, le cas échéant, avec un ou plusieurs herbicides du type C ou avec un phytoprotecteur, conjointement ou séparément, par exemple pendant la pré-émergence, la post-émergence, ou pendant la pré- et la post-émergence, l'application s'effectuant sur les plantes, par exemple des plantes

nuisibles, sur des parties des plantes, des grains des plantes ou sur la surface sur laquelle les plantes poussent, par exemple la surface de culture.

Les plantes des cultures peuvent aussi être modifiées par technique génétique ou obtenues par sélection après mutation et sont de préférence tolérantes vis-à-vis des inhibiteurs d'acétolactate synthase (ALS).

L'objet de l'invention est aussi l'utilisation des combinaisons herbicides selon l'invention à la lutte contre les plantes nuisibles, de préférence dans les cultures agricoles.

Les combinaisons herbicides selon l'invention peuvent aussi être utilisées de façon non sélective pour la lutte contre une prolifération végétale indésirable, par exemple dans les plantations, au bord des chemins, sur les places et dans les installations industrielles ou ferroviaires.

Les combinaisons herbicides selon l'invention peuvent aussi bien se présenter comme formulations de mélanges des composés A et B, le cas échéant avec d'autres principes actifs, additifs et/ou auxiliaires de formulation agrochimiques, lesquelles formulations de mélanges sont alors mises en œuvre de la manière habituelle, diluées à l'eau, qu'elles soient préparées comme mélanges dits en citerne moyennant dilution commune à l'eau des composés formulés séparément ou en partie séparément.

Les composés A et B ou leurs combinaisons peuvent être formulés de différentes façons, selon les paramètres biologiques et/ou physicochimiques qui sont spécifiés. Comme possibilité générale de formulation, on peut envisager par exemple : des poudres d'épandage (WP), des concentrés solubles dans l'eau, des concentrés émulsionnables (EC), des solutions aqueuses (SL), des émulsions (EW) comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile, des solutions ou des émulsions pulvérisables, des concentrés en suspension (SC), des dispersions à base d'huile ou d'eau, des suspo-émulsions, des produits de poudrage (DP), des agents de traitement des semences, des granulés pour application au sol ou par épandage ou des granulés dispersibles dans l'eau (WG), des formulations ULV, des microcapsules ou des cires.

Les différents types de formulation sont en principe connus et sont décrits par exemple dans : Winnacker-Küchler, « Chemische Technologie », tome 7, éditions C. Hauser Verlag, 4^e édition 1986 ; Van Valkenburg, « Pesticide Formulations », Marcel Dekker N.Y., 1973 ; K. Martens, « Spray Drying Handbook », 3^e éd. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Les auxiliaires de formulation nécessaires comme les matériaux inertes, les tensioactifs, les solvants et d'autres additifs sont également connus et sont décrits par exemple dans : Watkins, « Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers », 2^e éd., Darland

Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, « Introduction to Clay Colloid Chemistry » ; 2^e éd., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, « Solvents Guide », 2^e éd., Interscience, N.Y. 1950 ; McCutcheon's, « Detergents and Emulsifiers Annual », MC Publ. Corp., Ridgewood N.J. ; Sisley and Wood, « Encyclopedia of Surface Active Agents », Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964 ; Schönfeldt, « Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte », Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, « Chemische Technologie », Band 7, éditions C. Hauser Verlag Munich, 4^e éd. 1986. Sur la base de ces formulations, on peut aussi préparer des combinaisons avec d'autres principes actifs agrochimiques comme des fongicides, des insecticides, ainsi que des phytoprotecteurs, des engrais et/ou des régulateurs de croissance, par exemple sous la forme de formulations prêtes à l'emploi ou de mélanges en citerne.

Les poudres d'épandage (poudres mouillables) sont des préparations uniformément dispersibles dans l'eau qui, à côté du principe actif, contiennent encore en plus d'un diluant ou d'un produit inerte des tensioactifs de nature ionique et non ionique (mouillants, dispersants), par exemple des alkylphénols polyoxyéthylés, des alcools ou des amines gras polyéthoxylés, des alcanes sulfonates ou des alkylbenzènes sulfonates, des lignines sulfonates de sodium, du 2,2'-dinaphtylméthane-6,6'-disulfonate de sodium, du dibutylnaphtalène sulfonate de sodium ou encore du sel de sodium de l'oléoylméthyltaurine.

Des concentrés émulsionnables sont préparés par dissolution du principe actif dans un solvant organique, par exemple du butanol, de la cyclohexanone, du diméthylformamide, du xylène ou encore des aromatiques ou des hydrocarbures à points d'ébullition plus élevés moyennant l'addition d'un ou de plusieurs tensioactifs ioniques ou non ioniques (émulsionnants). Comme émulsionnants, on peut utiliser par exemple : des sels de calcium d'acides arylalkylsulfoniques comme le dodécylbenzène sulfonate de calcium ou des émulsionnants non ioniques comme des esters polyglycoliques d'acides gras, des éthers polyglycoliques d'alkylaryle, des éthers polyglycoliques d'alcools gras, des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, des polyéthers d'alkyle, des esters d'acide gras et d'anhydride de sorbitol, des esters d'acide gras et d'anhydride de polyoxyéthylènesorbitol ou des esters de polyoxyéthylènesorbitol.

On obtient des produits de poudrage par broyage du principe actif avec des solides finement divisés, par exemple du talc, des argiles naturelles comme le kaolin, la bentonite et la pyrophyllite, ou de la terre de diatomées.

Des concentrés en suspension (SC) peuvent être à base d'eau ou d'huile. Ils peuvent être préparés par exemple par broyage humide au moyen de broyeurs à billes du commerce, le cas échéant moyennant l'addition d'autres tensioactifs, tels qu'ils sont déjà mentionnés par

exemple ci-dessus pour les autres types de formulation.

Des émulsions, par exemple des émulsions huile-dans-eau (EW), peuvent être préparées par exemple au moyen d'agitateurs, de broyeurs à colloïdes et/ou de mélangeurs statiques moyennant l'utilisation de solvants organiques et d'eau et le cas échéant d'autres tensioactifs, tels qu'ils sont déjà mentionnés par exemple ci-dessus pour les autres types de formulation.

Des granulés peuvent être produits soit par nébulisation du principe actif sur un matériau inerte adsorbant, soit par application de concentrés du principe actif au moyen d'agents d'adhérence, par exemple d'alcools polyvinyliques, de polyacrylates de sodium ou encore d'huiles minérales, sur la surface de substances porteuses comme du sable, de la kaolinite ou d'un matériau granulé inerte. De même, des principes actifs appropriés peuvent être granulés de la façon couramment utilisée pour la fabrication de granulés d'engrais – en option en mélange avec lesdits engrais. Les granulés dispersibles dans l'eau sont produits en règle générale selon les procédés habituels tels le séchage par pulvérisation, la granulation en lit fluidisé, la granulation sur plateau, le mélangeage à l'aide de mélangeurs à grande vitesse et l'extrusion sans matériau inerte solide. Pour les procédés de préparation de granulés sur plateau, en lit fluidisé, par extrusion et par pulvérisation, voir par exemple « Spray-Drying Handbook », 3^e éd. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres ; J. E. Browning, « Agglomeration », Chemical and Engineering 1967, page 147 et suivantes ; « Perry's Chemical Engineer's Handbook », 5^e éd. McGraw-Hill, New York 1973, pages 8 à 57.

Pour d'autres détails concernant la formulation des produits phytosanitaires, voir par exemple G. C. Klingman, « Weed Control as a Science », John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pages 81 à 96 et J. D. Freyer, S. A. Evans « Weed Control Handbook », 5^e éd., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 101 à 103.

Les formulations agrochimiques contiennent en règle générale de 0,1 à 99 % en poids, en particulier de 2 à 95 % en poids, des principes actifs A et/ou B, les concentrations habituelles étant, selon le type de formulation, les suivantes : dans les poudres d'épandage, la concentration en principes actifs est, par exemple, d'environ 10 à 95 %, le reste (à 100 %) consistant en des composants de formulation habituels. Pour les concentrés émulsionnables, la concentration en principes actifs peut être comprise par exemple entre 5 et 80 % en poids. Les formulations pulvérulentes contiennent le plus souvent de 5 à 20 % en poids de principe actif, les solutions pulvérisables quelque 0,2 à 25 % en poids. Pour les granulés tels les granulés dispersibles, la teneur en principes actifs dépend en partie de ce que le composé actif se présente liquide ou solide et de la nature des auxiliaires de granulation et des charges utilisés. En règle générale, la teneur pour les granulés dispersibles dans l'eau est comprise entre 10 et

90 % en poids.

À côté de cela, les formulations de principes actifs susmentionnées contiennent le cas échéant les agents d'adhérence, les tensioactifs, les dispersants, les émulsionnants, les agents de conservation, les antigels, les solvants, les charges, les colorants, les produits supports, les
5 antimousses et les anti-évaporants courants dans chaque cas et des produits influençant le pH ou la viscosité.

L'activité herbicide des combinaisons herbicides selon l'invention peut être améliorée par exemple par des substances tensioactives, de préférence par des agents mouillants de la série des alcools gras-polyglycoléthers. Les alcools gras-polyglycoléthers contiennent de
10 préférence 10 à 18 atomes de carbone dans le radical alcool gras et 2 à 20 unités d'oxyde d'éthylène dans la partie polyglycoléther. Les alcools gras-polyglycoléthers peuvent se présenter sous forme non ionique ou ionique, par exemple sous la forme d'alcools gras-polyglycoléthersulfates, par exemple comme sels de métaux alcalins (par exemple sels de sodium et de potassium) ou d'ammonium, ou encore comme sels de métaux alcalino-terreux
15 comme le magnésium, comme les [alcools gras en C₁₂/C₁₄]-diglycoléthersulfates de sodium (Genapol® LRO ; Clariant GmbH) ; voir par exemple les documents EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0036151 ou US-A-4,400,196, ainsi que Proc. EWRS Symp. « Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity », 227-232 (1988). Des alcools gras-polyglycoléthers sont par exemple des combinaisons d'alcools gras en C₁₀ à C₁₈, de
20 préférence en C₁₀ à C₁₄, et de polyglycoléthers contenant 2 à 20, de préférence 3 à 15 unités d'oxyde d'éthylène (par exemple des [alcool isotridécyclique]-polyglycoléthers), par exemple de la série Genapol ® X comme le Genapol ® X-030, le Genapol ® X-060, le Genapol ® X-80 ou le Genapol ® X-150 (tous de la Clariant GmbH).

La présente invention concerne en outre la combinaison de composés A et de
25 composés B avec les mouillants spécifiés précédemment de la série des alcools gras-polyglycoléthers qui contiennent de préférence 10 à 18 atomes de carbone dans le radical alcool gras et 2 à 20 unités d'oxyde d'éthylène dans la partie polyglycoléther et peuvent se présenter sous forme non ionique, ou ionique (par exemple sous la forme d'alcools gras-polyglycoléthersulfates). Les formes préférées sont l'[alcool gras en C₁₂/C₁₄]-
30 diglycoléthersulfate de sodium (Genapol® LRO ; Clariant GmbH) et l'[alcool isotridécyclique]-polyglycoléther, avec 3 à 15 unités d'oxyde d'éthylène, par exemple de la série Genapol ® X comme le Genapol ® X-030, le Genapol ® X-060, le Genapol ® X-80 et le Genapol ® X-150 (tous de la Clariant GmbH). En outre, il est connu que les alcools gras-polyglycoléthers comme des alcools gras-polyglycoléthers non ioniques ou ioniques (par

exemple les alcools gras-polyglycoléthersulfates) conviennent aussi comme auxiliaires de pénétration et renforceurs d'activité pour une série d'autres herbicides, entre autres aussi pour des herbicides de la série des imidazolinones (voir par exemple EP-A-0502014).

En outre, il est connu que les alcools gras-polyglycoléthers comme des alcools gras-polyglycoléthers non ioniques ou ioniques (par exemple les alcools gras-polyglycoléthersulfates) conviennent aussi comme auxiliaires de pénétration et renforceurs d'activité pour une série d'autres herbicides, entre autres aussi pour des herbicides de la série des imidazolinones (voir par exemple EP-A-0502014).

L'activité herbicide des combinaisons herbicides selon l'invention peut aussi être renforcée par l'utilisation d'huiles végétales. Par le concept d'huile végétale, on entend les huiles délivrées par des plantes oléagineuses, comme l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de germe de maïs, l'huile de tournesol, l'huile de grains de coton, l'huile de lin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de carthame ou l'huile de ricin, en particulier l'huile de colza, ainsi que leurs produits de transestérification, par exemple des esters d'alkyle comme l'ester méthylique et l'ester éthylique d'huile de colza.

Les huiles végétales sont de préférence des acides gras en C_{10} à C_{22} , de préférence en C_{12} à C_{20} . Les esters des acides gras en C_{10} à C_{22} sont par exemple des esters d'acides gras en C_{10} à C_{22} insaturés ou saturés, en particulier avec un nombre pair d'atomes de carbone, par exemple les acides érucique, laurique, palmitique, et en particulier des acides gras en C_{18} comme l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique ou l'acide linoléique.

Des exemples pour des esters d'acides gras en C_{10} à C_{22} sont des esters qui sont obtenus par réaction du glycérol ou du glycol avec les acides gras en C_{10} à C_{22} , tels qu'ils sont contenus par exemple dans les huiles de plantes oléagineuses, ou des esters d'acides en C_{10} à C_{22} et d'alcools en C_1 à C_{20} , tels qu'ils peuvent être obtenus par transestérification des esters susmentionnés de glycérol ou de glycol avec des alcools en C_1 à C_{20} (par exemple du méthanol, de l'éthanol, du propanol ou du butanol). La transestérification peut s'effectuer selon des méthodes connues, telles qu'elles sont décrites dans le dictionnaire de chimie Römpp Chemie Lexikon, 9^e édition, tome 2, page 1343, éditions Thieme Verlag, Stuttgart.

Les esters d'acides en C_{10} à C_{22} et d'alcools en C_1 à C_{20} préférés sont les esters de méthyle, les esters d'éthyle, les esters de propyle, les esters de butyle, les esters de 2-éthylhexyle et les esters de dodécyle. Les esters de glycol et de glycérol d'acides gras en C_{10} à C_{22} préférés sont des esters de glycol et de glycérol et d'acides gras en C_{10} à C_{22} tous identiques ou mélangés, en particulier ceux avec un nombre pair d'atomes de carbone, par

exemple les acides érucique, laurique, palmitique, et en particulier d'acides gras en C₁₈ comme l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique ou l'acide linoléique.

Les huiles végétales peuvent être contenues dans les combinaisons herbicides selon l'invention par exemple sous la forme d'additifs de formulation huileux, disponibles dans le commerce, en particulier ceux à base d'huile de colza comme le Hasten® (Victorian
5 Chemical Company, Australie, appelé ci-après Hasten, constituant principal : ester éthylique d'huile de colza), l'Actirob® B (Novance, France, appelé ci-après ActirobB, constituant principal : ester méthylique d'huile de colza), le Rako-Binol® (Stefes, Allemagne, appelé ci-après Rako-Binol, constituant principal : huile de colza), le Renol® (Stefes, Allemagne,
10 appelé ci-après Renol, constituant « huile végétale » : ester méthylique d'huile de colza) ou le Stefes Mero® (Stefes, Allemagne, appelé ci-après Mero, constituant principal : ester méthylique d'huile de colza).

La présente invention comprend dans un autre mode de réalisation des combinaisons des composés A et B avec les huiles végétales susmentionnées comme l'huile de colza, de
15 préférence sous la forme d'additifs de formulation contenant de l'huile et disponibles dans le commerce, en particulier ceux à base d'huile de colza comme le Hasten® (Victorian Chemical Company, Australie, appelé ci-après Hasten, constituant principal : ester éthylique d'huile de colza), l'Actirob® B (Novance, France, appelé ci-après ActirobB, constituant principal : ester méthylique d'huile de colza), le Rako-Binol® (Stefes, Allemagne, appelé ci-
20 après Rako-Binol, constituant principal : huile de colza), le Renol® (Stefes, Allemagne, appelé ci-après Renol, constituant « huile végétale » : ester méthylique d'huile de colza) ou le Stefes Mero® (Stefes, Allemagne, appelé ci-après Mero, constituant principal : ester méthylique d'huile de colza).

Pour l'application, les formulations se présentant sous la forme habituelle dans le
25 commerce sont diluées de la façon habituelle, par exemple dans l'eau pour les poudres d'épandage, les concentrés émulsionnables, les dispersions et les granulés dispersibles dans l'eau. Les préparations pulvérulentes, les granulés de sol ou à épandre ainsi que les solutions pulvérisables ne sont habituellement pas dilués davantage par d'autres substances inertes avant l'application.

30 Les principes actifs peuvent être épandus sur les plantes, des parties des plantes, des grains des plantes ou sur la surface de culture (sol du champ), de préférence sur les plantes vertes et les parties vertes des plantes et, le cas échéant, en plus sur le sol du champ.

Une possibilité d'application est l'épandage commun des principes actifs sous forme de mélanges en citerne, pour lequel les formulations concentrées des principes actifs

individuels, formulées de façon optimale, sont mélangées ensemble à de l'eau dans la citerne, la bouillie obtenue étant épandue.

Une formulation herbicide commune des combinaisons herbicides de composés A et B selon l'invention a l'avantage d'une applicabilité plus facile car les quantités des composés sont déjà ajustées dans les proportions réciproques correctes. En outre, les auxiliaires dans la formulation peuvent être adaptés de façon optimale les uns aux autres.

A. Exemples de formulations de type général

- 10 a) Un agent à épander par poudrage est obtenu en mélangeant 10 parts pondérales d'un principe actif/d'un mélange de principes actifs et 90 parts pondérales de talc comme substance inerte, et en les broyant dans un broyeur à percussion.
- 15 b) Une poudre mouillable, facile à disperser dans l'eau, est obtenue en mélangeant 25 parts pondérales d'un principe actif/d'un mélange de principes actifs, 64 parts pondérales de quartz contenant du kaolin comme substance inerte, 10 parts pondérales de lignine sulfonate de potassium et 1 part pondérale de sel de sodium de l'oléoylméthyltaurine comme agent mouillant et dispersant, et en les broyant dans un broyeur à barreaux.
- 20 c) Un concentré pour dispersions facilement dispersible dans l'eau est obtenu en mélangeant 20 parts pondérales d'un principe actif/d'un mélange de principes actifs à 6 parts pondérales d'alkylphénolpolyglycoléther (7Triton® X 207), 3 parts pondérales d'isotridécanolpolyglycoléther, (8 EO) et 71 parts pondérales d'huile minérale paraffinique (plage d'ébullition, par exemple entre 255 et 277EC environ) et en les fractionnant dans un broyeur à billes à attrition jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 microns.
- 25 d) Un concentré émulsionnable est obtenu à partir de 15 parts pondérales d'un principe actif/d'un mélange de principes actifs, 75 parts pondérales de cyclohexanone comme solvant et 10 parts pondérales de nonylphénol oxyéthylé comme émulsionnant.
- 30 e) Un granulé dispersible dans l'eau est obtenu en mélangeant, 75 parts pondérales d'un principe actif/d'un mélange de principes actifs, 10 parts pondérales de lignine sulfonate de calcium, 5 parts pondérales de laurylsulfate de sodium, 3 parts pondérales d'alcool polyvinylique et, 7 parts pondérales de kaolin,

en les broyant dans un broyeur à barreaux et en granul中 la poudre dans un lit fluidisé par pulvérisation d'eau comme liquide de granulation.

f) Un granulé dispersible dans l'eau est aussi obtenu en homogénéisant et en pré-fractionnant

5 25 parts pondérales d'un principe actif/d'un mélange de principes actifs,
5 parts pondérales de 2,2'-dinaphtylméthane-6,6'-disulfonate de sodium,
2 parts pondérales de sel de sodium de l'oléoylméthyltaurine,
1 part pondérale d'alcool polyvinylique,
17 parts pondérales de carbonate de calcium et
10 50 parts pondérales d'eau,
dans un broyeur à colloïdes, puis en les broyant dans un broyeur à billes, et en pulvérisant et en séchant la suspension ainsi obtenue dans une colonne de pulvérisation au moyen d'une buse pour un produit unique.

15 B. Exemples biologiques

Activité herbicide

Les grains ou des fragments de rhizome de plantes nuisibles classiques présentes dans le sol ont été amenés à pousser sous des conditions naturelles de plein champ. Le traitement avec les combinaisons herbicides selon l'invention et d'autre part avec les composés A et B
20 individuels s'est effectué après l'émergence des plantes nuisibles et des plantes cultivées, en règle générale au stade de 2 à 4 feuilles. L'application des principes actifs ou des combinaisons de principes actifs formulés selon WG, WP ou EC s'est effectuée après l'émergence. Au bout de 2 à 8 semaines, on a procédé à une appréciation visuelle en comparaison d'un groupe de comparaison non traité. À cette occasion, il s'est révélé que les
25 combinaisons herbicides selon l'invention présentaient contre des plantes nuisibles mono- et dicotylédones économiquement significatives une activité herbicide synergique, c'est-à-dire que les combinaisons herbicides selon l'invention présentaient une activité herbicide plus élevée, en partie nettement plus élevée, que ce qui correspondrait à la somme des activités des herbicides individuels. De plus, les activités herbicides des combinaisons herbicides selon
30 l'invention se situent au-dessus des valeurs prévisionnelles selon Colby. Au contraire, les plantes cultivées n'ont pas du tout été endommagées par le traitement ou ne l'ont été que dans une mesure négligeable.

Quand les valeurs d'activité observées pour les mélanges dépassent déjà la somme formelle des valeurs des essais avec des applications individuelles, alors elles dépassent aussi

la valeur prévisionnelle selon Colby, qui se calcule d'après la formule suivante (cf. S. R. Colby ; dans Weeds 15 (1967), pages 20 à 22) :

5
$$E = A + B - \frac{A \times B}{100}$$

dans laquelle on a :

- 10 A, B = activités respectives des composés A et B en pourcents pour un dosage de a, respectivement de b grammes de ai/ha
- E = valeur prévisionnelle en % pour un dosage de a + b grammes de ai/ha

Les valeurs observées pour les combinaisons herbicides selon l'invention se situent au-dessus des valeurs prévisionnelles selon Colby.

15

- GALAP Galium aparine
 LOLMU Lolium multiflorum

Activité en post-émergence

Herbicide	Dosage	Activité herbicide contre LOLMU	Valeur prévisionnelle
Diflufenican	9	0 %	
Pinoxaden	15	85 %	
Diflufenican + pinoxaden	9 + 15	90 %	85 %

20

Activité en post-émergence

Herbicide	Dosage	Activité herbicide contre GAKAP	Valeur prévisionnelle
Diflufenican	9	20 %	
Pinoxaden	15	0 %	
Diflufenican + pinoxaden	9 + 15	30 %	20 %

REVENDEICATIONS

- 5 1. Combinaisons herbicides, contenant
- A) du diflufenican (composé A) et
- B) du pinoxaden (composé B).
- 10 2. Combinaisons herbicides selon la revendication 1, contenant comme seuls principes actifs herbicides du diflufenican et du pinoxaden.
3. Combinaisons herbicides selon la revendication 1 ou 2, dans lesquelles le rapport pondéral des composés A et B l'un par rapport à l'autre est compris entre 2 : 1 et 100 : 1.
- 15 4. Combinaisons herbicides selon la revendication 3, dans lesquelles le rapport pondéral des composés A et B est compris entre 2 : 1 et 20 : 1.
- 20 5. Combinaisons herbicides selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, contenant en plus des additifs et/ou des auxiliaires de formulation habituels dans le secteur phytosanitaire.
- 25 6. Combinaisons herbicides selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant en plus un ou plusieurs autres composés du groupe des principes actifs agrochimiques, comprenant des insecticides, des fongicides et des phytoprotecteurs.
7. Combinaisons herbicides selon la revendication 6, contenant un phytoprotecteur.
- 30 8. Procédé de lutte contre la croissance de végétaux indésirables, dans lequel les composés A et B des combinaisons herbicides, définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, sont appliqués ensemble ou séparément sur les plantes, des parties de plantes, des grains de plantes ou la surface sur laquelle les plantes poussent.
9. Procédé selon la revendication 8 pour la lutte sélective contre les plantes nuisibles dans les cultures agricoles.

10. Procédé selon la revendication 9 pour la lutte contre les plantes nuisibles dans les cultures de plantes monocotylédones.

5 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel les cultures agricoles sont modifiées par génie génétique ou par sélection après mutations.

12. Utilisation des combinaisons herbicides définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la lutte contre les plantes nuisibles.