

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 32106 B1

(51) Cl. internationale :
**A01N 43/40; A01N 43/90;
A01P 43/90**

(43) Date de publication :
01.02.2011

(21) N° Dépôt :
33120

(22) Date de Dépôt :
26.08.2010

(30) Données de Priorité :
27.02.2008 EP 08003526.4

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2009/001182 19.02.2009

(71) Demandeur(s) :
BAYER CROPSCIENCE AG, ALFRED-NOBEL-STRASSE 50 42789 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 UN HERBICIDE DU GROUPE PENOXSULAME ET PYROXSULAM. CES AGENTS HERBICIDES ONT DES EFFETS HERBICIDES AMÉLIORÉS.

ABREGE

La présente invention a pour objet des combinaisons d'herbicides ayant une teneur efficace en diflufenican, et en un herbicide du groupe comprenant le penoxsulam et
5 le pyroxsulam. Ces agents herbicides ont des effets herbicides améliorés.

COMBINAISONS HERBICIDES CONTENANT DU DIFLUFENICAN

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

Le principe actif herbicide diflufénican s'utilise de préférence après la levée contre certaines plantes nuisibles dans les cultures de céréales telles que le blé et l'orge, par exemple. Toutefois, le diflufénican n'a pas toujours une efficacité satisfaisante contre les plantes nuisibles dans ces cultures de céréales.

10 Une possibilité d'amélioration du profil d'application d'un herbicide peut consister à combiner le principe actif avec un ou plusieurs autres principes actifs. Néanmoins, lorsqu'on utilise plusieurs principes actifs en combinaison, il n'est pas rare de constater des phénomènes d'incompatibilité physique et biologique, par exemple un défaut de stabilité dans une coformulation, la décomposition d'un
15 principe actif ou un antagonisme des principes actifs. En effet, on cherche à obtenir des combinaisons de principes actifs ayant un spectre d'activité favorable, une stabilité élevée ainsi qu'un effet de synergie le plus puissant possible permettant de réduire la dose d'emploi par rapport à une application individuelle des principes actifs à combiner.

20 Ainsi, le mélange de diflufénican avec du flupyrsulfuron-méthyle est décrit dans le brevet EP 1 053 679 B1. Des mélanges de diflufénican avec des herbicides du groupe des thiocarbamates tels que le prosulfocarbe, le pyributicarbe et le thiobencarbe sont décrits dans le WO 2008/064787.

Le problème à résoudre par la présente invention était d'améliorer le profil
25 d'application du principe actif herbicide diflufénican.

Ce problème a été résolu en proposant des combinaisons herbicides contenant du diflufénican et du pénoxsulame ou du pyroxsulame.

Un objet de l'invention est donc des combinaisons herbicides qui contiennent

30 A) du diflufénican (composant A), et
B) du pénoxsulame ou du pyroxsulame (composant B).

Les principes actifs désignés dans la présente description par leur

dénomination commune sont connus par exemple à partir du "*Pesticide Manual*", 14^{ème} édition, British Crop Protection Council 2006, et du site Internet "<http://www.alanwood.net/pesticides/>".

Lorsque la présente description utilise la forme abrégée de la dénomination commune d'un principe actif, cette désignation englobe tous les dérivés usuels tels que les esters et les sels, de même que les isomères, en particulier les isomères optiques, et notamment la ou les formes couramment disponibles dans le commerce. Lorsque la dénomination commune désigne un ester ou un sel, elle englobe donc également tous les autres dérivés usuels, par exemple d'autres esters et d'autres sels, les acides libres et les composés neutres, de même que les isomères, en particulier les isomères optiques, notamment la ou les formes couramment disponibles dans le commerce. Les noms de composés chimiques indiqués décrivent l'un au moins des composés englobés dans la dénomination commune et souvent un composé préféré.

Les combinaisons herbicides selon l'invention présentent une teneur en composant A et une teneur en composant B qui sont efficaces du point de vue herbicide et elles peuvent contenir d'autres constituants, par exemple des principes actifs agrochimiques du groupe des herbicides, des insecticides, des fongicides et des agents phytoprotecteurs et/ou des additifs et/ou auxiliaires de formulation usuels dans le domaine phytosanitaire, ou bien être appliquées conjointement avec ces substances.

Dans un mode de réalisation préféré, les combinaisons herbicides selon l'invention contiennent le composant A) et le composant B) en tant que principes actifs herbicides uniques.

Dans un mode de réalisation préféré, les combinaisons herbicides selon l'invention présentent des effets de synergie. Ces effets de synergie peuvent être observés par exemple lors d'un épandage commun des composants A et B mais souvent aussi en cas d'application décalée dans le temps (splitting). Il est possible également d'utiliser les herbicides individuels ou les combinaisons herbicides en plusieurs fois (application séquentielle), par exemple avant la levée, suivi d'applications après la levée ou au stade de la plantule avec ensuite des applications au stade moyen ou tardif de la levée. En l'occurrence, il est préféré d'appliquer les principes actifs des agents herbicides de l'invention en même temps ou de manière

rapprochée dans le temps.

Les effets de synergie permettent une réduction des doses d'emploi des principes actifs individuels, une efficacité supérieure à dose d'emploi égale, le contrôle d'espèces qui n'étaient pas touchées auparavant (lacunes), un allongement de la période d'application et/ou une réduction du nombre des applications individuelles nécessaires et – comme résultat pour l'utilisateur – des systèmes plus avantageux au plan économique et écologique pour combattre les mauvaises herbes.

Les combinaisons herbicides selon l'invention contiennent les combinaisons du diflufénican avec le pénoxsulame et du diflufénican avec le pyroxsulame.

La dose d'emploi des composants A et B et de leurs sels peut varier dans des limites étendues, allant par exemple de 5 à 500 g de s.a./ha. L'abréviation s.a./ha utilisée dans cette description signifie "substance active par hectare", exprimée en principe actif à 100%. Des applications à des doses d'emploi de 5 à 500 g de s.a./ha des composants A et B et de leurs sels avant et après la levée permettent de lutter contre un spectre relativement étendu de mauvaises herbes annuelles et vivaces, ainsi que contre les cypéracées. En règle générale, les doses d'emploi des herbicides de l'invention sont inférieures, par exemple de 50 à 500 g de s.a./ha, de préférence de 50 à 250 g de s.a./ha pour le composant A, et de 5 à 250 g de s.a./ha, de préférence de 5 à 100 g de s.a./ha pour le composant B.

Les ratios d'emploi A:B usuels des composants sont indiqués ci-après et ils décrivent le ratio en poids du composant A sur le composant B. En l'occurrence, le ratio en poids du composant A sur le composant B se situe généralement dans la plage de 2:1 à 100:1, de préférence de 2:1 à 20:1.

Pour l'application des principes actifs des combinaisons herbicides de l'invention à des plantes cultivées, il peut être utile selon le type de culture d'appliquer un agent phytoprotecteur, à partir de certaines doses d'emploi, pour réduire ou éviter des dommages éventuels à la plante cultivée. Des phytoprotecteurs de ce genre sont connus de l'homme du métier. Des agents phytoprotecteurs particulièrement adaptés sont le fenchlorazole-éthyle (S1), le méfenpyr-diéthyle (S2), l'isoxadifène-éthyle (S3), le cyprosulfamide (S4), le cloquintocet-mexyle (S5), le fenclorim (S6), le dichlormide (S7), le bénomacor (S8), le furilazole (S9), l'oxabétrinile (S10), le fluxofénim (S11), le flurazole (S12) et l'anhydride naphthalique

(S13).

L'invention englobe également des combinaisons herbicides qui, en plus des composants A et B, contiennent un ou plusieurs autres principes actifs agrochimiques du groupe des insecticides, des fongicides et des phytoprotecteurs. Les conditions
5 préférées détaillées ci-dessus sont valables aussi pour ces combinaisons. Des combinaisons herbicides particulièrement appropriées sont celles qui contiennent un phytoprotecteur tel que le méfenpyr-diéthyle (S2), l'isoxadifène-éthyle (S3), le cyprosulfamide (S4) et le cloquintocet-mexyle (S5).

En conséquence, en plus des combinaisons de diflufénican et de pénoxsulame
10 ou bien de diflufénican et de pyroxsulame selon l'invention, les combinaisons de diflufénican, pénoxsulame et méfenpyr-diéthyle, diflufénican, pénoxsulame et isoxadifène-éthyle, diflufénican, pénoxsulame et cyprosulfamide, diflufénican, pénoxsulame et cloquintocet-mexyle,
15 diflufénican, pyroxsulame et méfenpyr-diéthyle, diflufénican, pyroxsulame et isoxadifène-éthyle, diflufénican, pyroxsulame et cyprosulfamide, ainsi que diflufénican, pyroxsulame et cloquintocet-mexyle,
sont elles aussi particulièrement préférées.

20 Les combinaisons herbicides de l'invention présentent une efficacité herbicide excellente contre un spectre étendu de plantes nuisibles mono- et dicotylédones à fort impact économique. De même, des mauvaises herbes vivaces qui croissent à partir de rhizomes, de systèmes radiculaires ou d'autres organes de conservation sont bien combattues par les principes actifs. En l'occurrence, il est indifférent que l'épandage
25 des substances ait lieu avant le semis, avant la levée ou après la levée.

Lorsque les combinaisons herbicides de l'invention sont appliquées sur le sol avant la germination, la levée des germes de mauvaises herbes est totalement inhibée ou bien les mauvaises herbes se développent jusqu'au stade des cotylédons mais leur croissance s'interrompt et elles finissent par mourir complètement en l'espace de trois
30 à quatre semaines.

Lorsque les principes actifs sont appliqués sur les parties vertes des plantes dans le procédé post-levée, on observe aussi très rapidement après le traitement un

arrêt brutal de la croissance et les mauvaises herbes restent au stade de croissance qui était le leur avant l'application ou finissent par mourir après un certain temps, de sorte que la concurrence des mauvaises herbes nuisibles aux plantes cultivées est ainsi éliminée très tôt et durablement.

5 Les combinaisons herbicides de l'invention se caractérisent par une activité herbicide qui intervient rapidement et qui dure longtemps. En règle générale, la résistance à la pluie des principes actifs contenus dans les combinaisons de l'invention est bonne. Un avantage particulier réside dans le fait que les doses des composants A et B utilisées dans les combinaisons et efficaces peuvent être ajustées
10 à de faibles valeurs telles que leur effet sur les sols peut être maintenu à un niveau bas optimal. Par conséquent, elles peuvent non seulement être appliquées à des cultures sensibles, mais aussi les pollutions des eaux souterraines sont pratiquement évitées. La combinaison de principes actifs selon l'invention permet de réduire considérablement la dose d'emploi nécessaire des principes actifs.

15 Dans un mode de réalisation préféré, l'application conjointe des composants A et B produit des effets plus qu'additifs (= synergiques), ce qui signifie que l'effet des combinaisons est plus puissant que la somme attendue des effets des herbicides individuels utilisés. Les effets de synergie permettent de réduire la dose d'emploi, de lutter contre un spectre plus large de mauvaises herbes et d'adventices, un début plus
20 rapide de l'activité herbicide, une durée d'effet plus longue, un meilleur contrôle des plantes nuisibles avec une seule application ou un petit nombre d'applications, ainsi qu'une extension de la période d'application possible. L'utilisation des combinaisons herbicides permet aussi de réduire en partie la quantité et la pénétration dans le sol de constituants nocifs tels que l'azote ou l'acide oléique.

25 Les propriétés et les avantages précités sont utiles dans la lutte pratique contre les mauvaises herbes, pour éviter que des cultures agricoles soient concurrencées par des végétaux indésirables et donc pour assurer et/ou augmenter les rendements qualitatifs et quantitatifs. Grâce aux propriétés décrites, ces nouvelles combinaisons sont nettement supérieures à l'état de la technique.

30 Bien qu'elles présentent une activité herbicide excellente sur les plantes nuisibles mono- et dicotylédones, les combinaisons herbicides de l'invention sont pratiquement, voire totalement inoffensives pour les plantes cultivées.

Par ailleurs, les combinaisons herbicides de l'invention possèdent en partie d'excellentes propriétés de régulation de la croissance des plantes cultivées. Elles ont une action régulatrice du métabolisme propre à la plante et elles peuvent servir ainsi à influencer de manière ciblée sur les constituants des cultures et à faciliter la récolte, par exemple en déclenchant le processus de dessiccation et l'arrêt du développement. En outre, elles sont également appropriées pour réguler et inhiber la croissance végétative indésirable sans pour autant tuer les plantes. Une inhibition de la croissance végétative est très importante dans de nombreuses cultures de mono- et dicotylédones car elle permet de réduire, voir d'éliminer complètement les pertes de récoltes au stockage.

Grâce à leurs propriétés herbicides et de régulation de la croissance végétale, les combinaisons herbicides de l'invention peuvent être employées pour combattre des plantes nuisibles dans des cultures de plantes génétiquement modifiées ou obtenues par sélection de mutations. En règle générale, ces plantes cultivées se caractérisent par des propriétés particulièrement avantageuses, par exemple des résistances aux herbicides ou des résistances à des maladies des plantes ou à des pathogènes de maladies des plantes tels que certains insectes ou des micro-organismes tels que des champignons, des bactéries ou des virus. D'autres propriétés particulières concernent par exemple les récoltes en termes de quantité, qualité, aptitude au stockage, composition et constituants spéciaux. Ainsi, on connaît par exemple des plantes transgéniques qui présentent une teneur en amidon élevée ou une qualité d'amidon modifiée, ou des plantes dont la récolte présente une autre composition en acides gras. Les voies traditionnelles de production de plantes nouvelles qui présentent des propriétés modifiées par rapport aux plantes qui existaient précédemment utilisent par exemple des méthodes de sélection classiques et la production de mutants (voir par exemple les brevets US 5 162 602, US 4 761 373, US 4 443 971). En variante, des plantes nouvelles ayant des propriétés modifiées peuvent être produites par des procédés du génie génétique (voir par exemple les brevets EP-A-0 221 044, EP-A-0 131 624). Il a été décrit par exemple dans plusieurs cas :

- la modification par manipulation génétique de plantes cultivées dans le but de modifier l'amidon synthétisé dans les plantes (par exemple WO 92/ 11376, WO

92/14827, WO 91/19806),

- des plantes cultivées transgéniques présentant des résistances à d'autres herbicides tels que les sulfonylurées (EP-A-0 257 993, US-A-5 013 659),
- des plantes cultivées transgéniques capables de produire des toxines de *Bacillus thuringiensis* (toxines Bt) qui rendent les plantes résistantes à certains nuisibles (EP-A-0 142 924, EP-A-0 193 259),
- des plantes cultivées transgéniques ayant une composition en acides gras modifiée (WO 91/13972).

De nombreuses techniques de biologie moléculaire qui permettent de produire de nouvelles plantes transgéniques ayant des propriétés modifiées sont connues dans leur principe ; voir par exemple Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2^{ème} édition, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY ; ou Winnacker, "Gene und Klone" (Gènes et clones), VCH Weinheim, 2^{ème} édition 1996, ou Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Pour réaliser ce genre de manipulations génétiques, on peut introduire des molécules d'acides nucléiques dans des plasmides qui permettent une mutagenèse ou une modification de séquence par recombinaison de séquences d'ADN. Les procédés standard précités permettent par exemple d'effectuer des échanges de bases, d'éliminer des parties de séquences ou d'ajouter des séquences naturelles ou de synthèse. Pour relier les fragments d'ADN les uns aux autres, des segments adaptateurs ou lieurs peuvent être soudés à ces fragments.

Des cellules végétales présentant une activité réduite d'un produit génique peuvent être obtenues par exemple par le biais de l'expression d'au moins un ARN antisens correspondant, d'un ARN sens pour obtenir un effet de co-suppression, ou par l'expression d'au moins un ribozyme construit en conséquence qui dissocie spécifiquement des transcrits du produit génique précité.

Pour cela, on peut utiliser d'une part des molécules d'ADN qui contiennent la totalité de la séquence codante d'un produit génique, y compris les séquences adjacentes éventuellement présentes, ainsi que des molécules d'ADN contenant seulement des parties de la séquence codante, ces parties devant avoir une longueur suffisante pour produire un effet antisens dans les cellules. Il est également possible

d'utiliser des séquences d'ADN qui présentent un haut degré d'homologie avec les séquences codantes d'un produit génique mais qui ne sont pas totalement identiques.

Pour l'expression de molécules d'acides nucléiques dans des plantes, la protéine synthétisée peut être localisée dans n'importe quel compartiment de la cellule végétale. Par contre, pour obtenir une localisation dans un compartiment particulier, la région codante peut par exemple être soudée à des séquences d'ADN qui assurent la localisation dans ce compartiment particulier. Ce type de séquences est connu de l'homme du métier (voir par exemple Braun et al., *EMBO J.* 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 par des techniques connues pour donner des plantes entières. Ces plantes transgéniques peuvent être en principe des plantes de n'importe quelle espèce végétale, c'est-à-dire aussi bien des monocotylédones que des dicotylédones. Ainsi, il est possible d'obtenir des plantes transgéniques qui présentent des propriétés modifiées par surexpression, suppression ou inhibition de gènes ou séquences géniques homologues (= naturels) ou par expression de gènes ou séquences géniques hétérologues (= étrangers).

Un autre objet de la présente invention est un procédé de lutte contre la croissance de végétaux indésirables (par exemple des plantes nuisibles), de préférence dans des cultures de plantes telles que les céréales (par exemple le blé, l'orge, le seigle, l'avoine, des croisements de ceux-ci tels que le triticale, le riz, le maïs, le millet), la betterave sucrière, la canne à sucre, le colza, le coton et le soja, de façon particulièrement préférée dans des cultures de monocotylédones telles que les céréales, par exemple le blé, l'orge, le seigle, l'avoine, des croisements de ceux-ci tels que le triticale, le riz, le maïs et le millet, procédé dans lequel on applique un ou plusieurs herbicides de type A avec un ou plusieurs herbicides de type B et le cas échéant un ou plusieurs herbicides de type C ou un agent phytoprotecteur, ensemble ou séparément, par exemple avant la levée, après la levée ou avant et après la levée, sur les plantes, par exemple sur des plantes nuisibles, des parties de plantes, des graines de plantes, ou sur la surface sur laquelle les plantes croissent, par exemple la surface cultivée.

Les plantes cultivées peuvent aussi être génétiquement modifiées ou obtenues par sélection de mutations et elles sont de préférence tolérantes aux inhibiteurs de l'acétolactate synthétase (ALS).

Un autre objet encore de l'invention est l'utilisation des combinaisons herbicides selon l'invention pour lutter contre des plantes nuisibles, de préférence dans des cultures.

Les combinaisons herbicides de l'invention peuvent aussi être utilisées pour la lutte non sélective contre la croissance de plantes indésirables, par exemple dans des pépinières, des bords de chemins, des places, des installations industrielles ou des voies ferrées.

Les combinaisons herbicides de l'invention peuvent se présenter sous la forme de formulations de mélanges des composants A et B, le cas échéant avec d'autres principes actifs agrochimiques, additifs et/ou auxiliaires de formulation usuels, qui sont appliquées ensuite de la manière habituelle après avoir été diluées avec de l'eau, ou bien être préparées sous la forme de ce que l'on appelle des mélanges en cuve, en diluant ensemble les composants formulés séparément ou de manière partiellement séparée avec de l'eau.

Les composants A et B ou leurs combinaisons peuvent être formulés de différentes manières en fonction des paramètres biologiques et/ou physico-chimiques qui sont spécifiés. Des types de formulations envisageables de manière générale sont par exemple des poudres mouillables (WP), des concentrés solubles dans l'eau, des concentrés émulsionnables (EC), des solutions aqueuses (SL), des émulsions (EW) telles que des émulsions d'huile dans l'eau et d'eau dans l'huile, des solutions ou émulsions pulvérisables, des concentrés de suspensions (SC), des dispersions à base huileuse ou aqueuse, des suspo-émulsions, des produits de poudrage (DP), des agents de désinfection de semences, des granulés à incorporer dans le sol ou à épandre ou des granulés dispersibles dans l'eau (WG), des formulations ULV, des microcapsules ou des cires.

Les différents types de formulations sont connus dans leur principe et ils sont décrits par exemple dans Winnacker-Küchler, "*Chemische Technologie*", vol. 7, C. Hauser Verlag, Munich, 4^{ème} édition 1986 ; van Valkenburg, "*Pesticide Formulations*", Marcel Dekker N.Y., 1973 ; K. Martens, "*Spray Drying Handbook*",

3^{ème} édition 1979, G. Goodwin Ltd., Londres.

Les auxiliaires de formulation nécessaires tels que des matières inertes, des agents tensio-actifs, des solvants et d'autres additifs sont également connus et décrits par exemple dans Watkins, "*Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*", 5 2^{ème} édition, Darland Books, Caldwell N.J. ; H.v. Olphen, "*Introduction to Clay Colloid Chemistry*" ; 2^{ème} édition, J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "*Solvents Guide*", 2^{ème} édition, Interscience, N.Y. 1950 ; McCutcheon's, "*Detergents and Emulsifiers Annual*", MC Publ. Corp., Ridgeview N.J. ; Sisley & Wood, "*Encyclopedia of Surface Active Agents*", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964 ; Schönfeldt, 10 "*Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte*", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "*Chemische Technologie*", vol. 7, C. Hauser Verlag Munich, 4^{ème} édition 1986. À partir de ces formulations, il est également possible de préparer des combinaisons avec d'autres principes actifs agrochimiques tels que des fongicides, des insecticides, ainsi que des phytoprotecteurs, des engrais et/ou des 15 régulateurs de croissance, par exemple sous la forme d'une formulation prête à l'emploi ou sous la forme d'un mélange en cuve.

Les poudres mouillables (poudres pour pulvérisation) sont des préparations uniformément dispersibles dans l'eau qui, en plus du principe actif et en dehors d'un diluant ou d'une substance inerte, contiennent également des agents tensio-actifs de 20 type ionique ou non ionique (agents mouillants, agents dispersants), par exemple des alkylphénols polyoxyéthylés, des alcools gras ou des amines grasses polyéthoxylé(e)s, des alcanesulfonates ou alkylbenzènesulfonates, le lignosulfonate de sodium, le 2,2'-dinaphtylméthane-6,6'-disulfonate de sodium, le dibutylnaphtalènesulfonate de sodium ou également l'oléoylméthyltaurate de sodium.

25 Les concentrés émulsionnables sont préparés en dissolvant le principe actif dans un solvant organique tel que le butanol, la cyclohexanone, le diméthylformamide, le xylène, ou aussi des solvants aromatiques ou hydrocarbonés à point d'ébullition plus élevé, en ajoutant un ou plusieurs agents tensio-actifs ioniques ou non ioniques (agents émulsifiants). Comme agents émulsifiants, on peut utiliser 30 par exemple des sels alkylarylsulfonates de calcium tels que le dodécylbenzènesulfonate de Ca ou des émulsifiants non ioniques tels que des esters polyglycoliques d'acides gras, des alkylaryléthers polyglycoliques, des éthers

polyglycoliques d'alcools gras, des produits de condensation d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, des alkylpolyéthers, des esters d'acides gras avec le sorbitane, des esters d'acides gras avec le polyoxyéthylène sorbitane ou des esters de polyoxyéthylène sorbitol.

5 Les agents de poudrage sont obtenus en broyant le principe actif avec des substances solides finement divisées, par exemple le talc, des argiles naturelles telles que le kaolin, la bentonite et la pyrophyllite, ou la terre à diatomées.

Les concentrés pour suspensions (SC) peuvent être à base aqueuse ou huileuse. Ils peuvent être préparés par exemple par broyage humide au moyen de
10 broyeurs à billes du commerce, le cas échéant en ajoutant d'autres agents tensio-actifs tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus pour les autres types de formulations.

Les émulsions, par exemple des émulsions d'huile dans l'eau (EW), peuvent être préparées par exemple au moyen d'agitateurs, de broyeurs colloïdaux et/ou de mélangeurs statiques en utilisant des solvants organiques aqueux et le cas échéant
15 d'autres agents tensio-actifs tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus pour les autres types de formulations.

Les granulés peuvent être préparés soit en pulvérisant le principe actif sur un matériau inerte granulé apte à l'adsorber, soit en déposant des concentrés de principe actif au moyen de substances adhésives, par exemple de l'alcool polyvinylique, du
20 polyacrylate de sodium ou également des huiles minérales, sur la surface de substrats tels que le sable, la kaolinite ou sur le matériau inerte granulé. De même, des principes actifs appropriés peuvent être granulés de la manière usuelle pour la production de granulés d'engrais, en les mélangeant si on le souhaite avec des fertilisants. Les granulés dispersibles dans l'eau sont préparés en règle générale par
25 des procédés usuels tels que le séchage par pulvérisation, la granulation en lit fluidisé, la granulation dans un granulateur à plateaux, le mélange au moyen de mélangeurs à grande vitesse et l'extrusion sans matériau inerte solide. À propos de la production de granulés dans un granulateur à plateaux, par granulation en lit fluidisé, par extrusion et par pulvérisation, voir par exemple les procédés décrits dans "*Spray-*
30 *Drying Handbook*", 3^{ème} édition 1979, G. Goodwin Ltd., Londres ; J.E. Browning, "*Agglomeration*", Chemical and Engineering 1967, page 147 et suivantes ; "*Perry's Chemical Engineer's Handbook*", 5^{ème} édition, McGraw-Hill, New York 1973, pages

8-57.

Pour plus de détails sur la formulation de produits phytosanitaires, voir par exemple G.C. Klingman, "*Weed Control as a Science*", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, pages 81-96, et J.D. Freyer, S.A. Evans, "*Weed Control Handbook*", 5^{ème} édition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 5 101-103.

Les formulations agrochimiques contiennent généralement de 0,1 à 99% en poids, en particulier de 2 à 95% en poids, des principes actifs correspondant aux composants A et/ou B, les concentrations suivantes étant courantes selon le type de formulation : dans les poudres mouillables, la concentration en principe actif va par 10 exemple de 10 à 95% en poids environ, les 5 à 10% restants correspondant à des ingrédients de formulation usuels. Dans le cas des concentrés émulsifiables, la concentration en principe actif peut aller par exemple de 5 à 80% en poids. Les formulations destinées au poudrage contiennent la plupart du temps de 5 à 20% en 15 poids de principe actif, les solutions pour pulvérisations de 0,2 à 25% en poids environ de principe actif. Dans le cas de granulés tels que des granulés dispersibles, la teneur en principe actif dépend en partie de la forme liquide ou solide du composé actif ainsi que des auxiliaires de granulation et des matières de charge qui sont utilisés. En règle générale, la teneur en principe actif des granulés dispersibles dans 20 l'eau va de 10 à 90% en poids.

En outre, les formulations de principes actifs précitées contiennent le cas échéant les agents usuels adhésifs, mouillants, dispersants, émulsifiants, conservateurs, antigel et solvants, matières de charge, colorants et véhicules, agents anti-mousse, inhibiteurs d'évaporation et agents d'ajustement du pH ou de la viscosité.

25 L'activité herbicide des combinaisons herbicides de l'invention peut être renforcée par exemple au moyen de substances tensio-actives, de préférence des agents mouillants de la série des éthers polyglycoliques d'alcools gras. Les éthers polyglycoliques d'alcools gras contiennent de préférence de 10 à 18 atomes de carbone dans le reste alcool gras et de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène dans la partie 30 éther polyglycolique. Les éthers polyglycoliques d'alcools gras peuvent être présents sous forme non ionique ou ionique, par exemple sous forme d'éthersulfates polyglycoliques d'alcools gras, utilisés par exemple sous la forme de sels de métaux

alcalins (par exemple de sodium et de potassium) ou de sels d'ammonium, ou également sous la forme de sels de métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, par exemple un diglycoléthersulfate sodique d'alcool gras en C₁₂/C₁₄ (Genapol[®] LRO, Clariant GmbH) ; voir par exemple les brevets EP-A-0 476 555, EP-A-0 0484
5 36, EP-A-0 336 151 ou US-A-4 400 196, ainsi que *Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity"*, 227 - 232 (1988). Des éthers polyglycoliques d'alcools gras non ioniques sont par exemple des éthers polyglycoliques d'alcools gras en C₁₀ à C₁₈, de préférence en C₁₀ à C₁₄ (par exemple l'éther polyglycolique de l'alcool isotridécyclique) contenant de 2 à 20, de préférence
10 de 3 à 15 motifs oxyde d'éthylène, par exemple ceux de la série Genapol[®] X tels que les Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 ou Genapol[®] X-150 (tous fabriqués par Clariant GmbH).

La présente invention englobe en outre la combinaison des composants A et B avec les agents mouillants précités de la série des éthers polyglycoliques d'alcools
15 gras contenant de préférence de 10 à 18 atomes de carbone dans le reste alcool gras et de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène dans la partie éther polyglycolique, qui peuvent être présents sous forme non ionique ou ionique (par exemple sous la forme d'éthersulfates polyglycoliques d'alcools gras). Les préférés sont le diglycoléthersulfate sodique d'alcool gras en C₁₂/C₁₄ (Genapol[®] LRO, Clariant
20 GmbH) et les éthers polyglycoliques de l'alcool isotridécyclique contenant de 3 à 15 motifs oxyde d'éthylène, par exemple ceux de la série Genapol[®] X tels que les Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 et Genapol[®] X-150 (tous fabriqués par Clariant GmbH). On sait en outre que les éthers polyglycoliques d'alcools gras de type non ionique ou ionique (par exemple les éthersulfates
25 polyglycoliques d'alcools gras) sont également appropriés comme auxiliaires de pénétration et comme renforçateurs d'action pour toute une série d'autres herbicides, entre autres également pour des herbicides de la famille des imidazolinones (voir par exemple l'EP-A-0 502 014).

On sait en outre que les éthers polyglycoliques d'alcools gras de type non
30 ionique ou ionique (par exemple les éthersulfates polyglycoliques d'alcools gras) sont également appropriés comme auxiliaires de pénétration et comme renforçateurs d'action pour toute une série d'autres herbicides, entre autres également pour des

herbicides de la famille des imidazolinones (voir par exemple l'EP-A-0 502 014).

L'action herbicide des combinaisons herbicides de l'invention peut aussi être renforcée en utilisant des huiles végétales. Le terme "huiles végétales" désigne des huiles provenant d'espèces végétales oléagineuses telles que l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de germes de maïs, l'huile de tournesol, l'huile de graines de coton, l'huile de lin, l'huile de noix de coco, 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 alkyliques tels que les esters méthyliques ou éthyliques de l'huile de colza.

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

Des exemples d'esters d'acides gras en C_{10} à C_{22} sont des esters obtenus en faisant réagir du glycérol ou un glycol avec les acides gras en C_{10} à C_{22} tels que ceux contenus par exemple dans les huiles tirées d'espèces végétales oléagineuses, ou des esters d'acides gras en C_{10} à C_{22} avec des alkyles en C_1 à C_{20} tels que ceux qui peuvent être obtenus par exemple par transestérification des esters glycéroliques ou glycoliques d'acides gras en C_{10} à C_{22} précités avec des alcools en C_1 à C_{20} (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol ou le butanol). La transestérification peut se faire suivant des méthodes connues, par exemple celles décrites dans le Römpp Chemie Lexikon, 9^{ème} édition, tome 2, page 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

Les esters d'acides gras en C_{10} à C_{22} avec des alkyles en C_1 à C_{20} sont préférentiellement les esters de méthyle, éthyle, propyle, butyle, 2-éthylhexyle et dodécyle. Les esters glycoliques et glycéroliques d'acides gras en C_{10} à C_{22} sont préférentiellement les esters glycoliques et glycéroliques simples ou mixtes d'acides gras en C_{10} à C_{22} , en particulier d'acides gras ayant un nombre pair d'atomes de carbone tels que l'acide érucique, l'acide laurique, l'acide palmitique et en particulier d'acides gras en C_{18} tels que l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique ou l'acide linoléique.

Les huiles végétales peuvent être présentes dans les combinaisons herbicides de l'invention par exemple sous la forme d'additifs de formulation oléagineux du commerce, notamment ceux à base d'huile de colza tels que le Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australie, ci-après désigné par Hasten, principal constituant :
5 ester éthylique d'huile de colza), l'Actirob[®] B (Novance, France, ci-après désigné par Actirob B, principal constituant : ester méthylique d'huile de colza), le Rako-Binol[®] (Bayer AG, Allemagne, ci-après désigné par Rako-Binol, principal constituant : huile de colza), le Renol[®] (Stefes, Allemagne, ci-après désigné par Renol, constituant
10 huileux d'origine végétale : ester méthylique d'huile de colza) ou le Stefes Mero[®] (Stefes, Allemagne, ci-après désigné par Mero, principal constituant : ester méthylique d'huile de colza).

Dans un autre mode de réalisation, la présente invention englobe des combinaisons des composants A et B avec les huiles végétales précitées, par exemple de l'huile de colza, de préférence sous la forme d'additifs de formulation oléagineux
15 du commerce, notamment ceux à base d'huile de colza tels que le Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australie, ci-après désigné par Hasten, principal constituant : ester éthylique d'huile de colza), l'Actirob[®] B (Novance, France, ci-après désigné par Actirob B, principal constituant : ester méthylique d'huile de colza), le Rako-Binol[®] (Bayer AG, Allemagne, ci-après désigné par Rako-Binol, principal constituant : huile
20 de colza), le Renol[®] (Stefes, Allemagne, ci-après désigné par Renol, constituant huileux d'origine végétale : ester méthylique d'huile de colza) ou le Stefes Mero[®] (Stefes, Allemagne, ci-après désigné par Mero, principal constituant : ester méthylique d'huile de colza).

Pour leur mise en œuvre, les formulations qui se présentent sous la forme
25 commerciale usuelle sont le cas échéant diluées de la manière habituelle, par exemple avec de l'eau dans le cas des poudres mouillables, des concentrés émulsifiables, des dispersions et des granulés dispersibles dans l'eau. En règle générale, les préparations pour poudrage, les granulés à incorporer dans le sol ou à épandre, de même que les solutions pour pulvérisations, ne sont plus dilués avec
30 d'autres substances inertes.

Les principes actifs peuvent être déposés sur les plantes, des parties de plantes, des graines de plantes, ou bien sur la surface cultivée (terres agricoles), de

préférence sur les plantes et parties de plantes en vert et en plus, le cas échéant, sur le sol cultivé. Un mode d'application possible consiste à déposer les principes actifs ensemble sous la forme de mélanges en cuve, en mélangeant les formulations des principes actifs individuels préparées à une concentration optimale avec de l'eau dans
5 la cuve et en appliquant la bouillie de pulvérisation ainsi obtenue.

Une formulation herbicide de combinaisons herbicides de l'invention contenant à la fois les composants A et B a l'avantage d'une mise en œuvre plus facile car les quantités des composants sont déjà ajustées selon le rapport correct l'un par rapport à l'autre. En outre, les adjuvants ajoutés à la formulation peuvent être
10 adaptés de manière optimale les uns en fonction des autres.

A. Exemples de formulations génériques

a) On obtient un produit de poudrage en mélangeant 10 parties en poids d'un principe actif/mélange de principes actifs et 90 parties en poids de talc en tant que
15 matière inerte et en broyant le tout dans un broyeur à marteaux.

b) On obtient une poudre mouillable facilement dispersible dans l'eau en mélangeant 25 parties en poids d'un principe actif/mélange de principes actifs, 64 parties en poids de quartz contenant du kaolin en tant que matière inerte, 10 parties en poids de lignosulfonate de potassium et 1 partie en poids d'oléoylméthyltaurate de
20 sodium en tant qu'agent mouillant et dispersant et en broyant le tout dans un broyeur de type Carr.

c) On obtient un concentré pour dispersion facilement dispersible dans l'eau en mélangeant 20 parties en poids d'un principe actif/mélange de principes actifs avec 6 parties en poids d'éther polyglycolique d'alkylphénol (7Triton[®] X 207), 3
25 parties en poids d'éther polyglycolique d'isotridécanol (8 EO) et 71 parties en poids d'huile minérale paraffinique (plage d'ébullition d'environ 255 à 277°C, par exemple) et en broyant le tout dans un broyeur à friction de billes à une finesse inférieure à 5 microns.

d) On obtient un concentré émulsionnable en mélangeant 15 parties en poids
30 d'un principe actif/mélange de principes actifs, 75 parties en poids de cyclohexanone en tant que solvant et 10 parties en poids de nonylphénol oxyéthylé en tant qu'émulsifiant.

e) On obtient des granulés dispersibles dans l'eau en mélangeant

- 75 parties en poids d'un principe actif/mélange de principes actifs,
- 10 parties en poids de lignosulfonate de calcium,
- 5 parties en poids de laurylsulfate de sodium,
- 5 3 parties en poids d'alcool polyvinylique et
- 7 parties en poids de kaolin,

en broyant le tout dans un broyeur de type Carr et en granulant la poudre dans un lit fluidisé en pulvérisant de l'eau comme liquide de granulation.

f) On obtient également des granulés dispersibles dans l'eau en mélangeant

- 10 25 parties en poids d'un principe actif/mélange de principes actifs,
- 5 parties en poids de 2,2'-dinaphtylméthane-6,6'-disulfonate de sodium,
- 2 parties en poids d'oléoylméthyltaurate de sodium,
- 1 partie en poids d'alcool polyvinylique,
- 17 parties en poids de carbonate de calcium et
- 15 50 parties en poids d'eau,

en homogénéisant et prébroyant le tout dans un broyeur colloïdal puis en effectuant un broyage final dans un broyeur à billes, suivi de l'atomisation de la suspension ainsi obtenue au moyen d'une buse monoproduit dans une tour de pulvérisation et d'un séchage.

20

B. Exemples biologiques

Action herbicide

Les graines ou des fragments de rhizomes de plantes nuisibles typiquement présentes dans le sol ont été utilisés dans des conditions de plein champ naturelles.

25 Le traitement avec les combinaisons herbicides de l'invention ou avec les composants A et B appliqués isolément a été effectué après la levée des plantes nuisibles et cultivées, généralement au stade de 2 à 4 feuilles. Les principes actifs ou les combinaisons de principes actifs sous la forme de formulations de type WG, WP ou EC ont été appliqués après la levée. Au bout de 2 à 8 semaines, une évaluation

30 visuelle a été effectuée par comparaison avec un groupe témoin non traité et elle a montré que les combinaisons herbicides de l'invention présentent une activité herbicide synergique contre des plantes nuisibles mono- et dicotylédones ayant un

fort impact économique. En l'occurrence, les combinaisons herbicides de l'invention présentent la plupart du temps une activité herbicide plus élevée, parfois nettement plus élevée que la somme des activités des herbicides individuels. De plus, les activités herbicides des combinaisons herbicides de l'invention sont supérieures aux valeurs attendues d'après Colby. En revanche, les plantes cultivées n'ont pas été endommagées par le traitement, ou seulement de manière négligeable.

Lorsque les valeurs d'activité observées pour les mélanges dépassent d'emblée la somme formelle des valeurs obtenues dans les essais d'application individuelle, elles dépassent également la valeur de Colby attendue, donnée par la formule suivante (voir S.R. Colby dans *Weeds* 15 (1967), p. 20 à 22):

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

avec :

A, B = activité respective du composant A ou B en pourcentage pour une dose de a ou b grammes de s.a./ha.

E = valeur attendue en % pour une dose de a+b grammes de s.a./ha.

PAPRH *Papaver rhoeas*

Activité post-levée

Herbicide	Dose	Activité herbicide contre PAPRH	Valeur attendue
diflufénican	9	10%	
pyroxsulame	1	0%	
diflufénican + pyroxsulame	9 + 1	30%	10%

Activité post-levée

Herbicide	Dose	Activité herbicide contre PAPRH	Valeur attendue
diflufénican	9	10%	
pénoxsulame	1	0%	
diflufénican + pénoxsulame	9 + 3	20%	10%

REVENDICATIONS

1. Combinaisons herbicides, contenant
A) du diflufénican (composant A), et
B) du pénoxsulame ou du pyroxsulame (composant B).
- 5 2. Combinaisons herbicides selon la revendication 1, contenant comme principes actifs herbicides uniques du diflufénican et du pénoxsulame.
3. Combinaisons herbicides selon la revendication 1, contenant comme principes actifs herbicides uniques du diflufénican et du pyroxsulame.
- 10 4. Combinaisons herbicides selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquelles le ratio en poids du composant A sur le composant B se situe dans la plage de 2:1 à 100:1.
- 15 5. Combinaisons herbicides selon la revendication 4, dans lesquelles le ratio en poids du composant A sur le composant B se situe dans la plage de 2:1 à 20:1.
- 20 6. Combinaisons herbicides selon l'une des revendications 1 à 5, contenant en plus des additifs et/ou des auxiliaires de formulation usuels dans le domaine phytosanitaire.
- 25 7. Combinaisons herbicides selon l'une des revendications 1 à 6, contenant en plus un ou plusieurs autres composants du groupe des principes actifs agrochimiques, comprenant des insecticides, des fongicides et des agents phytoprotecteurs.
- 30 8. Combinaisons herbicides selon la revendication 7, contenant un agent phytoprotecteur.
9. Procédé de lutte contre la croissance de plantes indésirables, dans lequel les composants A et B des combinaisons herbicides telles que définies dans l'une des

revendications 1 à 8 sont appliqués ensemble ou séparément sur les plantes, des parties de plantes, les graines des plantes, ou sur la surface sur laquelle les plantes croissent.

5 10. Procédé selon la revendication 9 pour lutter sélectivement contre des plantes nuisibles dans les cultures.

11. Procédé selon la revendication 10 pour lutter contre des plantes nuisibles dans des cultures de plantes monocotylédones.

10

12. Procédé selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans lequel les plantes cultivées sont génétiquement modifiées ou obtenues par sélection de mutations.

15 13. Utilisation des combinaisons herbicides telles que définies dans l'une des revendications 1 à 8 pour lutter contre des plantes nuisibles.