

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 552 974

②1 N° d'enregistrement national :

84 14933

⑤1 Int Cl⁴ : A 01 N 25/26 // (A 01 N 25/26, 47:10).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 septembre 1984.

③0 Priorité : US, 3 octobre 1983, n° 538,614.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 15 du 12 avril 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : STAUFFER CHEMICAL COMPANY. —
US.

⑦2 Inventeur(s) : Alice Ulhee Hahn et Candice Wei-Hsing
Huang.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marc-Roger Hirsch.

⑤4 Granules herbicides à base de thiolcarbamate.

⑤7 Nouvelle composition herbicide à base de thiolcarbamate
et ne dégageant qu'une faible odeur, constituée de granules
poreux imprégnés d'un herbicide à base de thiolcarbamate et
revêtus d'un matériau de revêtement consistant en glycérides
vulcanisés d'un ou de plusieurs acides aliphatiques insaturés
en C₁₀ à C₂₄ et un anti-oxydant ou de leurs copolymères de
mono- et de polycyclopentadiène et d'un anti-oxydant.

La composition permet d'obtenir une durée de stockage
prolongée de l'herbicide tout en réduisant de façon efficace
l'odeur de la composition.

FR 2 552 974 - A1

D

L'invention concerne des granulés poreux imprégnés d'un herbicide à base de thiolcarbamate et revêtus d'une matière qui réduit l'odeur du produit herbicide. En particulier, l'invention concerne les granulés herbicides revêtus dont l'efficacité de l'herbicide se maintient sur des périodes de temps prolongées.

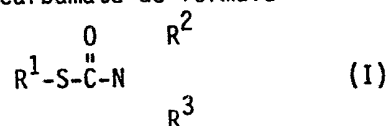
Les herbicides chimiques sont largement utilisés pour protéger les cultures des mauvaises herbes et autres végétations qui inhibent la croissance des plantes. La forme sous laquelle ces produits chimiques sont appliqués sur le terrain varie largement en fonction de la nature physique et chimique du composé actif, du type de la culture à protéger, des herbes à contrôler et du mode d'action par lequel on obtient l'effet herbicide. Par conséquent, les formulations herbicides vont depuis des systèmes liquides tels que solutions, émulsions et suspensions jusqu'à des systèmes solides tels que poussières, poudres et granulés.

Dans de nombreux cas, les granulés procurent des avantages par rapport aux autres types de formulations. Les granulés sont des particules solides inertes poreuses ayant typiquement un diamètre d'environ 1 à 2 mm et imprégnées de matières actives du point de vue herbicide. A la différence de la plupart des formulations liquides, les granulés ne requièrent pas de dilution préalablement à leur application sur le terrain, et à cause de leur masse, on peut les distribuer de façon efficace par avion, ce qui permet une application sur une vaste zone en une courte période de temps. Les granulés conviennent particulièrement pour une application sur les terrains inondés, leur masse les amenant alors à s'enfoncer facilement à travers l'eau jusqu'au sol où l'effet herbicide est le plus nécessaire. Les granulés augmentent également les modes d'application des herbicides liquides car ils permettent leur stockage, leur transport et leur application comme on le ferait pour n'importe quelle matière solide. Les granulés sont particulièrement utiles dans les formulations à base de thiolcarbamate.

A cause de volatilité des herbicides à base de thiolcarbamate, il existe un problème d'odeur dans le stockage et l'application de certains granulés à base de thiolcarbamate puisque le liquide dans les pores des granulés a une concentration très élevée en thiolcarbamate et est en
 5 contact direct avec l'atmosphère. Le revêtement des granulés herbicides par une huile végétale réduit l'odeur mais réduit également l'efficacité de l'herbicide après stockage et transport. L'addition d'un anti-oxydant augmente la stabilité au stockage des granulés herbicides revêtus.

Diverses techniques ont été employées pour réduire la volatilité
 10 des herbicides chimiques telles que celles décrites dans le brevet néerlandais n° 68 14 540 dans lequel on revêt d'amidon ou d'alcool polyvinylique un granulé imprégné d'herbicide pour réduire la volatilité de la composition.

La présente invention concerne une nouvelle composition herbicide
 15 à base de thiolcarbamate, dégageant une odeur faible qui est formée d'un granulé poreux imprimé d'une quantité efficace du point de vue herbicide d'un herbicide à base de thiolcarbamate de formule



20

dans laquelle:

R^1 est choisi dans le groupe constitué par alkyl en C_1 - C_6 , alkényl en C_2 - C_6 , phényl et benzyl, tous éventuellement substitués par un ou plusieurs membres choisis parmi le chlore et les alkyls en
 25 C_1 - C_3 ; et

R^2 et R^3 soit forment indépendamment un alkyl en C_1 à C_6 ou un cyclo alkyl en C_5 à C_7 soit forment ensemble un alkylène en C_5 à C_7 ; et revêtu d'un anti-oxydant contenant:

(a) un glycéride vulcanisé de un ou plusieurs acides aliphatiques en
 30 C_{10} à C_{24} , ou

(b) un copolymère vulcanisé de mono- ou de polycyclopentadiène d'un glycéride de un ou de plusieurs acides aliphatiques insaturés en C_{10} à C_{24} et d'un anti-oxydant,

le revêtement constituant environ 1% à environ 30% en poids de la
 35 composition, l'anti-oxydant qui forme d'environ 0,1% à environ 0,8% en poids de la composition étant compris.

Les thiolcarbamates que l'on préfère sont ceux dans lesquels:

R^1 représente un alkyl en C_1-C_6 ; et

R^2 et R^3 forment indépendamment soit un alkyl en C_1 à C_6 ou un cycloalkyl, soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 .

5 Les thiolcarbamates que l'on préfère particulièrement sont ceux dans lesquels:

R^1 représente un alkyl en C_2-C_4 ; et

R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en C_2-C_4 ou un cycloalkyl en C_5 à C_7 , soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 .

10 Les termes "alkyl" et "alkényl" sont utilisés ici pour désigner à la fois des groupes à chaîne droite et à chaîne ramifiée. Des groupes alkyls comprennent par exemple méthyl, éthyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, butyl secondaire, isobutyl, etc. Les groupes alkényls comprennent par exemple vinyl, allyl, 2-butényl, isobutényl, etc. Le terme "alkylène"

15 est utilisé ici pour désigner des multiples du groupe $-CH_2-$ éventuellement substitué par des groupes alkyls. Des exemples comprennent:

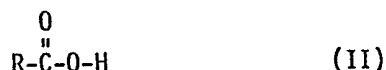
$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (pentaméthylène),

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (hexaméthylène);

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (heptaméthylène),

20 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (2-méthylhexaméthylène), etc.

Le terme "acide aliphatique" est utilisé ici pour désigner des composés de formule:



25 dans laquelle:

R est un groupe hydrocarboné insaturé.

Les groupes insaturés comprennent ceux comportant jusqu'à trois multiples liaisons qui sont des liaisons doubles ou des liaisons triples. Ce sont par exemple les acides palmitique, stéarique, linoléique, linoléique,
30 que, oléique, licanique, éléostéarique, et tartrique. Tous les intervalles d'atome de carbone sont indiqués bornes inférieure et supérieure comprises.

L'invention réside également dans une méthode de contrôle d'une végétation indésirable qui consiste à appliquer au lieu où le contrôle
35 est souhaité une quantité efficace du point de vue herbicide de la composition ci-dessus.

Le terme "herbicide" est utilisé ici pour désigner un composé ou une composition qui contrôle ou modifie la croissance des plantes. Le terme "quantité efficace du point de vue herbicide" est utilisé pour

indiquer la quantité de ce composé ou de cette composition qui est capable de produire un effet de contrôle ou de modification. Les effets de contrôle ou de modification comprennent toutes les déviations du développement naturel telles que destruction, retard à la croissance, 5 défoliation, dessiccation, régulation, rabougrissement, tillage, stimulation, brûlage des feuilles, nanisme et analogue. Le terme "plantes" est utilisé pour indiquer des graines en cours de germination, des pousses émergentes et une végétation établie y compris les racines et les portions aériennes.

10 La matière granulée à utiliser dans la présente invention peut être n'importe quelle substance solide poreuse qui est insoluble soit dans l'eau, soit dans l'un quelconque des matériaux liquides appliqués aux granules. Ceci comprend les granules formés par extrusion, agglomération ou pastillage aussi bien que les matières existantes à l'état 15 naturel. Ces dernières peuvent être utiles sous leur forme naturelle où elles peuvent être soumises à une modification chimique avant usage telle que séchage, broyage et tamisage pour obtenir les caractéristiques de dimension et d'humidité souhaitées. En général, les dimensions des granulés s'étendent de moins de 1 mm à plus d'1 cm de diamètre ou de 20 longueur. Une dimension typique de granulé est d'environ 1 à 2 mm de diamètre. Des exemples de ces véhicules sont: vermiculite, granulés d'argile frittée, kaolin, argile d'attapulгите, argile de bentonite, talc, pyrophyllite, diatomite et carbone en grains. Un véhicule couramment disponible dans le commerce est le kaolin, matière existant à 25 l'état naturel, constituée de granulés de claysericite calciné, ayant communément une dimension de granule de -16/+40 mailles (U.S.mesh), présentant une analyse chimique typique telle que la suivante:

	Pourcentage
30 . silice (SiO_2)	45-48
. oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ...	42-45
. oxyde de fer (Fe_2O_3)	2,0-2,3
. oxyde de titane (TiO_2)	3

	pour éгалer 100,00

35 Des thiolcarbammates utiles pour la présente invention sont par exemple:

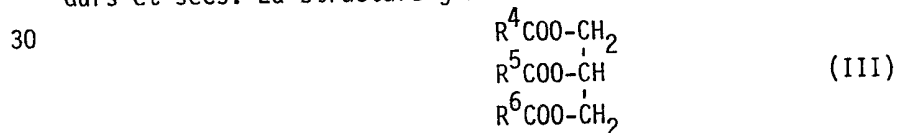
S-éthyl-N-cyclohexyl-N-éthyl-thiolcarbamate (cycloate)

S-éthyl-hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate (molinate)

S-2,3-dichloroallyl-diisopropylthiolcarbamate (di-allate)
 S-2,3,3-trichloroallyl-diisopropylthiolcarbamate (tri-allate)
 S-éthyl-di-n-propylthiolcarbamate (EPTC)
 S-4-chlorobenzyl-diethylthiolcarbamate (benthiocarb)
 5 S-éthyl-diisobutylthiolcarbamate (butylate)
 S-benzyl-di-sec-butylthiolcarbamate
 S-propyl-dipropylthiolcarbamate (vernolate)
 S-propyl-butyléthylthiolcarbamate (pebulate)
 S-isopropyl-hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate.

10 La quantité de thiolcarbamate présente dans les granules des pores n'est pas critique pour l'invention et elle peut varier sur un large intervalle, celui-ci se déterminant surtout par le degré, le type de contrôle que l'on recherche et la puissance herbicide du thiolcarbamate particulier utilisé dans les limites du volume des pores disponible dans
 15 le granule. En général, l'herbicide constitue d'environ 1% à environ 20% en poids de la composition totale, de préférence d'environ 5% à environ 15%.

Les matériaux de revêtement à utiliser dans la présente invention sont les glycérides d'un ou de plusieurs acides gras insaturés. Bien que
 20 la présence de groupes insaturés soit essentielle pour la vulcanisation des glycérides, des groupes saturés peuvent également être présents sans diminuer sérieusement l'utilité des glycérides. En fait, les glycérides disponibles sont généralement des mélanges de divers groupes acides, différent d'une molécule à l'autre, comprenant à la fois des groupes
 25 saturés et des groupes insaturés. Ces matières sont des produits animaux et végétaux communément connus sous le nom d'huiles siccatives puisqu'elles peuvent être vulcanisées par utilisation de la chaleur, le contact de l'air ou de certains sels métalliques pour former des films résineux durs et secs. La structure générale de ces huiles est la suivante:



dans laquelle:

les portions acides peuvent être identiques ou différentes et
 35 comprennent celles dérivées des acides aliphatiques insaturés décrits ci-dessus.

Ainsi, R^4 , R^5 et R^6 sont définis pour comprendre R de la formule II ci-dessus aussi bien que des analogues insaturés. Ces huiles sont par

exemple huile de ricin, huile de lin, huile de menhaden, huile d'oiticica, huile de cartame, huile de sardine, huile de soja, huile de tournesol, huile de tung, huile de maïs, huile de graine de coton, huile de perilla, huile de pavot, huile de colza, huile de noix. Les acides
 5 qui forment la portion acide de ces huiles comprennent des acides saturés tels les acides myristique, palmitique, stéarique, arachidique, benhenique et lignocérique et des acides insaturés tels que les acides pyristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, ricinoléique, linoléique, linolénique, licanique, et éléostéarique. Les huiles dont on envisage l'utilisation dans la présente invention sont celles comportant des
 10 groupes acides (RCOO-) contenant de 10 à 24, de préférence de 15 à 20 atomes de carbone chacune. L'huile que l'on préfère le plus particulièrement est l'huile de lin, dont la composition se situe dans les intervalles suivants (pourcentage en poids):

15 - acides insaturés:

. linoléique	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	35-65
. oléique	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	12-34
. linooléique	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	7-27

- acides saturés:

20 . palmitique	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	4-7
. stéarique	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	2-5
. arachidique	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	0,3-0,9
. lignocérique	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	trace-0,4

Comme matériaux de revêtement, les huiles peuvent être appliquées
 25 sous leur forme naturelle ou sous la forme de copolymère de mono- ou de polycyclopentadiènes, de préférence de dicyclopentadiène. La teneur en cyclopentadiène peut aller jusqu'à 70% en poids, de préférence être inférieure à 25% en poids et elle sert à favoriser un séchage rapide et à augmenter la résistance à l'eau du revêtement.

30 La vulcanisation ou le "séchage" des huiles en terminologie commune, s'obtient soit par exposition prolongée à l'air, par application de la chaleur, soit par utilisation de catalyseurs de séchage. Les catalyseurs de séchage sont ceux que l'on préfère puisque les herbicides à base de thiolcarbamate volatile tendent à s'évaporer lorsque l'on
 35 applique la chaleur et une longue période de temps est nécessaire pour le séchage à l'air. Les catalyseurs de séchage utiles comprennent les sels métalliques des acides naphthéniques ou d'autres acides aliphatiques, par exemple les sels de cobalt, plomb, manganèse, césium, cuivre,

chrome, fer, étain, vanadium et zirconium des acides linoléique, résinique ou naphtélique. Les sels de cobalt, plomb et manganèse sont ceux que l'on préfère, notamment le naphtélate de cobalt. La quantité utilisée par rapport à la quantité d'huile significative n'est pas critique et elle peut varier sur une large gamme en fonction de l'épaisseur du revêtement qui en résulte et du temps de séchage. Une quantité catalytique est suffisante, c'est-à-dire toute quantité qui augmente la vitesse de vulcanisation. En général, la quantité de catalyseur sera comprise entre environ 0,01 et environ 20%, de préférence environ 0,01 et environ 5% en poids de catalyseur par rapport aux matériaux de revêtement. Les catalyseurs peuvent être utilisés seul ou en combinaison.

Le séchage peut encore être amélioré à l'aide d'une huile qui a été traitée à la chaleur avant d'être appliquée sur les granulés. L'ébullition de l'huile ou le soufflage d'air chaud à travers l'huile sont deux méthodes communes de prétraitement. Il en résulte dans chaque cas une huile plus visqueuse séchant plus rapidement.

L'anti-oxydant peut être ajouté à la composition de granulés soit par mélange de celui-ci avec l'herbicide avant l'imprégnation du granule, soit par mélange de celui-ci avec l'huile avant revêtement du granule imprégné. Bien que n'importe quel anti-oxydant chimiquement compatible avec le thiolcarbamate et l'huile de revêtement puissent être utilisés, l'anti-oxydant que l'on préfère est l'hydroxy annisol butylé (BHA), l'hydroxytoluène butylé (BHT) ou des mélanges de ceux-ci. L'anti-oxydant que l'on préfère est le Ténnox-4, mélange de BHA et de BHT, dans l'huile de maïs.

La quantité d'anti-oxydant doit être d'environ 0,1% à environ 0,8% en poids de la composition entière, de préférence d'environ 0,1% à environ 0,4% et notamment d'environ 0,2%.

L'épaisseur du revêtement n'est pas critique pour la mise en oeuvre de l'invention et elle peut varier sur une gamme étendue en fonction du degré de contrôle que l'on recherche dans la libération du thiolcarbamate. Le degré souhaité de contrôle dépend de la quantité de thiolcarbamate résidant dans les pores des granules, de la puissance du thiolcarbamate et des cultures et mauvaises herbes particulières auxquelles on doit appliquer les granulés. Généralement, cependant, le revêtement constituera d'environ 1% à environ 30% en poids de la composition entière, de préférence d'environ 5% à environ 10% et notamment d'environ 7%.

Dans la préparation de la composition, le thiolcarbamate est tout d'abord ajouté aux granules, suivi de l'anti-oxydant contenant le revêtement de glycéride. Une fois qu'il est appliqué, on laisse le revêtement durcir. L'application de chaque composant est effectuée par une technique classique. La technique qui convient le mieux est la pulvérisation par laquelle un fin brouillard du composant liquide est appliqué directement aux granules qui est suffisamment agité pour procurer une exposition maximum et uniforme. Lorsque l'on utilise un catalyseur de séchage, il est combiné avec le mélange glycéride/anti-oxydant dans un mélange liquide homogène qui est appliqué dans une pulvérisation unique.

La température à laquelle les composants liquides sont appliqués aux granulés n'est pas critique. Il est cependant extrêmement commode d'appliquer les composants approximativement à la température ambiante, c'est-à-dire environ 15°C à environ 30°C, pour minimiser la perte de composants volatiles dans l'atmosphère.

L'anti-oxydant est un composant critique de cette composition de granulés herbicides parce que l'on a observé qu'en l'absence d'anti-oxydant, l'herbicide à base de thiolcarbamate tend à se dégrader sur une certaine période de temps lorsqu'il est au contact avec le revêtement à base d'huile. Ceci a comme résultats une réduction de l'efficacité de la composition de granulés herbicides.

L'activité herbicide des compositions de granulés herbicides est essentiellement identique à celle des granulés imprégnés d'herbicides utilisés normalement dans le commerce.

Les exemples suivants sont donnés pour mieux illustrer l'utilité de la présente invention. Ils sont donnés à des fins illustratives seulement et n'entendent pas limiter la portée de l'invention en aucune façon. Ces limitations sont exposées dans les revendications jointes.

30 EXEMPLE 1

A. Equipement

En vue de créer une émission représentative de composants odorants des échantillons de divers Ordram 10G (formulation propre à Stauffer Chemical Company contenant 10% en poids de molinate comme ingrédient actif) et 10LG (formulation propre à Stauffer Chemical Company contenant 10% en poids de molinate comme ingrédient actif) plus des formulations à

0,20 d'anti-oxydant, il est nécessaire de s'approcher des conditions que l'on rencontre pendant les activités typiques d'un client telles que l'ouverture des sacs et l'épandage de la formulation par avion. Dans ces circonstances, les composants volatiles des formulations ne PARviennent pas à l'équilibre avec leur vapeur dans l'air environnant parce que l'air environnant est rapidement évacué et remplacé par de l'air frais. Il est donc nécessaire au laboratoire d'examiner la concentration des vapeurs dégagées dans un courant d'air se déplaçant ou à travers un échantillon de matière formulée, mais non dans un air statique qui se sature de vapeurs.

La procédure d'échantillonnage utilisée dans les études de laboratoire consiste à placer un poids connu constant d'une formulation donnée à tester sur un verre fritté grossier ("C") au fond d'une colonne chromatographique. La portion de la colonne au-dessus du verre fritté est de 40 cm de long et de 2,5 cm de diamètre. Un bouchon peu serré de laine de verre est placé près du sommet du cylindre, le sommet est fermé avec un bouchon de néoprène contenant un tube de verre de 7 mm courbé à angle droit. Un courant d'air qui est contrôlé à 9 l/mn est dirigé vers le haut à travers la colonne chromatographique. La laine de verre près du sommet de la colonne élimine les poussières de particules du courant d'air et le tube de verre augmente la vitesse du courant effluent pour faciliter l'acquisition d'un échantillon à partir de celui-ci. L'unité complète est indiquée dans ce rapport sous le nom d'aérateur. Les échantillons d'effluent de l'aérateur sont prélevés à 10 secondes et 45 secondes après le commencement de l'écoulement de l'air. Les échantillons de 10 secondes mettent l'accent sur les composants les plus volatiles et les échantillons de 45 secondes mettent l'accent sur les composants moins volatiles de la formulation. Ces composants volatiles sont le diéthylsulfure (DEDS) et le diéthylthiolcarbonate (DEDTTC).

30 B. Analyse par évaluation par les sens

L'intensité de l'odeur dans l'effluent de l'aérateur est évaluée par une équipe entraînée à percevoir les odeurs constituée d'environ 20 membres. Les échantillons de l'effluent de l'aérateur sont dilués avec de l'air pur d'un facteur d'environ 1.000 avant présentation aux 35 membres de l'équipe.

Les échantillons de l'effluent de l'aérateur destinés à une évaluation par les sens sont prélevés dans des seringues en verre propre, exemptes d'odeur, de 200 millilitres (ml). Les plongeurs sont enlevés du fût qui est alors placé sur le tube de 7 mm provenant de l'aérateur pour être rincé par le courant effluent. Après un intervalle convenable, le fût est enlevé et le plongeur est remplacé. Les seringues sont alors placées dans un olfactomètre dynamique construit spécialement qui dilue les échantillons pour leur présentation aux membres de l'équipe. L'olfactomètre accepte jusqu'à quatre seringues à la fois dans un porte-seringues à vitesse constante à quatre fentes qui chasse l'échantillon de 200 ml en environ 4,6 heures. L'effluent provenant de chaque seringue passe à travers un court capillaire en Téflon® vers un mélangeur en verre et un évent de reniflage. L'air purifié est mesuré dans l'évent de reniflage à travers un orifice standard à un débit d'environ 0,9 l/mn. Pour la commodité de l'interprétation des résultats, les unités sensorielles des évaluations de l'équipe entraînée à percevoir les odeurs sont transformées en unités de concentration en DEDS. Pour y arriver, une courbe de calibrage est préparée en faisant évaluer, par l'équipe habituée à percevoir les odeurs, des échantillons de DEDS pur suivant un intervalle de concentration appropriée. Les résultats indiqués en concentration équivalente en DEDS sont indiqués sur le tableau I.

En outre, l'effluent de l'aération est analysé par chromatographie en phase gazeuse pour plusieurs des composés les plus odorants, y compris le DEDS et le DEDTC. Les résultats sont présentés sur le tableau II.

TABLEAU I

Echantillon		10 G	10 LG
	1 unités de DEDS (10 sec)	144 ¹ (100-211) ²	
30	2 unités de DEDS (10 sec)		133 (94-181) ²
	3 unités de DEDS (45 sec)	190 ¹ (130-270) ²	
	4 unités de DEDS (45 sec)		50 ¹ (33-80) ²
1	réponse de l'équipe habituée à percevoir les odeurs exprimée en tant que concentration de DEDS dans l'air.		
35	² incertitude estimée des résultats (intervalle de confiance 80%).		

TABLEAU II

	Echantillon		10 G	10 LG
	1	DEDS, mg/m ³ , 10 sec	140	118
	2	DEDS, mg/m ³ , 10 sec	80	43
5				
	3	DEDS, mg/m ³ , 45 sec	71	61
	4	DEDS, mg/m ³ , 45 sec	49	23
	5	DEDTC, mg/m ³ , 10 sec	17	14
10	6	DEDTC, mg/m ³ , 10 sec	80	43
	7	DEDTC, mg/m ³ , 45 sec	12	10
	8	DEDTC, mg/m ³ , 45 sec	7	6

EXEMPLE 215 Analyse chimique - Etude sur le terrain

Pendant les tests sur le terrain de la formulation expérimentale, des analyses des mêmes composants sont conduites dans l'air proche du point où les sacs de matière formulée sont ouverts en prenant au hasard des échantillons de l'air au-dessus de la trémie et en l'analysant par chromatographie en phase gazeuse pour plusieurs des composants les plus odoriférants y compris DEDS et DEDTC. Les résultats sont présentés sur le tableau III.

TABLEAU III

	Echantillon		10 G	10 LG
25	1	DEDS, µg/m ³	100	20
	2	DEDS, µg/m ³	1200	1400
	3	DEDS, µg/m ³	440	60
	4	DEDTC, µg/m ³	330	390
30	5	DEDTC, µg/m ³	130	36

EXEMPLE 3

Des échantillons en sac (50 livres) d'Ordram 10G et 10LG (contenant 0,2% de BHA et BHT) sont préparés pour des tests de vieillissement (stockage prolongé) et échantillonnés à divers moments pour en tester la stabilité. La quantité d'ingrédient actif dans les échantillons est déterminée par analyse par chromatographie en phase gazeuse. Les échantillons de 10LG sont indiqués sur le tableau IV et les échantillons de 10G sur le tableau V. Les résultats sont des moyennes de plusieurs

échantillons répétitifs provenant de différents sacs du même lot de production.

TABLEAU IV

	<u>Echantillon</u>	<u>Temps écoulé (mois)</u>	<u>Poids % de i.a.</u>
5	1	0	10,6
	2	4,5	10,3
	3	6,0	10,4
	4	8,5	10,4
	5	10,5	10,1

10 i.a. = ingrédient actif.

TABLEAU V

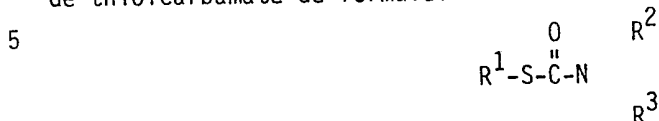
	<u>Echantillon</u>	<u>Temps écoulé (mois)</u>	<u>Poids % de i.a.</u>
	1	0	10,0
	2	12	7,6

15 i.a. = ingrédient actif.

Les compositions herbicides selon la présente invention sont utiles pour le contrôle d'une végétation indésirable par application en pré-émergence ou en post-émergence au lieu où l'on souhaite le contrôle, y compris incorporation dans le sol avant ou après la plantation des cultures, application en surface du sol, application aux champs inondés et application aux champs par des systèmes d'irrigation dans lesquels les compositions sont ajoutées à l'eau d'irrigation avant que l'eau ne soit distribuée aux champs. La dernière technique est applicable dans toutes les zones géographiques quelque soit les chutes de pluie puisqu'elle permet une supplémentation des chutes de pluie naturelle à des moments critiques de la croissance des plantes. Dans une application typique, la concentration en herbicide actif dans l'eau d'irrigation va d'environ 10 à environ 150 parties par million en poids. L'eau d'irrigation peut alors être appliquée par utilisation de systèmes de pulvérisation, de sillons de surface ou inondation. Cette application est réalisée la plus effective avant la germination des mauvaises herbes, soit tôt au printemps avant la germination ou dans les deux jours après la mise en culture du champ. Les compositions selon la présente invention sont particulièrement utiles lorsqu'elles sont appliquées au lieu agricole où le milieu environnant est l'eau elle-même, un matériau contenant de l'eau tel que le sol ou des surfaces exposées à l'air dans des zones de pluie fréquente. L'utilisation préférée de ces compositions réside dans le contrôle des mauvaises herbes des rizières paddies inondées.

REVENDEICATIONS

1.- Composition herbicide comprenant un granulé poreux imprégné d'une quantité efficace du point de vue herbicide d'un herbicide à base de thiolcarbamate de formule:



dans laquelle:

10 R^1 est choisi dans le groupe constitué par alkyl en C_1 - C_6 , alkényl en C_2 - C_6 , phényl et benzyl, tous éventuellement substitués par un ou plusieurs membres choisis parmi chlore et alkyl en C_1 - C_3 ; et R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en C_1 à C_6 ou un cycloalkyl en C_5 à C_7 , soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 ;

et revêtu avec une matière de revêtement choisie parmi:

- 15 (a) un glycéride vulcanisé d'un ou de plusieurs acides aliphatiques insaturés en C_{10} à C_{24} , et un anti-oxydant ou
(b) des copolymères vulcanisés de mono- ou de polycyclopentadiène d'un glycéride d'un ou de plusieurs acides aliphatiques insaturés en C_{10} à C_{24} et un anti-oxydant,

20 le revêtement comprenant d'environ 1% à environ 30% en poids de la composition et l'anti-oxydant constituant environ 0,1% à environ 0,8% en poids de la composition.

2. - Composition selon la revendication 1, dans laquelle R^1 représente un alkyl en C_1 à C_6 et R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en C_1 à C_6 ou un cycloalkyl en C_5 à C_7 , soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 .

3. - Composition selon la revendication 1, dans laquelle R^1 représente un alkyl en C_2 à C_4 et R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en C_2 à C_4 ou un cycloalkyl en C_5 à C_7 , soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 .

4. - Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'herbicide à base de thiolcarbamate est le S-éthyl-hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate.

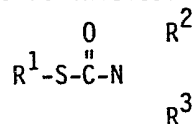
5. - Composition selon les revendications 1, 2, 3 ou 4, dans laquelle le matériau de revêtement consiste en huile de lin vulcanisée et un mélange anti-oxydant ou en un copolymère vulcanisé dicyclopentadiène/huile de lin et un mélange anti-oxydant.

6.- Composition suivant l'une des revendications 1, 2, 3 ou 4, dans laquelle le matériau de revêtement consiste en huile de lin vulcanisée et un mélange anti-oxydant ou d'un copolymère durci dicyclopentadiène/huile de lin et un mélange anti-oxydant.

5 7.- Composition suivant les revendications 1, 2, 3 ou 4, dans laquelle l'herbicide à base de thiolcarbamate constitue d'environ 1% à environ 20% en poids de la composition.

8.- Composition selon les revendications 1, 2, 3 ou 4, dans laquelle l'herbicide à base de thiolcarbamate constitue d'environ 5% à
10 environ 15% en poids de la composition.

9.- Méthode de contrôle d'une végétation indésirable qui consiste à appliquer au lieu où l'on souhaite effectuer le contrôle une quantité efficace du point de vue herbicide d'une composition contenant des granules poreux imprégnés d'une quantité efficace du point de vue
15 herbicide d'un herbicide à base de thiolcarbamate de formule:



dans laquelle:

20 R^1 est choisi dans le groupe constitué par alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$, alkényl en $\text{C}_2\text{-C}_6$, phényl et benzyl, tous éventuellement substitués par un ou plusieurs membres choisis parmi chlore et alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_3$; et
 R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en C_1 à C_6 ou un cycloalkyl en C_5 à C_7 , soit ensemble ils forment un alkylène en C_5
25 à C_7 ;

et revêtu avec une matière de revêtement choisie parmi:

(a) un glycéride polymérisé de l'un ou de plusieurs acides aliphatiques insaturés en C_{10} à C_{24} , et un anti-oxydant ou
(b) des copolymères polymérisés de mono- ou de polycyclopentadiène
30 d'un glycéride d'un ou de plusieurs acides aliphatiques insaturés en C_{10} à C_{24} et un anti-oxydant,

le revêtement constituant d'environ 1% à environ 30% en poids de la composition dont l'anti-oxydant constitue d'environ 0,1% à environ 0,8% en poids de la composition.

35 10.- Méthode selon la revendication 9, dans laquelle R^1 représente un alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$ et R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou un cycloalkyl en $\text{C}_5\text{-C}_7$, soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 .

11.- Méthode selon la revendication 9, dans laquelle R^1 représente un alkyl en C_2-C_4 et R^2 et R^3 forment soit indépendamment un alkyl en C_2-C_4 ou un cycloalkyl en C_5-C_7 , soit ensemble un alkylène en C_5 à C_7 .

12.- Méthode selon la revendication 9, dans laquelle thiolcarbamate
5 herbicide est le S-éthyl-hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate.

13.- Méthode selon les revendications 9, 10, 11 ou 12, dans laquelle le matériau de revêtement consiste en huile de lin vulcanisée et un mélange anti-oxydant ou en un copolymère vulcanisé dicyclopentadiène/huile de lin et un mélange anti-oxydant.

10 14.- Méthode selon les revendications 9, 10, 11 ou 12, dans laquelle le thiolcarbamate herbicide constitue d'environ 1% à environ 20% en poids de la composition.

15 15.- Méthode selon les revendications 9, 10, 11 ou 12, dans laquelle le thiolcarbamate herbicide constitue d'environ 5% à environ 15% en poids de la composition.

16.- méthode selon les revendications 9, 10, 11 ou 12, dans laquelle le revêtement constitue d'environ 5% à environ 20% en poids de la composition.

20

25

30

35