

Brevet N° **82602**
 du **9 juillet 1980**
 Titre délivré : **-2 FEV. 1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite MONTEDISON S.p.A., 31 Foro Buonaparte, Milan, Italie (1)

représentée par E.Meyers & E.Freylinger, Ing.cons.en propr.ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires (2)

dépose(nt) ce *neuf juillet mil neuf cent quatre vingt* (3)
 à *15⁰⁰* heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Composition herbicide à base de sel de bipyridilium" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de *Milan* le *15 mai 1980*

3. la description en langue *française* de l'invention en deux exemplaires;

4. — planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le *vingt-deux mai mil neuf cent quatre vingt*

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1. *Piero FURLAN, c/o Rodriguez, 4 Via Egadi, Milan, Italie* (5)

2. *Sergio MACCONE, 44 Via Veglia, Milan, Italie*

3. *Franco PINAMONTI, 2 Via Faravelli, Milan, Italie*

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) *brevet* déposée(s) en (7) *Italie*

le *dix juillet mil neuf cent soixante dix neuf* (8)
sous le No 24226 A/79

au nom de *la déposante* (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à *six* mois. (11)

Le *un des mandataires*

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

9 juillet 1980

à *15⁰⁰* heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

Revendication de la priorité d'une demande
de brevet déposée en Italie le 10 juillet 1979
sous le No 24226 A/79

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Composition herbicide à base de sel de
bipyridilium

La société dite :
MONTEDISON S.p.A.
Foro Buonaparte 31
Milan, Italie

COMPOSITION HERBICIDE A BASE DE SEL DE BIPYRIDILUM.

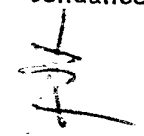
La présente invention a pour objet une composition herbicide à base de sel de bipyridilium contenant un agent susceptible de conférer une mauvaise odeur à la composition elle-même. Plus particulièrement, elle a pour objet une composition à base de sels de bipyridilium et une substance capable de
5 conférer à cette composition une odeur nauséabonde permettant de reconnaître aisément que cette composition ne peut être consommée.

Il est connu que ceux qui souvent manipulent de petites quantités d'herbicides destinés aux jardins potagers, vergers ou plus généralement aux
10 jardins, transfèrent les compositions liquides de leur récipient original dans des bouteilles qui sont quelquefois utilisées pour conserver des boissons rafraîchissantes et peuvent donner lieu à des risques d'empoisonnements.

Afin d'éviter un tel risque, il est courant d'ajouter aux compositions à base de sel de bipyridilium formant un herbicide liquide, une substance conférant à la composition une odeur nauséabonde qui décourage quiconque de la
15 consommer par erreur.

Le choix de la substance conférant une odeur nauséabonde n'est pas aisé comme il aurait pu le sembler. Il est bien sûr évident que de nombreuses substances, par exemple, ne sont pas suffisamment solubles dans l'eau ou dans les solutions aqueuses de sels de bipyridilum, et donc donnent lieu,
20 soit à des précipités que l'on retrouve au fond des compositions liquides, soit à des dépôts à la surface de la composition liquide qui ne sont pas répartis de façon convenable même au cours des opérations de décantation. De plus, cette substance ne doit pas réagir avec les constituants de la composition et doivent, en outre, se conserver aisément et ne pas se détériorer.

25 Selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 075 005, de bons résultats sont susceptibles d'être obtenus lorsque les compositions de sels de bipyridilium sont additionnées d'acide alkyl-carboxyliques tels que acides valérienique ou butyrique, en quantités comprises entre 0,5 et 5%. A des valeurs de pH proches de la neutralité, cependant, l'odeur nauséabonde a
30 tendance à disparaître.



Selon le brevet britannique No. 1 406 881, il est possible d'employer une pyridine basique, c'est-à-dire un mélange d'alkyl-pyridine; cette dernière a, cependant, un inconvénient qui réside dans son coût, attendu que la pyridine basique varie en fonction de son origine et qu'il est nécessaire de surveil-

5 ler étroitement sa composition pour qu'elle satisfasse aux exigences requises.

On a constaté, et cela forme l'objet de la présente invention que, aux compositions herbicides à base de sel de bipyridilium, liquides, on peut ajouter du tert-butylmercaptan ou phénylmercaptan, en quantités comprises entre 0,025% et 0,1% de la composition, à des valeurs de pH comprises entre 3 et 8,

10 et de préférence de l'ordre de 0,075% de l'un desdits mercaptans ou de leur mélange.

Dans de telles conditions, l'odeur doit être encore suffisamment perceptible même après deux années de stockage.

Les avantages de ces additifs sont les suivants:

- 15 — faible coût de l'agent susceptible de conférer l'odeur nauséabonde;
— quantités minima d'agent requises pour obtenir l'effet recherché (jusqu'à 25 fois moins que les quantités d'acides alkylcarboxyliques);
— une longue persistance de l'odeur nauséabonde de la composition durant son stockage;
- 20 — l'agent confère une odeur nauséabonde qui découragerait quiconque voudrait consommer la solution.

L'agent qui confère la mauvaise odeur s'avère être compatible avec les additifs généralement employés tels agents tensio-actifs, diluants utilisés dans la formulation des herbicides à base de bipyridilium

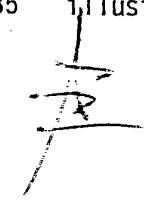
25 Les compositions à base de sel de bipyridilium contiennent en général de 200 à 500 g/l d'herbicide. Dans ces conditions, les compositions peuvent être additionnées des quantités indiquées d'agents conférant une odeur nauséabonde sans donner lieu aux inconvénients précités.

La persistance de cette odeur nauséabonde est la même, que le produit soit

30 maintenu à un pH acide ou à un pH alcalin compris entre 3 et 8. Il est cependant courant que la valeur du pH soit maintenue aux environs de 8,5, car dans un milieu ou environnement alcalin les sels de bipyridilium sont stables.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples donnés à titre

35 illustratif mais non limitatif.



EXEMPLE 1

On introduit dans un homogénéiseur:

- chlorure de 1,1-diméthyl-4,4'-bipyridilium 250g
- eau 700g.

5 Sous agitation, on ajoute alors:

- nonylphénol-polyoxyéthylate 20g
- dérivé quaternaire de cocoamine 30g
- agent anti-moussage à base de silicium 0,5g
- tert-butylmercaptan 0,5g.

10 Le mélange est alors porté à un volume de 1000 ml par addition d'eau.

Après dissolution complète, les compositions sont versées dans une bouteille close et conservées à cette température durant deux ans. A l'ouverture de la bouteille, après cette période de stockage, la solution obtenue est claire et ne présente plus les caractéristiques d'odeur nauséabonde que con-

15 fère le tert-butylmercaptan.

EXEMPLE 2

Dans l'homogénéiseur, on introduit:

- chlorure de 1,1-diméthyl-4,4'-bipyridilium 400g
- 20 • eau 500g.

Ensuite, sous agitation, on ajoute:

- nonylphénol-polyoxyéthylate 32g
- dérivé quaternaire de cocamine 48g
- agent anti-moussage à base de silicium 0,5g
- 25 • phénylmercaptan 1g.

Le mélange est alors porté à 1000 ml par addition d'eau, puis il est agité jusqu'à l'obtention d'une totale homogénéisation.

La composition est subdivisée en deux parties:

- une partie (formée de 500g) est mise dans un flacon telle quelle,
- 30 — une autre partie est diluée dans 300 cm³ d'eau.

Les deux flacons sont alors conservés durant deux ans. Lorsqu'on les ouvre, on constate que les solutions ont conservé leur état limpide et leur odeur nauséabonde.

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples
35 et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDEICATIONS

1.- Solutions ou compositions d'herbicides à base de sels de bipyridilium, caractérisées en ce qu'elles contiennent en tant qu'agent conférant un caractère nauséabond de 0,025 à 0,1% par rapport au poids de la solution ou composition de tert-butylmercaptan et/ou phénylmercaptan.

2.- Solutions ou compositions d'herbicides selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 200 à 500 g/l de sels de bipyridilium.

3.- Solutions ou compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que l'herbicide est l'ion 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridilium employé en une quantité de l'ordre de 200 à 600 g/l.

4.- Solutions ou compositions d'herbicides à base de sels de bipyridilium selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'agent conférant un caractère nauséabond consiste en tert-butylmercaptan employé à raison de 0,025 à 0,1% en poids de la solution ou composition.

5.- Solutions ou compositions d'herbicides à base de sels de bipyridilium selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'agent conférant un caractère nauséabond consiste en phénylmercaptan employé à raison de 0,025 à 0,1% en poids de la solution ou composition.

6.- Solutions ou compositions d'herbicides selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent 0,075% de tert-butylmercaptan et/ou phénylmercaptan en poids de la solution ou composition.

