

Annales

Examen de qualification en vue de
l'inscription sur la liste des personnes
qualifiées en propriété industrielle

Mention brevets d'invention

Session 2015

Secteur chimie/pharmacie

Sujets épreuves écrites

Rapports des examinateurs

AVERTISSEMENT

L'Institut National de la Propriété Industrielle publie pour chaque session d'examen des annales destinées à donner aux candidats une base pour leur formation.

Ces annales regroupent les textes des épreuves écrites de l'examen.

Exceptionnellement pour la session 2015, il n'y a pas de réponse de candidat car celles présentées n'étaient pas suffisamment significatives pour la préparation. Le rapport des examinateurs permet de connaître ce qui était souhaité.

Un exemple de sujet pour l'épreuve orale est également proposé. Les éléments de réponse sont annexés.

Ces annales sont diffusées par secteur technique.

Cet examen est mis en place conformément à l'arrêté du 23 septembre 2004 modifié portant application des dispositions des articles R. 421-1, R. 421-2 et R. 421-5 à R. 421-8 du code de la propriété intellectuelle.

SOMMAIRE

	Pages
1^{ère} épreuve écrite	
• Instructions aux candidats	4
• Sujet	5
• Rapport des examinateurs	43
2^{ème} épreuve écrite	
• Instructions aux candidats	48
• Sujet	49
• Rapport des examinateurs	100

Instructions aux candidats

PREMIERE EPREUVE ECRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'une invention pour laquelle son client souhaite obtenir un brevet français, ainsi que des renseignements et/ou documents relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont son client a connaissance.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention que lui soumet son client, est effectivement celui qui est indiqué dans l'épreuve et/ou ses documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger sauf instruction contraire, en les présentant dans cet ordre : (1) la partie introductive de la description de la demande de brevet souhaitée par le client, et (2) un jeu de revendications comprenant au moins une revendication indépendante et quelques revendications dépendantes.

Il est entendu par partie introductive :

- L'indication du domaine technique auquel se rapporte l'invention ;
- L'indication de l'état de la technique antérieure, connu du demandeur, pouvant être considérée comme utile pour l'intelligence de l'invention et pour l'établissement du rapport de recherche ; les documents servant à refléter l'état de la technique antérieure sont, autant que possible, cités ;
- Un exposé de l'invention, telle que caractérisée dans les revendications, permettant la compréhension du problème technique ainsi que la solution qui lui est apportée ; sont indiqués, le cas échéant, les avantages de l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

La ou les revendication(s) indépendante(s) sera(ont) rédigée(s) de façon à donner au client la protection la plus étendue possible, tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Les revendications dépendantes, seront rédigées de façon à définir une position de repli utile pour le cas où un art antérieur affectant la généralité de chaque revendication indépendante serait découvert après le dépôt de la demande brevet.

L'exercice de rédaction demandé se limite à une seule demande de brevet français, qui devra satisfaire aux exigences d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, il demanderait la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, le candidat devra indiquer succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Enfin le candidat peut, sauf instruction contraire du sujet, indiquer dans une note séparée les raisons du choix de sa solution, et par exemple expliquer pourquoi il a choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément particulier de l'état de la technique comme point de départ, toute note de ce genre devant cependant rester brève.

SUJET

EPREUVE ECRITE n° 1

Vous trouverez ci-joint une note technique transmise par votre client, la société KWALLA, spécialisée dans le domaine des extincteurs portatifs et plus particulièrement la mise au point de compositions aqueuses contenues dans lesdits extincteurs.

Une recherche d'antériorités a été effectuée par votre client et a permis d'identifier les documents D1, D2 et D3 de l'état de la technique.

Après avoir pris connaissance de l'ensemble de ces documents, vous procéderez à la rédaction des revendications et de la description d'une demande de brevet répondant aux critères de brevetabilité et devant permettre de protéger au mieux les résultats des travaux exposés dans cette note technique, conformément aux instructions du règlement d'examen.

Dans une note à votre client, vous pourrez lui indiquer les raisons du choix de la solution retenue. Vous lui ferez également part de toutes vos suggestions et le cas échéant, répondrez succinctement aux questions posées dans la note technique.

Si vous estimez que plus d'une demande de brevet est nécessaire pour protéger au mieux les intérêts de votre client, vous ne rédigerez qu'une demande de brevet complète, et vous rédigerez dans cette même note à votre client la ou les autres revendications indépendantes éventuellement nécessaires à l'obtention d'une protection

Toute note de ce genre devra cependant rester brève.

Annexes

1 – Note technique

2 – Documents **D1** (US 5,000,000), **D2** (FR 2 000 000) et **D3** (US 6,000,000)

Note technique de la part du Directeur R&D de la société KWALLA

Madame, Monsieur,

Notre entreprise, la société KWALLA est spécialisée dans la recherche, développement et commercialisation de produits et de services en matière de protection et extinction des incendies.

Nous avons développé toute une gamme de boîtiers aérosols portatifs à eau pulvérisée utilisables pour éteindre les foyers de classe B (liquides combustibles) et les foyers de classe A (matériaux solides absorbants comme les tissus, le papier, le bois...) ainsi que les feux d'huile, ou les feux de gaz (classe C).

Forts de notre expérience, nos bureaux de recherche et développement ont mis au point de nouvelles générations de compositions extinctrices adaptées à tous types d'aérosols portatifs.

Pour l'extinction d'incendies de matériaux absorbants ou poreux, on utilise généralement des produits inhibiteurs de combustion tels que, par exemple, les phosphates ou sulfates d'ammonium, qui sous l'action de la chaleur se décomposent endothermiquement. Diminuant l'énergie calorifique du foyer, cette décomposition inhibe le mécanisme réactionnel en chaîne de la combustion et réduit considérablement l'émission de gaz combustibles.

Les produits inhibiteurs de combustion sont notamment utilisés en solution ou dispersion aqueuse pour l'extinction des feux de forêts (retardants à long terme). Ils entrent également dans la composition de nombreux liquides inhibiteurs de combustion pour matériaux absorbants.

Utilisés sous forme solide, les phosphates et sulfates d'ammonium constituent aussi les éléments de base des poudres extinctrices A, B et C.

L'un des moyens bien connus pour éteindre des feux de liquides hydrocarbonés consiste à projeter sur le foyer une mousse obtenue en mélangeant sous pression élevée de l'eau et un émulseur à base d'agents tensioactifs hydrocarbonés et d'un agent tensioactif fluoré. Dans ce dernier type d'émulseurs, connus dans le métier comme émulseur AFFF (Aqueous Film-Forming Foam), la présence du tensioactif fluoré permet de produire une mousse qui, par décantation, forme un film aqueux flottant sur la surface de l'hydrocarbure. Ce film aqueux a pour but, non seulement d'éteindre le feu, mais aussi d'empêcher une éventuelle ré-inflammation de la surface de l'hydrocarbure. Des émulseurs de ce type sont bien connus de l'homme du métier. Les émulseurs AFFF produisent, après dilution à l'eau et addition d'air, une mousse formant, par décantation, un film aqueux qui s'étale sur toute la surface de l'hydrocarbure.

Il est souhaitable que les compositions (concentrées ou diluées aqueuses) aient un bas point de gel, typiquement jusque -20°C . En effet, les aérosols à usage domestique, auxquels s'applique tout particulièrement l'invention, doivent rester utilisables même dans le cas où ils sont stockés dans un endroit non protégé contre le gel (garage, remise, véhicule, etc.).

Or de bonnes propriétés extinctrices sont difficiles à obtenir avec une formule de bas point de gel. En effet, la manière classique utilisée pour abaisser le point de gel d'une composition aqueuse jusqu'à des températures très basses consiste à y incorporer un solvant organique hydrosoluble jouant le rôle d'antigel, par exemple du glycol.

L'effet antigel peut être obtenu par la présence d'une quantité importante de glycol. Même si de telles compositions sont extinctrices, elles contiennent des quantités très importantes de glycol, qui sont nuisibles. De plus, le glycol est un composé qui est relativement cher, dont il serait bon de se passer le plus possible.

Nos bureaux d'étude ont donc mis au point des compositions ayant un faible point de gel qui sont extinctrices.

Nos compositions extinctrices aqueuses comprennent au moins un émulseur AFFF, au moins un inhibiteur de combustion, au moins un solvant antigel et de l'urée. Ces composés apparaissent essentiels à nos nouvelles compositions.

Plus précisément, les compositions extinctrices aqueuses comprennent en % en poids par rapport au poids total de la composition (i) de 1% à 10%, de préférence 1 % à 3% d'un émulseur AFFF, (ii) au moins 5 %, de préférence de 5 à 15 % d'inhibiteur de combustion, (iii) de 3 à 20 %, de préférence de 5% à 15 % d'un solvant antigel et (iv) au moins 10%, de préférence de 15 à 30% d'urée.

Les compositions mises au point peuvent être également sous forme concentrée (i.e. sans eau). Elles comprennent, en poids :

- (a) de 1 à 10 parties d'un émulseur AFFF ; par exemple de 1 à 3 parties,
- (b) au moins 5 parties d'un inhibiteur de combustion ; par exemple de 5 à 15 parties,
- (c) de 3 à 20 parties d'un solvant antigel ; par exemple de 5 à 15 parties,
- (d) au moins 10 parties d'urée ; par exemple de 15 à 30 parties.

Selon un mode de réalisation, la composition concentrée comprend en outre (e) un tensioactif hydrocarboné, de préférence en une quantité d'au moins 0,10 partie en poids, plus préférentiellement de 0,10 à 0,5 partie en poids.

Les compositions concentrées sont destinées à être mélangées avec le nombre nécessaire de parties d'eau suffisant pour obtenir une solution aqueuse dans laquelle les constituants (a), (b), (c), (d), sont présents dans les pourcentages indiqués ci-dessus.

Ces nouvelles compositions mises au point peuvent ainsi être utilisées sous pression dans un boîtier aérosol.

Le boîtier aérosol peut aussi comprendre une nouvelle composition concentrée mise au point dans une cartouche, et une solution aqueuse, sous pression.

Le boîtier aérosol peut aussi comprendre dans une première cartouche les composants (a), (c), (d) et éventuellement (e) de notre nouvelle composition concentrée, et dans une seconde cartouche le composant (b) d'une composition concentrée selon l'invention, et une solution aqueuse, sous pression.

La composition aqueuse extinctrice peut être préparée par mélange, en une ou plusieurs étapes, des composés cités ci-avant avec une solution aqueuse, et selon les pourcentages indiqués également ci-avant.

Les compositions sont décrites plus en détails dans les paragraphes qui suivent.

L'émulseur AFFF comprend le plus souvent au moins un agent tensioactif fluoré, au moins un agent tensioactif non fluoré, et au moins un solvant. De préférence, on utilise un émulseur dont la teneur pondérale en agent(s) tensioactif(s) fluoré(s) est comprise entre 5 et 25%, avantageusement entre 7 et 18 %, celle d'agent(s) tensioactif(s) non fluoré(s) allant de 2 à 20%, de préférence entre 4 et 18%, et celle du solvant pouvant aller de 20 à 50%, de préférence de 30 à 45%.

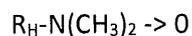
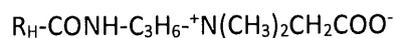
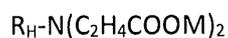
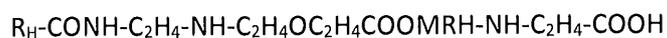
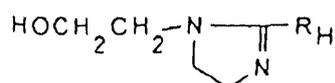
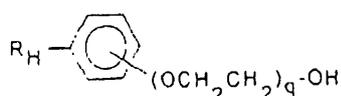
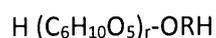
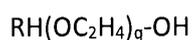
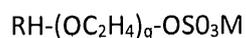
L'émulseur peut également contenir divers additifs classiques en une quantité qui en général n'excède pas 10 % en poids :

- un anticorrosif tel que le tolyltriazone ou le nitrile de sodium,
- un conservateur tel que le benzoate de sodium, le formaldéhyde, l'o-phénylphénol, ou le dichlorophène, un stabilisateur de pH tel que l'ammoniaque, la diéthanolamine, ou la triéthanolamine.

Les constituants de l'AFFF, à savoir le (au moins un) tensioactif fluoré, le (au moins un) tensioactif non fluoré, le (au moins un) solvant sont classiques et connus.

Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser l'un quelconque des inhibiteurs de combustion connus ou un mélange de tels inhibiteurs. Comme exemples non limitatifs de composés inhibiteurs de combustion, on peut mentionner les orthophosphates de mono-, di- ou tri-ammonium, les pyrophosphates de mono-, di-, tri- ou tétra-ammonium, le métaphosphate d'ammonium, le polyphosphate d'ammonium, les sels mixtes d'ions métalliques alcalins et d'ammonium-orthophosphate, -pyrophosphate ou -polyphosphate et les sulfates et bisulfates d'ammonium. On préfère utiliser les orthophosphates et sulfates d'ammonium, en particulier l'orthophosphate de mono-ammonium, l'ortho-phosphate de di-ammonium et le sulfate d'ammonium ou les mélanges de ces composés.

Les agents tensioactifs hydrocarbonés utilisables dans la formule peuvent être des composés anioniques, non-ioniques ou amphotères. A titre non limitatif, on peut mentionner les composés de formule suivante :



dans lesquelles R_H représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 4 à 18 atomes de carbone, q est un nombre entier allant de 1 à 16, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ désigne un groupement glucoside, r est un nombre entier allant de 1 à 6, de préférence égal à 1 ou 2 et M désigne un ion métallique alcalin ou un ammonium quaternaire.

Le solvant antigel est en général un polyol, avantageusement un glycol, et de préférence l'éthylène glycol ou le propylène glycol.

La présence d'urée dans cette composition aqueuse est fondamentale et a pour effet d'abaisser son point de gel. Cet effet antigel permet également de diminuer la quantité d'antigel de type glycol à utiliser. De plus, l'urée permet d'obtenir en combinaison avec les autres constituants une composition parfaitement limpide. Le fait que cette composition soit limpide, en opposition à une composition trouble, garantit la solubilisation de chacun des composants et donc la stabilité du mélange.

L'urée est de préférence présente dans la composition en une quantité au moins égale à celle du solvant antigel utilisé, plus préférentiellement en une quantité d'au moins 1,5 fois en poids, en veillant toutefois à ce que la quantité relative d'urée présente dans la composition n'altère pas les propriétés avantageuses recherchées.

Les constituants de la composition du mélange selon l'invention sont utilisés typiquement conjointement dans un extincteur portatif à eau pulvérisée classique. Ils peuvent s'y trouver tous en pré-mélange avec l'eau de l'extincteur, mais aussi séparément, par exemple selon l'une des modalités suivantes :

- a) l'émulseur ou l'inhibiteur est placé dans une cartouche à opercule,
- b) l'émulseur ou l'inhibiteur est placé séparé dans une cartouche à opercule, ou
- c) l'émulseur et l'inhibiteur sont placés tous deux dans une seule cartouche à opercule,

Les autres constituants étant pré-mélangés soit avec l'un des constituants ci-dessus soit avec l'eau de l'extincteur.

Un exemple de boîtier aérosol est un boîtier qui contient dans une cartouche l'AFFF, l'antigel, l'urée et éventuellement le tensio-actif supplémentaire et dans une autre cartouche l'inhibiteur (par ex. sous forme de solution concentrée).

Plus avantageusement, les divers constituants sont mélangés à l'eau contenue dans l'extincteur au moment de l'utilisation. Sous l'effet de la pression, le mélange, c'est-à-dire la composition extinctrice, est expulsé à l'extérieur du corps de l'extincteur et, par passage au travers du pulvérisateur, forme une mousse capable d'éteindre aussi bien les feux de classe B (liquides combustibles) que des feux de classe A (matières absorbantes) ou des feux d'huile.

La pression dans l'aérosol sera suffisante pour obtenir la formation d'une mousse (c'est-à-dire pour que l'émulseur AFFF joue son rôle). Le gaz propulseur est un gaz inerte tel que le protoxyde d'azote ou l'azote. Des résultats supérieurs ont été obtenus avec une pression dans le boîtier aérosol supérieure ou égale à 7 bars.

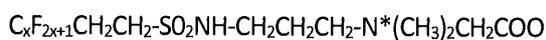
Toutes les quantités exprimées en pourcentage sont données en poids par rapport au poids final des compositions en cause.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES

On prépare l'émulseur AFFF dans les conditions suivantes :

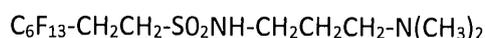
A 40°C et sous agitation modérée, on mélange les constituants suivants : 33.7 parties d'une solution aqueuse à 31 % d'un mélange de bétaines fluorées de formule



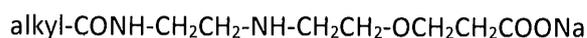
avec la composition suivante

x	%
6	70
8	23
10	5
12	15
14	0,4
16	0,1

14,4 parties d'une solution hydroalcoolique (35 % d'éthanol) à 40 % d'oxyde d'amine fluorée de formule :



15,2 parties d'une solution aqueuse à 50% d'alkyl (C8 et C10) amidoéther propionate de formule



(Rewoteric AMVSF commercialisé par la Société REWO),

4,7 parties d'une solution aqueuse à 70 % d'alkyl(C8 et C10)-glucoside (Triton BG 10 commercialisé par la Société UNION CARBIDE), et 30 parties d'un solvant.

Le mélange est ensuite porté à pH 9,3 par addition de 2 parties de diéthanolamine. On obtient ainsi l'émulseur AFFF.

L'inhibiteur de combustion est de l'orthophosphate de di-ammonium.

Dans les exemples, le point de gel est mesuré à l'aide du mode opératoire suivant :

Un récipient ayant une contenance de 1 litre est rempli d'un mélange acétone/carboglace. Une éprouvette à double enveloppe est remplie du composé liquide dont on veut mesurer le point de gel. On introduit un capteur de température ainsi qu'un système permettant l'agitation du liquide dans ce récipient. Le récipient est ensuite disposé dans un mélange acétone/carboglace. Le contenu du récipient est régulièrement agité de façon à homogénéiser sa température. On note à intervalles réguliers la baisse de température. Le point de gel se caractérise par un arrêt de cette baisse de température, une augmentation brutale de la viscosité du liquide et dans certains cas par l'apparition de cristaux. Cette opération est renouvelée à trois reprises pour chaque liquide dont on désire obtenir le point de gel.

Exemple 1

On verse 74 ml d'eau (74 %) dans un bécher de 250 ml et l'on y ajoute sous une légère agitation (barreau magnétique) 1 g (1 %) de l'émulseur AFFF préparé comme décrit ci-avant, 10 g (10 %) de l'inhibiteur de combustion précité et 15 g (15 %) de 1,2-propanediol. Après quelques minutes d'agitation, le mélange est homogène et l'on mesure son point de gel selon le mode opératoire donné précédemment. Point de gel : -12 ± 1 °C.

Cette composition est trouble et n'est pas extinctrice.

Exemples 2 à 11

En procédant comme à l'exemple 1, les mélanges du tableau 1 donnés en pourcentage en poids sont réalisés. Les points de gel obtenus pour ces mélanges ainsi que l'aspect des mélanges figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
AFFF	1 %	20 %	8%	2%	8%	1.5 %	1.5 %	1.5 %	1.5 %	1.5 %
Inhibiteur	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Octyl sulfate de sodium (à 42%)	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %	0,35 %
Urée	0%	25%	25%	25%	15%	15%	10%	25%	25%	0%
Nitrate d'ammonium	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%
1,2-propanediol (propylène glycol)	20%	25%	5%	5%	15%	15%	5%	15%	5%	15%
Eau déminéralisée	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp
Point de gel	-14± 1°C	-17± 1°C	-5± 1°C	-5± 1°C	-16± 1°C	-19± 1°C	-18± 1°C	-20± 1°C	-5± 1°C	-20± 1°C
Aspect produit	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Trouble

Exemples 12 à 14Essais sur feux d'hydrocarbure

Les mélanges figurant dans le tableau 2 ont été préparés selon le mode opératoire donné à l'exemple 1.

TABLEAU 2

	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14
AFFF	1 %	1,5 %	1,5%
Inhibiteur	10%	10%	10%
Octylsulfate de sodium à 42 %	0%	0,35 %	0,35 %
Urée	25%	0%	25%
1,2-propanediol	15%	25%	15%
Eau déminéralisée	49%	63,15%	48,15%

Les aérosols sont des bouteilles d'aluminium de 600 ml remplies avec 240 ml de chacune des compositions figurant dans le tableau 2. Le gaz propulseur utilisé est l'azote. La pression de ce gaz dans les aérosols est comprise entre 8 et 8,5 bars.

Les aérosols ainsi obtenus sont évalués selon le mode opératoire ci-dessous :

On verse 3 litres d'eau dans un bac circulaire de 56 cm de diamètre puis 2 litres d'heptane. L'essai d'extinction avec le boîtier aérosol n'est entrepris que 60 secondes après l'allumage du foyer.

L'aérosol est vidé par plusieurs pressions successives sur le bouton du diffuseur. Pour chaque essai, on note le temps de vidange complété de l'aérosol ainsi que le temps de contrôle à 90 % du foyer (temps nécessaire pour que les flammes ne couvrent plus que 10 % de la surface du foyer).

Cette série d'essais a été réalisée en extérieur avec une température de 19,5°C.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Mélange dans aérosol	Temps de contrôle 90 %	Extinction complète
Exemple 12	10 s	35 s
Exemple 13	< 10 s	non
Exemple 14	< 10 s	25 s

Exemple 15

300 ml de la composition de l'exemple 14 sont introduits dans un aérosol de 1 litre. Le gaz propulseur est l'azote. La pression de ce gaz dans l'aérosol est comprise entre 8 et 8,5 bars. L'aérosol est évalué selon le mode opératoire décrit aux exemples 12 à 14. La seule différence est que l'on utilise 5 litres d'heptane au lieu de deux. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Mélange dans aérosol	Temps de contrôle 90 %	Extinction complète
Exemple 15	< 10 s	65 s

Exemple 16

Un essai sur foyers de type A a été réalisé. La composition utilisée pour cet essai figure dans le tableau 5.

TABLEAU 5

	Ex. 16
AFFF	1,5 %
Inhibiteur	10%
Octylsulfate de sodium à 42 %	0,35 %
Urée	25%
1,2-propanediol	15%
Eau déminéralisée	48,15%

L'aérosol est une bouteille d'aluminium remplie de 600 ml avec 250 ml de la composition figurant dans le tableau 5. Le gaz propulseur utilisé est l'azote. La pression de ce gaz dans les aérosols est comprise entre 8 et 8,5 bars.

L'aérosol ainsi obtenu est évalué selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

Le foyer de type A est constitué d'un empilement de 12 bûchettes de pin Sylvestris de 25 cm de long et 4 x 4 cm de section. Cet empilement est constitué de 4 étages de bûchettes en quinconce, chaque étage étant constitué de 3 bûchettes parallèles dont les extrémités les plus éloignées sont distantes de 25 cm. Ce foyer présente donc une surface au sol de 25 cm x 25 cm.

Ce foyer est maintenu à 21 cm du sol sur un support métallique. Un bac de 45 cm de diamètre et de 10 cm de haut est rempli de 2 litres d'eau et de 2 litres d'heptane. Ce bac est allumé puis disposé sous l'empilement de bois. Il est retiré après 2 minutes de combustion. On laisse le foyer de bois se consumer durant 6 minutes supplémentaires avant d'entreprendre l'essai d'extinction. L'extinction est entreprise en projetant la composition sur le foyer à l'aide de pressions successives sur le bouton du diffuseur de l'aérosol.

Pour chaque essai d'extinction, on note le temps de vidange complète de l'aérosol, la présence de flammes après la vidange, la présence de flamme ou de points rouges 3 minutes après l'extinction.

Le résultat obtenu est présenté dans le tableau 6 ci-dessous.

TABLEAU 6

Flammes après vidange	Présence de points rouges	Reprise du feu
non	non	non

Exemple 17**Foyer bois**

La composition de l'exemple 16 a été évaluée sur le foyer de type A de la norme NF 61-804. Ce foyer est constitué de 52 bûchettes de pin Carolina de 20 cm de long et 2,5 x 2,5 cm de section. Cet empilement est constitué de 13 étages de bûchettes en quinconce, chaque étage étant constitué de 4 bûchettes parallèles dont les extrémités les plus éloignées sont distantes de 20 cm. Le foyer présente donc une surface au sol de 20 cm x 20 cm.

L'extinction est obtenue avec un aérosol en aluminium de 1 litre dans lequel on a introduit 300 ml de la composition de l'exemple 16. La pression d'azote dans le boîtier est comprise entre 8 et 8,5 bars. L'extinction est obtenue en moins d'une minute et aucun ré-allumage n'est observé 3 minutes après l'extinction.

Exemple 18**Essai sur feu d'huile**

Un litre d'huile d'arachide est versé dans un récipient de 35 cm de diamètre. Le récipient est placé au-dessus d'un feu d'heptane. L'huile s'enflamme après environ 25 mn de chauffage. 30 secondes après le début de combustion, on dirige le jet de mousse sur l'huile. L'intensité du foyer diminue immédiatement, le feu s'éteint.

L'extinction est réalisée avec un boîtier aérosol contenant 300 ml de composition de l'exemple 16; moins de 200 ml sont utilisés.

Il nous semble que vous avez en mains tous les éléments pour rédiger une demande de brevet permettant de protéger notre invention.

Nous vous communiquons les documents de l'art antérieur que nous avons trouvés sur une base de données et que nous vous laissons le soin d'analyser.

D1 (US 5,000,000)

D2 (FR 2 000 000)

D3 (US 6,000,000)

Dans l'attente de vous lire, je vous prie d'agréer, Madame, Monsieur, l'expression de mes cordiales salutations.

Dr Pierre HAFEUX, Directeur R&D



United States Patent [19]

[11] **Patent Number:** 5,000,000

[45] **Date of Patent:** Jan 02, 1990

[54] **FIRE EXTINGUISHING AND INHIBITING MATERIAL**

[75] **Inventor:**

[73] **Assignee:**

[21] **Appl. No.:** 100,000

[22] **Filed:** Jan 02, 1985

[51] **Int. Cl. 5** **A62D 1/00**

[52] **U.S. Cl.** **252/7; 252/3;**
 252/6.5; 252/610; 252/607; 106/18.17;
 106/18.2; 169/45; 169/46

[58] **Field of Search** 252/7, 3, 6.5, 610,
 252/607; 106/18.17, 18.2; 169/45, 46

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

[57]

ABSTRACT

In one embodiment of the present invention, a fire extinguishing and inhibiting material comprising potassium hydroxide, citric acid, diammonium phosphate, and urea in an aqueous solution is applied to an object to extinguish and inhibit fires. In accordance with another embodiment of the present invention, a film-forming extinguishing material comprising potassium hydroxide, citric acid, diammonium phosphate, urea, surfactant, and trichloroethylene is applied to liquid fuel and self-propelled liquid fuel fires to extinguish and inhibit combustion.

9 Claims, No Drawings

5,000,000

1

FIRE EXTINGUISHING AND INHIBITING MATERIAL

TECHNICAL FIELD

The present invention pertains to fire fighting agents, particularly to an aqueous solution for extinguishing and inhibiting combustible material fires, and to an aqueous solution for extinguishing and inhibiting liquid fuel fires, including self-propelled liquid fuel fires.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Three things are required for a fire. Fuel—something that will burn in the presence of heat when combined with oxygen, thereby releasing more heat and, as a result, reducing itself to other chemical compounds. Heat—which can be considered the catalyst that accelerates the combining of oxygen with fuel, in turn releasing more heat. Oxygen—the element which combines chemically with other substances through the process of oxidation. Rapid oxidation, accompanied by a noticeable release of heat and light, is called combustion or burning. Remove any one of these elements and the fire goes out.

The National Fire Protection Association has classified fires into three basic types:

Class A Fires—Fires and ordinary combustible materials such as wood, cloth, paper, upholstery materials, etc.

Class B Fires—Fires and flammable petroleum products or other flammable or combustible liquids, greases, solvents, paints, etc.

Class C Fires—Fires involving energized electrical equipment where the electrical nonconductivity of the extinguishing media is of importance. In most cases where electrical equipment is deenergized, extinguishers suitable for use on Class A or B fires may be employed effectively.

A fourth class of fire, Class D fire, is defined as fire in flammable metal. Class D fires are not considered a basic type of fire since they are generally caused by a Class A, B or C fire. Usually, Class D fires involve magnesium.

It is known that each material, whether it be a solid, liquid, or gas, has a flame or self-ignition point. When the material is maintained at a temperature below this flame point, it will not burn. Thus, most prior methods for extinguishing fires attempt to cool the burning material below the flame point. Class A fires respond best to water or water-type extinguishers that cool the fuel below combustion temperatures. Class B and C extinguishers are effective but not equal to the wetting/cooling action of a Class A extinguisher.

Class B fires respond to carbon dioxide (CO₂), halogenated hydrocarbons (halons) and dry chemicals, all of which displace the oxygen in the air and thereby make combustion impossible. Foam is effective, especially when used in large quantities. Water is ineffective on Class B fires and may cause the fire to spread.

Class C fires involving electrical wiring, equipment, or current respond best to CO₂, which displaces the oxygen in the atmosphere, making combustion difficult. Dry chemicals are effective on Class C fires but have the disadvantage of contaminating the local area with powder. Also, if used on wet and energized electrical equipment, dry chemicals may aggravate electrical cur-

2

rent leakage. Water, wet water or foam are not acceptable agents for use on electrical equipment fires.

Class D fires respond to application of dry powder, which prevents oxidation and the resulting flame. The application of water on a metal fire is to be avoided because it will cause the fire to burn more violently and can cause explosions.

The most common fire fighting agents are thus water and water based agents, dry chemical, and gas. Water and water based agents are typically used on carbonaceous fires. Water extinguishes fires by cooling the fuel below the flame point or combustion temperature. The disadvantage of water and water based agents is that water is not effective on all combustible materials. In addition, large quantities of water are not always available. While dry chemicals offer the advantage of being nonconductors of electricity, they tend to be environmentally unfriendly and hazardous to fire fighters. Gases such as carbon dioxide and halons are toxic and, thus, environmentally unfriendly.

Extinguishing Class B liquid fires presents unique difficulties to fire fighters. With respect to pools of burning liquid, combustion takes place adjacent the surface of the liquid due to evaporation of the liquid into the air. While foam has been used in the past to smother the flame on liquid fires, it has the disadvantage of requiring substantial amounts of foam material to completely extinguish the fire. Another method gaining rapid commercial acceptance utilizes a chemical that causes a film and foam layer on top of the liquid pool to interrupt evaporation. This chemical is commonly known as aqueous film-forming foam (AFFF). The disadvantages of AFFF are that it requires a special nozzle to apply the agent, the agent takes a substantial amount of time to build a foam layer sufficiently thick to extinguish the flames, and it does not lower the temperature of the liquid pool, presenting the danger of reignition when the liquid fuel is agitated. Self-propelled three-dimensional liquid fires, such as oil and gas wellhead fires, are not extinguishable using foam because the liquid is expelled into the air at a high rate from the wellhead, with the residue forming burning liquid pools on the ground. This type of fire is extremely hot and requires very large amounts of fire fighting agent to permanently extinguish the fire. One method for extinguishing oil and gas wellhead fires uses an explosive charge that is detonated immediately above the wellhead to force the flame front away from the wellhead area. This temporarily creates a vacuum that deprives the fire of oxygen. If the liquid fuel is not immediately doused and cooled with a fire fighting agent, the returning air rushing in to fill the vacuum can cause the hot liquid fuel to reignite. This particular method is extremely dangerous and also requires substantial amounts of fire fighting agent.

Consequently, there is a need for a fire extinguishing and inhibiting material that not only rapidly and permanently extinguishes a pool of burning liquid, but is also effective in extinguishing self-propelled liquid fuel fires.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to an aqueous film-forming extinguishing liquid that is comprised by weight of one percent (1%) to five percent (5%) potassium hydroxide, two percent (2%) to seven percent (7%) citric acid, four percent (4%) to fourteen percent (14%) diammonium phosphate, and four percent (4%) to eight

5,000,000

3

percent (8%) urea. Ideally, these chemicals are combined in an aqueous solution.

In accordance with another aspect of the present invention, the material further includes by weight one percent (1%) to six percent (6%) surfactant and one-fourth percent (0.25%) to one percent (1%) trichloroethylene. Ideally, the surfactant comprises two percent (2%) to four percent (4%) synthetic fluoridated surface active agent formed from a combination of a long alkyl chain, epsom salt, and diethylene glycol monobutyl ether and one percent (1%) to two percent (2%) of a combination of hydrolysed protein and surface active agent.

The present invention is also directed to a method of extinguishing and inhibiting fires that comprises the step of applying to a solid, liquid, or gas the fire extinguishing and inhibiting material that comprises by weight one percent (1%) to five percent (5%) potassium hydroxide, two percent (2%) to seven percent (7%) citric acid, four percent (4%) to fourteen percent (14%) diammonium phosphate, and four percent (4%) to eight percent (8%) urea.

In accordance with another aspect of the present invention, the method of extinguishing and inhibiting a self-propelled liquid fire comprises applying a material comprising by weight one percent (1%) to five percent (5%) potassium hydroxide, two percent (2%) to seven percent (7%) citric acid, four percent (4%) to fourteen percent (14%) diammonium phosphate, four percent (4%) to eight percent (8%) urea, one percent (1%) to six percent (6%) surfactant, and one-fourth percent (0.25%) to one percent (1%) trichloroethylene. Ideally, these materials are in an aqueous solution when applied to the self-propelled liquid fuel fire.

In accordance with still yet another aspect of the present invention, a method of extinguishing and inhibiting a burning pool of liquid fuel comprises applying a material comprising by weight one percent (1%) to five percent (5%) potassium hydroxide, two percent (2%) to seven percent (7%) citric acid, four percent (4%) to fourteen percent (14%) diammonium phosphate, four percent (4%) to eight percent (8%) urea, and one percent (1%) to six percent (6%) surfactant. Ideally, these materials are in an aqueous solution when applied to the burning pool of liquid pool.

In accordance with another aspect of the present invention, the method includes the further step of injecting the fire extinguishing and inhibiting material into the flow of self-propelled liquid fuel prior to ejection of the fuel into the air.

DETAILED DESCRIPTION

The present invention is directed to an aqueous film-forming extinguishing liquid for Class B fires that also has fire retardant properties for use in Class A and Class D fires. With respect to the latter two classes of fires, the present invention utilizes a unique combination of salts and minerals that has the affect of reducing high combustion temperatures within a matter of seconds. With respect to trees, brush, and other absorbent materials, the present invention is applied in aqueous solution to these materials where it is absorbed into the material fibers. After the water evaporates, the agent remains within the fibers of the material. When a fire occurs, the material will not burn because the minerals and salts absorbed into the fibers melts and releases CO₂ that was stored during evaporation, thereby preventing the fiber from igniting. In addition to extinguishing and inhibit-

4

ing fires, the agent of the present invention acts as a fertilizer for plant material because the salts and minerals of the present invention derive from nitrogen, urea, diammonium phosphate, citric acid, and potassium hydroxide. This may be considered as a 21-53-48 assay fertilizer.

The citric acid is utilized in the present invention as a buffer having an acid base. The potassium hydroxide is very alkaline (pH 13) to bring the buffer back to neutral (6.8 to 7.6). The potassium hydroxide absorbs CO₂ to the saturation point. In addition, the potassium hydroxide acts as a saponification agent, changing the molecular structure of oil and gas to make a soap or grease. Crystallized diammonium phosphate issued as an anti-smoldering agent. The ammonia provides a radical that, in combination with the phosphate, acts as a well-known agent for extinguishing fires.

To retard the flammability of a material, urea in combination with nitrogen in pellet, flake, or crystal form is used. This also provides fertilization for plant material.

The afore-mentioned materials are combined in the following amounts by weight:

Constituent	Percent By Weight
Potassium hydroxide	1 to 5
Citric acid	2 to 7
Diammonium phosphate	4 to 14
Urea	4 to 8

Preferably, these constituents are mixed in an aqueous solution. An example of a preferred embodiment of the invention is as follows:

Constituent	Percent By Weight
Potassium hydroxide	2.0
Citric acid	2.5
Diammonium phosphate	8.0
Urea	4.0
Water	Balance

The above composition was tested and found to have a "green rating," which means it is environmentally safe and presents no danger to human, animal, and plant life. The above composition was also tested in a laboratory to determine the Flame Spread Index (FSI) and the Smoke Developed Index (SDI). In this test, six 21" by 48" by ½" pieces of A-C Douglas fir plywood were placed in a pressure cylinder with spaces between each sheet and mechanically restrained to prevent them from floating. The cylinder was closed and the aqueous solution formed in accordance with the present invention was introduced. A 26.5" Hg vacuum was created for one hour, then 100 psi of pressure was applied for one hour. After this treating cycle was completed, the samples were allowed to drip for a period of time. They were then placed in a circulating air oven and force dried for about 24 hours at 120° F. and then air dried for two days. The samples were put back in the oven and dried for an additional four hours at 120° F. and then air dried for several more days. The approximate moisture content of the plywood at test time was 7.2 percent (7.2%).

In a thirty minute test, the test samples were exposed to a calibrated flame that will produce a flame spread along the entire length of a red oak flooring in 5.5 min-

5,000,000

5

utes. The FSI of this calibrated specimen is currently rated at 91. The SDI value for the red oak specimen remains unchanged at 100. In comparison to the calibration specimens, the specimens treated with the solution formed in accordance with the present invention achieved an FSI of 4.38 and an SDI of 61.92. Because the test was extended from ten minutes to thirty minutes, the treated plywood qualified as a fire retardant and suppressant material.

While the agent described above is successful on Class A and Class D fires, it lacks the properties to be effective on Class B liquid fuel fires. In liquid fuel fires, such as in refineries, tank farms, crude oil spills, crude oil tankers, and wherever else flash point fuels, such as gasoline, are stored in bulk, the danger that long pre-burn may build up hot zones in deep fuel layers is present. In these situations, the application of standard protein foams, however applied, results in the foams becoming quickly contaminated with the fuel. As a result, the foams begin to burn themselves and are therefore ineffective. Consequently, it is desirable to create an extinguishing agent that contains rapid knockdown properties, suppresses the release of flammable vapors, resists reignition and burn-back, and has great stability and heat resistance.

In accordance with an alternative embodiment of the present invention, an aqueous film-forming extinguishing liquid for use on Class B liquid fuel fires is formulated as follows:

Constituent	Percent By Weight
Potassium hydroxide	1.0 to 5.0
Citric acid	2.0 to 7.0
Diammonium phosphate	4.0 to 14.0
Urea	4.0 to 8.0
Surfactant	1.0 to 6.0
Trichloroethylene	0.25 to 1.0 (optional)

Preferably, the above-listed constituents are combined in an aqueous solution for application. The surfactant constituent provides a tight film on the top of the pool of liquid that is lighter than the combustible oil and gas. The surface active agent should be fluorinated to provide knockdown capabilities for self-propelled liquid fuel fires. Preferably, the surfactant comprises two percent (2%) to four percent (4%) synthetic fluorinated surface active agent formed from a combination of a long alkyl chain, epsom salt, and diethylene glycol monobutyl ether, and, more preferably four percent (4%), and one percent (1%) to two percent (2%) of a combination of hydrolysed protein and a surface active agent, and, more preferably two percent (2%). Alternatively, four percent (4%) Tridol and one percent (1%) Petroseal can be used. Tridol and Petroseal are unregistered trade names of readily commercially available products. The addition of the trichloroethylene as an optional constituent enables the solution to be effective against self-propelled three-dimensional fires. It may be omitted when fighting burning pools of liquid fuel. The chlorine in the trichloroethylene replaces carbon to reduce flammability and, in combination with the emulsifier surface active agent, can be introduced into a water base.

While this embodiment of the invention is not as environmentally safe as the first embodiment described previously, it is designed for industrial use where the

6

application will prevent even greater environmental harm from the burning oil and gas fire.

The second embodiment of the present invention is extremely endothermic. Thus, when applied to a burning pool of combustible liquid, it forms a tight film across the top of the liquid pool to prevent evaporation of the combustible liquid, thus rapidly knocking down any fire. In addition, the endothermic properties of this material rapidly cools the liquid pool such that it can be physically touched almost immediately after the fire is extinguished without causing injury or damage. Finally, the foregoing embodiment of the present invention has extremely high resistance to reignition and burn-back.

With respect to self-propelled liquid fuel fires, the present invention also provides a method for injecting the extinguishing and inhibiting material into the liquid flow to extinguish the fire in the liquid as it exits into the air and in the residual burning liquid on the ground. More particularly, in accordance with the method of the present invention, the first step comprises gaining access to the conduit carrying the liquid fuel at a location upstream from the exit port of the conduit. An opening is provided in the liquid conduit and a nozzle or second conduit is attached to this opening to provide for the introduction of the fire inhibiting and extinguishing agent. A second conduit or nozzle is positioned on the first liquid conduit at an angle of less than 90 degrees with the fluid flow, and, more preferably, at 45 degrees. This orientation prevents the liquid fuel from being forced into the second conduit or nozzle. Finally, the fire extinguishing and inhibiting material is pumped at positive pressure into the flow of liquid fuel in the first conduit.

It has been found that with this method the liquid fuel exiting the conduit is rendered incombustible because of the introduction of the extinguishing and inhibiting material, thus extinguishing a fire within a very short period of time. In addition, as the liquid falls to the ground and is introduced into the residual pool of liquid fuel that is burning, the secondary fire is also extinguished.

In a preferred embodiment, the constituents of the Class B film-forming extinguishing liquid comprises the following:

Constituent	Percent By Weight
Potassium hydroxide	2.0
Citric acid	2.5
Diammonium phosphate	8.0
Urea	4.0
Surfactant	6.0
Trichloroethylene	0.5 (optional)

The above-described materials are preferably combined in an aqueous solution. This Class B extinguishing material has been tested and found to be highly successful, as described more fully below.

TEST NO. 1

A 1 meter wide by 20 meter long and $\frac{1}{2}$ meter below-ground deep trench facility was selected as a test bed. The test bed was concrete lined with the vertical walls extending above the ground for a distance of approximately $\frac{1}{2}$ meter. The test bed was oriented with a long axis running north and south. Weather conditions were moderate afternoon temperatures in the 70's with low humidity and 35-40 mph winds from the southwest.

7

5,000,000

8

The test bed surface was completely covered with crude oil over a water layer that was used to protect the test bed floor from heat. Gasoline and diesel fuel were added atop the crude oil to accelerate ignition and flame spreading.

The Class B agent of the present invention was pumped from a 55 gallon plastic shipping drum with a $\frac{1}{2}$ hp electric pump and delivered via a 1 inch diameter plastic hose with no nozzle.

In this first test, the test bed was engulfed in flames over the full area. A 100% concentration of the Class B agent of the present invention was applied by a fire fighter starting at the south end of the test bed and working northward along the west (upwind) side of the test bed. No special protective clothing was worn by the fire fighter. The crude oil fire was totally extinguished over the entire test bed area within 25 seconds. In addition, the crude oil surface was only lukewarm to the touch immediately after flame extinguishing.

TEST NO. 2

In this second test, the same conditions applied as in the first test, except the last 5 meters of fire was permitted to continue burning to observe reignition factors. No reignition of the adjacent 15 meters was observed when the last 5 meters was permitted to continue to burn for 5 minutes. The last 5 meters was then extinguished.

TEST NO. 3

The same conditions for test number 3 apply as were used in test number 1, except the Class B agent concentration was diluted to approximately 25%, with the balance being water. All but the last 5 meters of fire were extinguished in 21 seconds. No reignition occurred after 5 minutes, and the last 5 meters was then extinguished.

TEST NO. 4

In test number 4, the same conditions applied as in test number 1, except the Class B agent was further diluted to approximately 5%, with the balance being water. The test bed fire was extinguished within 20 seconds, except for the last 5 meters. At approximately 2 minutes into the reignition test, low flames started to appear on the previously extinguished surface in the vicinity of the reignition test area (the last 5 meters). Reignition advance was very slow over previously extinguished crude oil fires.

TEST NO. 5

Fifteen gallons of fuel was placed in a 45 square foot rectangular pan and ignited. The Class B agent of the present invention was pumped from a 2.5 gallon foam extinguisher. The fire was extinguished after only $\frac{1}{2}$ gallon of the agent of the present invention was applied to the fire. Burn-back resistance was found to be very good.

TEST NO. 6

Liquid fuel was flowing through a 1.5 inch vertical pipe at 10 gallons per minute. A 0.5 inch L.P.G. line was attached at the bottom. The agent line was also attached at the bottom of the pipe. The fuel flow was 10 gallons per minute and the L.P.G. was at 20 psi. The Class B agent was injected into the pipe at a 45 degree angle at 80 psi. The ground fire and the flowing liquid fuel was

extinguished in 25 seconds. The L.P.G. was extinguished in 40 seconds.

TEST NO. 7

Fifteen gallons of liquid fuel was placed in a 45 square foot rectangular pan and given a 30 second pre-burn. Approximately 1.25 gallons of the Class B agent of the present invention was used to extinguish the fire in 27 seconds. The fuel was then agitated and a burning torch was applied. The fuel did not reignite.

The need for a crude oil fire extinguishing agent is acutely felt in middle eastern countries, especially in times of war when oil refining and pumping facilities are targets of attack. In addition, crude oil ignited in large trenches was found to be an effective barrier to mechanized weapons, such as tanks and armored personnel carriers. While previous fire fighting agents are available, such as AFFF, these have been found to be ineffective in crude oil fires. More particularly, AFFF is widely known by airport crash/fire/rescue organizations for use on jet fuel fires. While it functions well on refined oil products, such as jet fuel, it enjoys a lesser reputation on crude oil fires. In addition, applying AFFF requires a special foaming hose nozzle and large quantities of water to extinguish petroleum distillate fires and it is not recommended for use on Class D metal fires, such as magnesium. Furthermore, pumps and large amounts of water that are needed to create sufficient pressure for the foam to form are not available in remote, undeveloped terrain such as the desert where fire trenches are located. It has been found to be very difficult to transport the specialized equipment and the large amounts of water so close to these fire trenches. Finally, specially trained fire fighters must be used for AFFF, and these are not always available for one reason or another. Thus, it is likely that field troop units would experience difficulty in effecting a remedy using AFFF with its associated support equipment.

The fire extinguishing and inhibiting material of the present invention enjoys a high degree of success over previous agents. Its fast knockdown capabilities are a result of producing a vapor suppressing and rapid heat reduction film on flammable liquids. Because it is specially formulated to maximize fire knockdown performance with rapid film cover and extinction, it is particularly suitable where fast fire attack is essential to save lives or prevent major escalation. The surface tension characteristics of the film formed by the present invention give the film a positive spreading action over the field surface which helps to promote film cover and extinction.

The present invention can be applied with all standard equipment. The high film-forming characteristics and heat transferabilities makes the present invention suitable for use with hand-held, non-aspiring water spray nozzles. In addition to being very effective as a rapid intervention medium in aviation or other high risk fires where fast fire attack with limited quantities of agent is essential, the present invention has been found to be compatible with and can be applied simultaneously with other foam type agents to the same fire area.

The present invention also enjoys an indefinite storage life when kept in the proper containers. Because of the use of diammonium phosphate, aluminum storage containers should not be used. Bulk storage tanks should be of stainless steel or mild steel with protective epoxy paint. Film-forming properties of the present

5,000,000

9

10

invention are not affected by freezing and subsequent thaw.

While a preferred embodiment of the invention has been illustrated and described, it is to be understood that various changes may be made therein without departing from the spirit and scope of the present invention. Consequently, the invention is to be limited only by the scope of the claims that follow.

The embodiments of the invention in which an exclusive property or privilege is claimed are defined as follows:

1. A fire extinguishing and inhibiting material, comprising by weight one percent (1%) to five percent (5%) potassium hydroxide, two percent (2%) to seven percent (7%) citric acid, four percent (4%) to fourteen percent (14%) diammonium phosphate, and four percent (4%) to eight percent (8%) urea.

2. The material of claim 1 in an aqueous solution.

3. A film-forming extinguishing material, comprising by weight one percent (1%) to five percent (5%) potassium hydroxide, two percent (2%) to seven percent (7%) citric acid, four percent (4%) to fourteen percent (14%) diammonium phosphate, four percent (4%) to

eight percent (8%) urea, and one percent (1%) to six percent (6%) surfactant.

4. The material of claim 3, further comprising 0.25 percent (0.25%) to 1.0 percent (1.0%) trichloroethylene.

5. The material of claim 4 in an aqueous solution.

6. A method of extinguishing and inhibiting fires comprising the step of applying to an object the fire extinguishing and inhibiting material of claim 2.

7. A method of extinguishing and inhibiting self-propelled liquid fuel fires comprising the step of applying the film-forming extinguishing material of claim 5.

8. The method of claim 7, further comprising the step of injecting the film-forming extinguishing agent into the flow of self-propelled liquid fuel upstream of the ejection of the liquid fuel into the air.

9. The method of claim 8, wherein the step of injecting the film-forming extinguishing material further comprises injecting the material at a predetermined angle and at a predetermined pressure into the flow of self-propelled liquid fuel.

* * * * *

25

30

35

40

45

50

55

60

65

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

 PARIS

①① N° de publication : 2,000,000
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 95 00000

⑤① Int Cl⁶ : A 62 D 1/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.01.1995

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
 demande : 05.07.1996

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
 présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
 apparentés :

⑦① Demandeur(s) :

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ COMPOSITIONS EXTINGTRICES POUR FEUX DE CLASSES A ET B.

⑤⑦ Composition extinctrice pour extincteurs à mousse ou
 à eau pulvérisée, utilisables sur feux de classes A et B, com-
 prenant en solution aqueuse un émulseur AFFF et un inhi-
 biteur de combustion, ainsi que des quantités suffisantes
 d'urée, d'acide citrique et d'éthylène (ou propylène) glycol
 pour obtenir une solution homogène, limpide et stable.



DESCRIPTION

La présente invention a pour objet des compositions extinctrices destinées aux extincteurs à mousse ou à eau pulvérisée utilisables pour éteindre les foyers de classe A (matériaux solides absorbants comme par exemple les tissus, le papier, le bois) et les foyers de classe B (liquides combustibles comme par exemple les hydrocarbures).

Par foyers de classes A et B on entend ici ceux définis dans la norme européenne EN 2 qui indique que les feux de classe A sont des feux de matériaux solides, généralement de nature organique, dont la combustion se fait normalement avec formation de braises et que les feux de classe B sont des feux de liquides ou de solides liquéfiables.

Les caractéristiques des extincteurs et les essais multiples auxquels ils doivent satisfaire sont définis dans la norme européenne EN 3. Un extincteur est un appareil contenant un agent extincteur qui peut être projeté et dirigé sur un feu par l'action d'une pression interne, cette pression pouvant être fournie par une compression préalable permanente ou être obtenue par une réaction chimique ou la libération d'un gaz auxiliaire. Plus spécifiquement, un extincteur portatif est un extincteur qui est conçu pour être porté et être utilisé à la main et qui, en ordre de marche, a une masse inférieure ou égale à 20 kg.

Pour l'extinction d'incendies de matériaux solides absorbants, il est connu d'utiliser des produits inhibiteurs de combustion tels que, par exemple, les phosphates ou sulfates d'ammonium, qui sous l'action de la chaleur se décomposent endothermiquement. Diminuant l'énergie calorifique du foyer, cette décomposition inhibe le mécanisme réactionnel en chaîne de la combustion et réduit considérablement l'émission de gaz combustibles. Utilisés sous forme solide, les phosphates et les sulfates d'ammonium constituent les éléments de base des poudres extinctrices telles que celles décrites dans les brevets DE 1 233 276, DE 1 542 506, DE 1 621 718, DE 2 635 351, DE 2 902 948, DE 3 321 174, DE 4 136 398, GB 1 410 469 et FR 1 510 555. Les poudres extinctrices sont largement utilisées dans les appareils extincteurs. La charge des extincteurs à poudre s'exprime en poids ; les charges plus courantes sont celles des extincteurs portatifs et vont de 1 à 12 kg, mais la charge peut être beaucoup plus importante et aller jusqu'à 150 kg dans le cas par exemple des extincteurs sur roues.

Pour éteindre des feux de liquides combustibles, l'un des moyens bien connus consiste à projeter sur le foyer une mousse obtenue en mélangeant sous pression élevée de l'eau et un émulseur à base d'agents tensioactifs hydrocarbonés et d'agents tensioactifs fluorés. Dans ce type d'émulseurs, connus dans le métier

comme émulseurs AFFF (Aqueous Film-Forming Foam), la présence du tensioactif fluoré permet de produire une mousse qui, par décantation, forme un film aqueux flottant sur la surface de l'hydrocarbure. Ce film aqueux a pour but non seulement d'éteindre le feu, mais aussi d'empêcher une éventuelle ré-inflammation de la surface de l'hydrocarbure. Des émulseurs AFFF sont décrits, par exemple, dans les brevets US 3 562 156, US 3 772 195, FR 2 347 426 et US 5 085 78. Les émulseurs AFFF produisent, après dilution à l'eau et addition d'air, une mousse formant, par décantation, un film aqueux qui s'étale sur toute la surface de l'hydrocarbure. Les émulseurs AFFF sont généralement utilisés avec des lances à incendies, mais ils peuvent également être utilisés en tant qu'agent moussant dans un extincteur à base d'eau comme décrit dans le brevet EP 621 057. La charge des extincteurs à base d'eau s'exprime en volume ; elle se compose de l'émulseur AFFF dilué de 0,5 à 6 % en volume, le plus souvent de 1 à 3 % en volume dans l'eau. Les charges les plus courantes dans le cas des extincteurs portatifs vont de 1 à 12 litres, mais cette charge peut être beaucoup plus importante et aller jusqu'à 150 litres dans le cas, par exemple, des extincteurs sur roues. En plus de son efficacité extinctrice sur foyer de classe B, l'efficacité d'un extincteur à base d'un émulseur AFFF sur foyer de classe A est supérieure à celle d'un extincteur à eau sans émulseur AFFF. Cette efficacité accrue sur les feux de classe A est due à la présence d'agents tensioactifs fluorés et d'agents tensioactifs non fluorés qui augmentent le pouvoir mouillant de l'eau et lui permettent de mieux enrober et pénétrer les fibres des matériaux solides comme le tissu, le papier, le bois. Cependant, dans les extincteurs contenant un émulseur AFFF comme décrit ci-dessus, même si l'efficacité d'extinction sur les feux de classe A est supérieure à celle de l'eau seule, elle reste toutefois limitée. L'additif AFFF utilisé seul n'a qu'une action physique d'étouffement, de mouillage et de refroidissement au cours de l'extinction ; sous l'effet de la chaleur, l'évaporation de l'eau de constitution de la mousse libère les agents tensioactifs sous forme solide. Ces derniers étant dépourvus de toute action ignifugeante sur le bois, les zones incandescentes peuvent à tout moment provoquer la ré-inflammation et faire échouer l'essai. Le problème est donc de trouver un agent moussant du type émulseur AFFF efficace contre les feux de classe B, utilisable dans un extincteur et ayant en plus une performance accrue sur foyer de classe A.

Une première solution à ce problème a déjà été proposée dans la demande de brevet EP 676 220 qui décrit l'association, en solution aqueuse dans un extincteur, d'un émulseur anti-incendies AFFF et d'un inhibiteur de combustion du type phosphate ou sulfate d'ammonium. Selon la demande EP 676 220, l'émulseur et l'inhibiteur de combustion peuvent se trouver tous deux en pré-mélange avec l'eau

de l'extincteur, mais aussi séparément dans l'extincteur selon l'une ou l'autre des modalités suivantes :

a) l'émulseur ou l'inhibiteur est placé dans une cartouche à opercule, l'autre constituant étant pré-mélangé avec l'eau de l'extincteur ;

5 **b)** l'émulseur et l'inhibiteur sont placés séparément chacun dans une cartouche à opercule ;

c) l'émulseur et l'inhibiteur sont placés tous deux dans une seule cartouche à opercule.

Dans chacun des trois cas (a), (b), ou (c), au moment de l'utilisation, les
10 deux composants, inhibiteur et émulseur, sont utilisés conjointement après dissolution immédiate dans l'eau. Lorsqu'ils se présentent tous deux dans une seule cartouche selon le cas (c), il n'est pas nécessaire qu'ils forment une solution homogène puisqu'au moment de leur utilisation ils sont libérés dans l'eau de l'extincteur et utilisés immédiatement. Cependant, pour faciliter la commercialisation et la mise en
15 oeuvre d'un tel mélange, il est souhaitable que l'inhibiteur et l'émulseur puissent se présenter sous forme d'un produit liquide unique prêt à l'emploi, présentant une bonne stabilité au stockage et pouvant résister à des conditions extrêmes de stockage comme, par exemple, des cycles congélation / décongélation.

Il a maintenant été trouvé que l'addition à l'inhibiteur de combustion et à
20 l'émulseur AFFF de quantités suffisantes d'urée, d'acide citrique et d'éthylène glycol ou de propylène glycol permet d'obtenir une solution présentant une bonne stabilité au stockage, même dans des conditions extrêmes de température. Cette solution peut être utilisée comme agent extincteur pour feux de classe A et de classe B dans un appareil extincteur.

25 La présente invention a donc pour objet une composition extinctrice pour extincteur à mousse ou à eau pulvérisée comprenant en solution aqueuse au moins un émulseur anti-incendies AFFF et au moins un inhibiteur de combustion, ainsi que de l'urée, de l'acide citrique et de l'éthylène (ou propylène)glycol, l'ensemble se présentant sous forme d'une solution homogène et limpide dont l'aspect n'est pas
30 modifié même après congélation.

La composition extinctrice selon l'invention peut être utilisée en pré-mélange avec l'eau de l'extincteur ou bien elle peut être placée dans une cartouche à opercule à l'intérieur de l'extincteur. Dans le deuxième cas, au moment de l'utilisation elle est mise au contact de l'eau de l'extincteur et elle se dissout instantanément. La
35 solution diluée résultante est une solution moussante qui est projetée sous forme de mousse aqueuse et permet l'extinction des feux de classe A et de classe B.

Quelle que soit la capacité de l'appareil extincteur, le taux d'utilisation de la composition objet de la présente invention est compris entre 5 et 35 volumes que

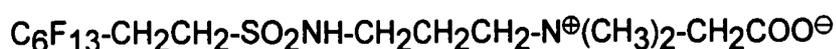
l'on complète à 100 volumes par de l'eau, généralement de l'eau de ville. La dose d'emploi préférentielle de la composition extinctrice est comprise entre 7 et 25 volumes, et plus particulièrement entre 9 et 18 volumes, pour 100 volumes au total de solution aqueuse.

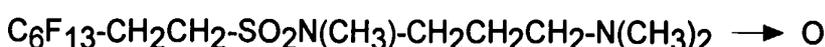
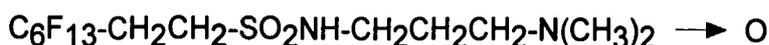
5 Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser l'un quelconque des inhibiteurs de combustion connus ou un mélange de tels inhibiteurs. Parmi les inhibiteurs connus on utilise de préférence les phosphates de mono- ou de di-ammonium, les phosphates mixtes d'ammonium et d'ions métalliques alcalins, les sulfates d'ammonium, et les mélanges de tels produits. Parmi ceux-ci, l'orthophosphate de
10 monoammonium, l'orthophosphate de diammonium et le sulfate d'ammonium sont choisis préférentiellement, et plus particulièrement l'orthophosphate de diammonium.

L'effet de l'inhibiteur de combustion se manifestant essentiellement sur les feux de classe A, la teneur à incorporer dans la composition extinctrice dépend du niveau de performances souhaitées sur ce type de foyer. La quantité d'inhibiteur doit
15 être suffisante pour atteindre un bon niveau de performances mais ne doit pas être trop élevée car il y a risque de dépasser la limite de solubilité, ce qui peut provoquer l'apparition d'un dépôt. Dans le cadre de l'invention, on incorpore dans la composition extinctrice de 5% à 25% en poids, de préférence de 8% à 15% en poids d'au moins un inhibiteur de combustion.

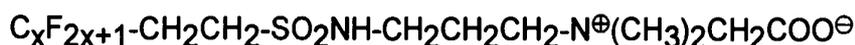
20 On peut utiliser tout émulseur AFFF connu, comprenant en solution aqueuse au moins un agent tensioactif fluoré, au moins un agent tensioactif non fluoré, et au moins un co-solvant, de préférence un monoalkyléther de mono- ou di-éthylène (ou propylène)glycol. L'émulseur AFFF contient avantageusement 5 à 25 % en poids, de préférence entre 7 et 18 % en poids, d'agent(s) tensio actif(s) fluoré(s), de 2 à 20 %
25 en poids, de préférence entre 4 et 18 % en poids, d'agent(s) tensio actif(s) non fluoré(s), et de 20 à 50 % en poids, de préférence entre 30 et 45 % en poids, de co-solvant(s). L'émulseur peut également contenir divers additifs tels que :

- un agent antigel comme l'éthylène glycol ou le propylène glycol,
 - un anticorrosif tel que le tolyltriazole,
 - 30 - un conservateur tel que le benzoate de sodium,
 - un stabilisateur de pH tel que l'ammoniaque, la diéthanolamine ou l'urée.
- Comme exemples non limitatifs d'agents tensioactifs fluorés pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer ceux de formules:

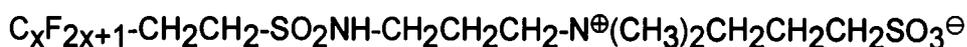




ainsi que les mélanges de bétaines de formule :



les mélanges de sulfobétaines de formule :



et les mélanges d'oxydes de formule :



formules dans lesquelles x est un nombre entier pair allant de 6 à 16, la teneur du mélange en composé à radical C_6F_{13} étant d'au moins 50 % en poids.

Les agents tensioactifs non fluorés sont choisis préférentiellement parmi les anioniques, les non-ioniques ou les amphotères, possédant une chaîne latérale hydrocarbonée de 5 à 14 atomes de carbone, de préférence de 8 à 12 atomes de carbone.

Grâce à ses tensioactifs, l'émulseur AFFF présent dans la composition extinctrice améliore le mouillage et la pénétration de l'inhibiteur dans le bois, ce qui augmente l'action inhibitrice sur foyer de classe A. Mais son effet principal résidant dans l'extinction des feux de classe B, le niveau de performance souhaité sur ce type de foyer conduit à incorporer plus ou moins d'émulseur AFFF. Dans le cadre de l'invention, on recommande d'incorporer dans la composition extinctrice de 10 % à 30 % en poids, de préférence de 15 % à 25 % en poids d'émulseur AFFF.

L'émulseur AFFF et l'inhibiteur de combustion décrits ci-dessus constituent les principes actifs de la composition extinctrice, c'est à dire les agents responsables de l'effet extincteur sur feux de classe A et de classe B. Afin de réunir ces deux composants en un seul produit, se présentant sous forme d'une solution limpide, homogène et stable, on préconise dans la présente invention de rajouter des quantités adaptées d'urée, d'acide citrique et d'éthylène ou (propylène)glycol. Il n'est pas exclu que l'un ou l'autre de ces composants, et plus particulièrement l'urée ou l'éthylène (ou propylène)glycol soient déjà présents dans l'émulseur AFFF. Si tel est le cas, il faut en tenir compte lors de la préparation de la composition extinctrice objet de la présente invention, c'est-à-dire intégrer les quantités de ces composants provenant éventuellement de l'émulseur dans les teneurs finales de la composition extinctrice. Cependant, il faut signaler que les quantités d'urée, d'acide citrique et d'éthylène ou (propylène)glycol, éventuellement présentes dans l'émulseur AFFF sont généralement assez faibles par rapport aux quantités additionnées intentionnellement dans la composition extinctrice. Au total, dans le cadre de l'invention, la teneur en urée à incorporer dans la composition varie de 5 % à 20 % en poids, de préférence de 8 % à 15 % en poids ; la teneur en acide citrique varie de 1 % à 7 % en poids, de préférence de 2 % à 4 % en poids et la teneur en éthylène (ou propylène)glycol varie de 2 % à 15 % en poids, de préférence de 3 % à 10 % en poids.

La préparation d'une composition extinctrice selon l'invention ne requiert pas de précaution particulière et peut être réalisée par simple mélange des différents constituants jusqu'à homogénéisation. Pour accélérer l'homogénéisation, on peut opérer en chauffant à une température comprise entre la température ambiante et celle d'ébullition du mélange, de préférence à une température comprise entre 30 et 60°C. La seule précaution à prendre est liée au risque de formation de mousse lors de l'incorporation de l'émulseur AFFF; il faut donc veiller à ne pas agiter trop vigoureusement la solution pour limiter la formation de mousse qui peut s'avérer gênante. Après avoir ajouté tous les ingrédients, la préparation de la composition extinctrice est terminée lorsque le mélange devient limpide et homogène.

La stabilité des compositions extinctrices selon l'invention peut être évaluée au moyen des tests de sédimentation et d'utilisation après gel dont les principes sont décrits dans la norme française NF S 60 210 (*Liquides émulseurs pour mousses physiques pour feux d'hydrocarbures et de liquides polaires - spécifications et méthodes d'essais*).

Test de sédimentation

- Centrifuger un échantillon, à une accélération de $6000 \text{ m.s}^{-2} \pm 1000 \text{ m.s}^{-2}$ pendant 10 min.

- Mesurer alors le volume de sédiments.

5 Pour satisfaire au test de sédimentation, la teneur en matières en suspension ne doit pas excéder 1,50 % en volume.

Test d'utilisation après gel

10 - Placer un échantillon dans une chambre froide de telle sorte qu'il soit pris en masse et l'y maintenir pendant au moins 12 heures.

- A l'issue de cette période, sortir l'échantillon et le laisser se dégeler complètement à température ambiante.

- Répéter 4 fois ce cycle gel et dégel, sans agiter le liquide.

- Examiner visuellement l'échantillon.

15 Pour satisfaire au test d'utilisation après gel, l'échantillon ne doit pas présenter de séparation de phase lors d'un examen visuel.

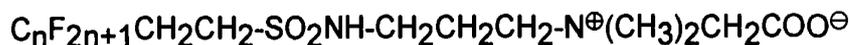
Les tests d'extinction de foyers de classe A et de classe B sont ceux décrits dans la norme européenne EN 3 (*Extincteurs d'incendies portatifs, partie 3-1 Appellation, durée de fonctionnement, foyer-types des classes A et B et partie 3-4 Charges, foyers minimaux exigibles*).

EXEMPLES

25 Dans les exemples suivants, qui illustrent l'invention sans la limiter, les parties et les pourcentages indiqués sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

On dispose d'un émulseur anti-incendies AFFF spécialement conçu pour être utilisé dans un extincteur portatif, comprenant les constituants suivants en solution aqueuse :

30 - 10,8 % d'un mélange de bétaïnes fluorées de formule :

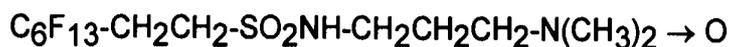


ayant la composition pondérale suivante :

n	6	8	10	12	14	16
%	70	23	5	1,5	0,4	0,1

35

- 6,1 % d'oxyde d'amine fluorée de formule :



- 7,8 % d'alkyl (C₈ et C₁₀) amidoéther propionate de formule :



- 3,5 % d'alkyl (C₈ et C₁₀) -glucoside

10 - 30 % de mono-n-butyléther du diéthylèneglycol (C₄H₉O-C₂H₄-O-C₂H₄OH)

- 2,1 % de diéthanolamine

EXEMPLE 1

A 40°C et sous agitation modérée, on mélange les constituants suivants :

- 15 - 530 parties d'eau déminéralisée,
 - 115 parties d'orthophosphate de diammonium (inhibiteur de combustion),
 - 100 parties d'urée,
 - 35 parties d'acide citrique,
 - 180 parties de l'émulseur anti-incendies AFFF,
20 - 40 parties de propylène glycol.

On maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide, constituant ainsi une composition extinctrice conforme à l'invention.

Cette composition extinctrice présente les caractéristiques suivantes :

- 25 • masse volumique : 1,13 g/cm³
 • pH : 6,4
 • Sédimentation : < 0,1 % (en volume)
 • Test d'utilisation après gel: pas de déphasage
 • Viscosité à 0°C : 9,8 mPa.s

30 Après dilution de la composition extinctrice à l'eau déminéralisée, à raison de
1 volume de composition pour 6 volumes d'eau, la solution résultante présente une
tension superficielle de 16,0 mN/m et une tension interfaciale sur le cyclohexane de
1,3 mN/m.

35 Après dilution de la composition extinctrice à l'eau déminéralisée, à raison de
1 volume de composition pour 9 volumes d'eau, la solution résultante présente une
tension superficielle de 16,0 mN/m et une tension interfaciale sur le cyclohexane de
1,4 mN/m.

EXEMPLES 2 A 6 : Evaluation sur foyers de classe A et de classe B d'une composition extinctrice, selon l'invention, en extincteurs portatifs en pré-mélange.

On incorpore 1 litre de composition extinctrice préparée à l'exemple 1 dans un extincteur portatif à eau pulvérisée de capacité 6 litres (ou 9 litres), puis on complète à 6 litres (ou 9 litres) avec de l'eau de ville. On charge ainsi 3 appareils extincteurs de capacité 6 litres et 2 appareils extincteurs de capacité 9 litres pour réaliser les essais d'extinction selon la norme européenne EN 3. Le tableau suivant indique les performances obtenues sur les foyers.

10

Exemple	Capacité extincteur	Foyer type testé	Obtention de l'extinction (temps d'extinction)	Exigence minimale de la norme EN3
2	6 litres	183 B	oui (1 min 35 sec)	113 B
3	6 litres	233 B	oui (2 min 06 sec)	113 B
4	6 litres	21 A	oui (2 min 43 sec) ^(a)	8 A
5	9 litres	233 B	oui (1 min 05 sec)	183 B
6	9 litres	27 A	oui (5 min 46 sec) ^(b)	13 A

^(a) En une intervention selon EN 3, le temps maximal autorisé étant de 5 minutes.

^(b) En deux interventions selon EN 3, le temps maximal autorisé étant de 7 minutes.

EXEMPLES 7 ET 8 : Evaluation sur foyers de classe A et de classe B d'une composition extinctrice, selon l'invention, en extincteurs portatifs en pré-mélange.

15

En procédant comme à l'exemple 1, on mélange les constituants suivants :

- 525 parties d'eau déminéralisée,
- 100 parties d'orthophosphate de diammonium (inhibiteur de combustion),
- 100 parties d'urée,
- 35 parties d'acide citrique,
- 200 parties de l'émulseur anti-incendies AFFF,
- 40 parties de propylène glycol,

20

et on maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

25

La composition extinctrice ainsi préparée, conforme à l'invention, présente un taux de sédiments inférieur à 0,1 % (en volume) et ne présente pas de séparation de phase lorsqu'elle est soumise au test d'utilisation après gel.

30

On incorpore 1 litre de cette composition extinctrice dans un extincteur portatif à eau pulvérisée de capacité 6 litres, puis on complète à 6 litres avec de l'eau de ville. On charge ainsi 2 appareils extincteurs de capacité 6 litres pour réaliser des essais d'extinction de foyer A et B selon la norme européenne EN 3. Le tableau suivant indique les performances obtenues.

Exemple	Capacité extincteur	Foyer type testé	Obtention de l'extinction (temps d'extinction)	Exigence minimale de la norme EN3
7	6 litres	233 B	oui (1 min 40 sec) ^(a)	113 B
8	6 litres	13 A	oui (1 min 14 sec)	8 A

(a) En une intervention selon EN 3, le temps maximal autorisé étant de 5 minutes.

EXEMPLE 9 (COMPARATIF)

On mélange à 40°C et sous agitation modérée les constituants suivants :

- 5 - 723 parties d'eau déminéralisée,
- 269 parties d'orthophosphate de diammonium (inhibiteur de combustion),
- 8 parties de l'émulseur anti-incendies AFFF ci-dessus,

et on maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

10 Lorsqu'on laisse refroidir la solution à température ambiante, il y a séparation de phases. L'agent extincteur ainsi préparé n'est pas stable à température ambiante ; il perd son homogénéité lors du refroidissement de 40°C à la température ambiante (environ 20°C).

EXEMPLES 10 A 14

15 On prépare plusieurs agents extincteurs composés, comme ingrédients de base, d'un émulseur anti-incendies AFFF et d'un inhibiteur de combustion, ainsi que d'urée, d'acide citrique et de propylène glycol, en mélangeant les constituants à 40°C et sous agitation modérée comme à l'exemple 9, et en complétant à 1000 parties avec de l'eau déminéralisée. Contrairement à l'exemple 9, toutes les compositions
20 ainsi préparées sont stables à température ambiante et conservent leur homogénéité lors du refroidissement de 40°C à la température ambiante.

Afin de tester plus sévèrement la stabilité des compositions, on les soumet au test d'utilisation après gel.

25 Les compositions et les résultats de l'évaluation de leur stabilité sont rassemblés dans le tableau suivant. Les compositions sont indiquées en parties en poids.

Exemple	10 (comparatif)	11 (comparatif)	12 (comparatif)	13	14
orthophosphate de diammonium	115	115	115	115	115
Sulfate d'ammonium	0	0	0	0	0
Emulseur AFFF	180	180	180	180	180
Urée	100	120	80	100	100
Acide citrique	35	35	35	35	35
Propylène glycol	0	0	0	50	70
Eau (qsp 1000)	570	550	590	520	500
Stabilité à température ambiante	Stable	Stable	Stable	Stable	Stable
Stabilité au test d'utilisation après gel	Déphasage	Déphasage	Déphasage	Pas de déphasage	Pas de déphasage

L'évaluation de la stabilité montre que les compositions comparatives des exemples 10 à 12 sont stables à température ambiante, mais leur stabilité est insuffisante pour résister au test d'utilisation après gel de la norme NF S 60 210; à l'issue de ce test, il apparaît un déphasage et les compositions des exemples 10 à 12 perdent leur homogénéité initiale. Par contre, les compositions des exemples 13 et 14, conformes à l'invention, ne présentent pas de déphasage même après le test d'utilisation après gel.

REVENDICATIONS

5 **1.** Composition extinctrice pour extincteur à mousse ou à eau pulvérisée, comprenant en solution aqueuse au moins un émulseur anti-incendies AFFF et au moins un inhibiteur de combustion, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, des quantités suffisantes d'urée, d'acide citrique et d'éthylène (ou propylène)glycol pour obtenir une solution homogène et limpide dont l'aspect n'est pas modifié même après congélation.

10 **2.** Composition extinctrice selon la revendication 1 sous forme d'une solution aqueuse comprenant, en poids:

- de 10 % à 30 % (de préférence de 15 % à 25 %) d'un émulseur anti-incendies AFFF,

15 - de 5 % à 25 % (de préférence de 8 % à 15 %) d'au moins un inhibiteur de combustion,

- de 5 % à 20 % (de préférence de 8 % à 15 %) d'urée,

- de 1 % à 7 % (de préférence de 2 % à 4 %) d'acide citrique, et

20 - de 2 % à 15 % (de préférence de 3 % à 10 %) d'éthylène glycol ou de propylène glycol.

25 **3.** Composition extinctrice selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'émulseur AFFF est une solution aqueuse comprenant au moins un agent tensioactif fluoré, au moins un agent tensioactif non fluoré, et au moins un co-solvant, de préférence un monoalkyléther de mono- ou di-éthylène (ou propylène)glycol.

30 **4.** Composition extinctrice selon la revendication 3, dans laquelle l'émulseur AFFF contient de 5 à 25 % en poids, de préférence entre 7 et 18 % en poids, d'agent(s) tensioactif(s) fluoré(s), de 2 à 20 % en poids, de préférence entre 4 et 18 % en poids, d'agent(s) tensioactif(s) non fluoré(s), et de 20 à 50 % en poids, de préférence entre 30 et 45 % en poids, de co-solvant(s).

35 **5.** Composition extinctrice selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle l'inhibiteur de combustion est choisi parmi les phosphates de mono- ou de di-ammonium, les phosphates mixtes d'ammonium et d'ions métalliques alcalins, les sulfates d'ammonium, et les mélanges de tels produits.

6. Composition extinctrice selon la revendication 5, dans laquelle l'inhibiteur de combustion est choisi parmi l'orthophosphate de monoammonium, l'orthophosphate de diammonium et le sulfate d'ammonium.

5 **7.** Composition extinctrice selon la revendication 6, dans laquelle l'inhibiteur de combustion est l'orthophosphate de diammonium.

10 **8.** Extincteur à mousse ou à eau pulvérisée contenant, pour un volume total de 100 parties, 5 à 35 parties en volume d'une composition extinctrice selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Extincteur selon la revendication 8, caractérisé en ce que la composition extinctrice représente de 7 à 25 %, de préférence de 9 à 18 % du volume total.

15 **10.** Utilisation d'un extincteur selon la revendication 8 ou 9 pour combattre les feux de la classe A et de la classe B.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 950 000	1-10
A	DATABASE WPI	1-10
A	WO 90 0000	1-10
A		1-10
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)		
A62D		
A	DATABASE WPI	1-10
		-/--
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.02 (F04C13)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	DATABASE WPI	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.02 (F04C13)



(12) **United States Patent**

(10) **Patent No.:** US 6,000,000
(45) **Date of Patent:** Nov 02, 2000

(54) **WATER BASED LIQUID FOAM
EXTINGUISHING FORMULATION**

(75) Inventors:

(73) Assignee:

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

OTHER PUBLICATIONS

(21) Appl. No.: 150,000

(22) Filed: Feb 01, 1997

(51) **Int. Cl.**⁷

(52) **U.S. Cl.**

(58) **Field of Search**

(56) **References Cited**
U.S. PATENT DOCUMENTS

(57) **ABSTRACT**

A liquid foam extinguishing formulation comprising a water soluble ammonium salt, a film-forming amphoteric fluorine surfactant, a foam-forming amphoteric co-surfactant, and a frostproofing agent, wherein the formulation is a stable, storable, ready to use, and frostproof single solution.

19 Claims, No Drawings

US 6,000,000

1

WATER BASED LIQUID FOAM EXTINGUISHING FORMULATION

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to water-based liquid foam extinguishing formulations. There are three groups of extinguishing formulations. They include the universally usable extinguishing powders which normally contain monoammonium phosphate and ammonium sulfate as their extinguishing agents, which are projected with CO₂ as propellant gas. Disadvantages of extinguishing powders are the residues left after the extinguishing process and the emission of dust into the environment.

The second group of extinguishing formulations includes the so-called halons where halogenated hydrocarbons act as extinguishing agents. The halogenated hydrocarbons evaporate completely, but are no longer acceptable on account of the threat they pose to the environment.

The third group comprises extinguishing liquids. This group includes foams based on fluorine surfactants which are also known as lightwater foams or AFFFs (aqueous film-forming foams). Foams such as these are unstable and flowable and spread very quickly over surfaces on which they form a covering film layer. They cover the surface of a burning liquid, for example burning petrol, very quickly. The fluorine surfactants have a very low surface tension (15 to 18 mN/m) and provide the foam with the ability to wet surfaces very thoroughly. However, since they are low foamers and form unstable foams, fluorine surfactants are combined with a co-surfactant in order to obtain a certain degree of foaming and stability of the foam formed. Foams of this type are described in EP 0 300 070 B1 and in EP 0 676 220 A1.

However, fluorine surfactants have the undesirable property that, after dissolution in water, they separate in the event of storage of the extinguishing formulation, thus making it unstable. In order to overcome this problem, therefore, it is known that the extinguishing formulation can be initially introduced in the form of two different components which are only mixed immediately before discharge of the extinguishing formulation from a fire extinguisher. However, this is complicated and requires a special design of the fire extinguisher itself.

The problem addressed by the present invention was to provide a water-based liquid foam extinguishing formulation which would be present in a stable, storable and ready-to-use form. The extinguishing agent would be suitable both for fire class A (glowing solids) and for fire class B (liquid combustible materials and those which become liquid) according to DIN EN 2. In addition, it would be frostproof and both storable and usable over a broad temperature range.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides a water-based liquid foam extinguishing formulation in a stable, storable, ready-to-use and frostproof form. The formulation according to the invention contains:

- a) at least one water-soluble ammonium salt,
- b) at least one amphoteric fluorine surfactant as film-forming agent
- c) at least one amphoteric co-surfactant as foam-former and
- d) at least one frostproofing agent in the form of a single solution.

2

The extinguishing formulation according to the invention is stable in storage over a broad temperature range of -20° C. to +60° C. and does not separate, i.e. remains stable. In addition, the extinguishing formulation is chloride-free and does not promote corrosion. In a preferred embodiment, it contains at least two different frostproofing agents in combination with one another.

The simultaneous presence of ammonium salt, frostproofing agent and fluorine surfactant produced problems which had an adverse effect on stability (separation) and on the foaming properties. These problems were solved by using both the fluorine surfactant and the co-surfactant in amphoteric form. Given a combination of at least two frostproofing agents, there is no need for an overly high concentration of frostproofing agent (which promotes precipitation of ammonium salt), even to achieve frost resistance down to -20° C., by virtue of a synergistic effect. The extinguishing formulation according to the invention shows excellent foaming and extinguishing properties. The foaming number is in the range from 5 to 6 l foam/kg extinguishing formulation and, more particularly, of the order of 6 l foam/kg extinguishing liquid. The water half life value of a discharged foam, i.e. the time in minutes in which the foam loses half the liquid originally used, can be adjusted to between 20 and 40 minutes according to the surfactants used and the quantities in which they are used. It is crucial that all the constituents of the extinguishing formulation be present in a single solution and that the solution be storable pending use and remain ready for use in a commercially available hand fire extinguisher (capacity ca. 9 l). The foam may be discharged in the usual way by means of a pressurized gas supply, for example in the form of a CO₂ cartridge, provided on the fire extinguisher.

The frostproofing agents are preferably nonionic which has a positive effect on freedom from corrosion. Suitable frostproofing agents are frostproofing agents in the form of organic compounds, more particularly polyhydric alcohols, especially in combination with urea. Suitable combinations are glycol and urea or glycerol and urea, the ratio by weight of polyhydric alcohol to urea preferably being from 4:1 to 8:1 and, more particularly, ca. 6:1. By adding urea as the second frostproofing agent, the quantity of polyhydric alcohol required for frost resistance down to -20° C. can be reduced so that precipitation or crystallization of the ammonium salt can be prevented. Normally, the frostproofing agent contains ca. 20 to 35% by weight and, more particularly ca. 30% by weight of polyhydric alcohol and 3 to 10% by weight and, more particularly, ca. 5% by weight of urea.

The ammonium salts used are normally monoammonium orthophosphate or diammonium orthophosphate. The quantity of ammonium salt is several times higher than the total quantity of surfactant. The quantity by weight of ammonium salt is normally at least 10 times higher and preferably at least 20 times higher than the total quantity by weight of surfactant. Normally, it is about 25 to 30 times higher. The co-surfactant and fluorine surfactant are also present in different quantities with one another. More fluorine surfactant than co-surfactant is required. Thus, the quantity of fluorine surfactant is at least twice as high as and preferably 3 to 4 times higher than the quantity of co-surfactant. Suitable co-surfactants are amphoteric hydrocarbon surfactants which can be divided into ampholytes and betaines, the betaines also including the sulfobetaines. Examples of co-surfactants are alkyl polyglycosides and fatty acid derivatives, such as fatty acid amides, fatty acid imides and, more particularly, fatty acid amidoalkyl betaines. Typical ampholytes are aminocarboxylic acids. Typical betaines are acid amide, acid imide or imidazoline betaines.

US 6,000,000

3

Amphoteric fluorine surfactants are analogs of hydrocarbon surfactants in which the H atoms are completely or partly replaced by F atoms. Basically, therefore, it is possible to use the same surfactant products as for the co-surfactants, but in fluorine-substituted form. Suitable examples are polyfluoroalkyl amine oxides and, in particular, polyfluoroalkyl betaines and polyfluoroalkyl sulfobetaines. In addition, it has proved to be favorable to use a combination of at least two different fluorine surfactants of which one shows higher heat resistance than the other. The fluorine surfactant with the higher temperature resistance may be selected in particular from polyfluoroalkyl betaines.

The pH value of the extinguishing formulation according to the invention is mildly acidic and is normally in the range from pH 4.5 to 5. This is due to the slightly acidic properties of the ammonium salts, especially monoammonium and diammonium phosphate.

The quantity of ammonium salt in the extinguishing formulation can be varied within wide limits and is normally between 1 and 30% by weight and, more particularly, between 5 and 15% by weight, based on the total weight of the water-based extinguishing formulation. Relatively small quantities of other constituents, such as thickener, corrosion inhibitor and foam stabilizer, may also be present. However, these constituents are not essential. The use and quantity of a thickener depends on the design of the discharge nozzle of a fire extinguisher. A thickener which may be present in the extinguishing formulation in quantities of 0.01 to 0.2% by weight improves the stability of the extinguishing formulation against separation. A thickener also has a positive effect on the stability of the foam discharged towards organic solvents, such as alcohol and spirit. Suitable thickeners are those based on polysaccharides. The upper limit of ca. 0.2% by weight to the quantity of thickener used arises out of the fact that the foam is still supposed to flow after discharge. Fire extinguishers with nozzles which spray very finely produce rich stable foams even without a thickener so that, in their case, a thickener may be used in very small quantities or omitted altogether.

Suitable corrosion inhibitors are imidazoline derivatives, acetylene glycol derivatives or sodium nitrite. They are generally present in the extinguishing formulation in quantities of 0.01 to 0.5% by weight. A particularly suitable stabilizer is butyl diglycol which may be present in the extinguishing formulation in a quantity of 0.1 to 5.0% by weight.

In one particular embodiment, the extinguishing formulation according to the invention may have the following composition in percentages by weight, based on the total quantity of water-based extinguishing formulation:

- 1% to 30%, more particularly 5% to 15% by weight of ammonium salt;
- 0.05% to 2.0%, more particularly 0.1% to 1.0% by weight of amphoteric fluorine surfactant;
- 0.05% to 1.0%, more particularly 0.1% to 0.5% by weight of amphoteric co-surfactant;
- 15% to 40%, more particularly 25% to 35% by weight of frostproofing agent, more particularly a mixture of agents;
- 0.1% to 5.0%, more particularly 0.1% to 2.5% by weight of foam stabilizer;
- 0.01% to 0.2%, more particularly 0.01% to 0.1% by weight of thickener;
- 0.01% to 0.5%, more particularly 0.1 to 0.5% by weight of corrosion inhibitor; and

the balance water. The mixture of frostproofing agents is preferably made up of 70% to 95% by weight of polyhydric alcohol and 30% to 5% by weight of urea.

4

Further particulars and advantages of the invention will become apparent from the following Examples, which are illustrative of the invention and which do not limit the invention as claimed below.

EXAMPLE 1

35% by weight of tap water are introduced into a stirred vessel and 6% by weight of diammonium phosphate and 6% by weight of urea are dissolved therein while stirring. 20% by weight of glycerol is then added with continuous stirring, a clear solution being obtained as precursor 1 of the product.

In a second stirred vessel, 3.6% by weight of a polyfluoroalkyl betaine in the form of a 25% by weight solution in a mixture of ethanol and water (1:1) are dissolved while stirring in 92.7% by weight of water. 1.4% by weight of a cocofatty acid diethanolamide in the form of a 30% by weight solution in water is then added. Finally, 2.3% by weight of butyl diglycol are added. 33% by weight of this solution are then slowly added with stirring to precursor 1. A clear solution with a foaming value of 6 l/kg and a water half life value of 20 minutes is obtained. The solution is stable. When a commercially available 9 liter fire extinguisher is filled with the solution, Standard Object 27A or 183B according to EN3 can be extinguished with one filling.

EXAMPLE 2

40% by weight of tap water are introduced into a stirred vessel and 4% by weight of monoammonium phosphate and 5.5% by weight of urea are dissolved therein while stirring. 28% by weight of ethylene glycol is then added with continuous stirring, a clear solution being obtained as precursor 1 of the product.

In a second stirred vessel, 4.5% by weight of a polyfluoroalkyl sulfobetaine in the form of a 27% by weight solution in a mixture of ethanol and water (1:1) are dissolved while stirring in 82.5% by weight of water. 1.2% by weight of an alkyl polyglycoside in the form of a 50% by weight aqueous solution and 1.8% by weight of a fatty acid imide dissolved beforehand in water to form a 30% by weight solution are then added. Finally, 4.0% by weight of butyl diglycol and 6.0% by weight of propylene glycol are added. 22.5% by weight of this solution are slowly added with stirring to precursor 1. A clear solution stable at +60° C. to -20° C. is obtained. The solution has a foaming number of 6 l/kg and a water half life of 20 minutes. When a commercially available 9 liter fire extinguisher is filled with this solution, Standard Object 21 A or 233B according to EN3 can be extinguished with one filling.

What is claimed is:

1. A liquid foam extinguishing formulation comprising a water soluble ammonium salt, a film-forming amphoteric fluorine surfactant, a foam-forming amphoteric co-surfactant, and a frostproofing agent, wherein the formulation is a stable, storable, ready to use, and frostproof single solution, and wherein the weight ratio of ammonium salt to amphoteric fluorine surfactant and amphoteric co-surfactant is at least 10:1.

2. A formulation as claimed in claim 1 that is stable from -20° C. to +60° C.

3. A formulation as claimed in claim 2, wherein the frostproofing agent is an organic compound.

4. A formulation as claimed in claim 3, wherein the frostproofing agent is a combination of at least two organic compounds.

5. A formulation as claimed in claim 4, wherein the frostproofing agent comprises a polyhydric alcohol and urea in a ratio by weight of polyhydric alcohol to urea of 4:1 to 8:1.

US 6,000,000

5

6. A formulation as claimed in claim 5, wherein the ratio by weight of polyhydric alcohol to urea is about 6:1.

7. A formulation as claimed in claim 1, wherein the weight ratio of amphoteric fluorine surfactant to amphoteric co-surfactant is at least 2:1.

8. A formulation as claimed in claim 7, wherein the weight ratio of amphoteric fluorine surfactant to amphoteric co-surfactant is 3:1 to 4:1.

9. A formulation as claimed in claim 1, wherein the weight ratio of ammonium salt to amphoteric fluorine surfactant and amphoteric co-surfactant is at least 20:1.

10. A formulation as claimed in claim 1, comprising at least two different amphoteric fluorine surfactants, wherein one of said surfactants has higher temperature resistance than another.

11. A formulation as claimed in claim 1 comprising 1% to 30% by weight of ammonium salt.

6

12. A formulation as claimed in claim 11 comprising 5% to 15% by weight of ammonium salt.

13. A formulation as claimed in claim 1 comprising a thickener.

14. A formulation as claimed in claim 13, wherein the thickener is a polysaccharide-based thickener.

15. A formulation as claimed in claim 1 comprising a corrosion inhibitor.

16. A formulation as claimed in claim 1 comprising a foam stabilizer.

17. A formulation as claimed in claim 16, wherein the foam stabilizer is butyl diglycol.

18. A formulation as claimed in claim 1, said formulation being free of ionic halogen.

19. A formulation as claimed in claim 1 having a foaming number of 5 to 7 l foam/kg formulation.

* * * * *

RAPPORT DES EXAMINATEURS

EPREUVE ECRITE n° 1

Remarques générales

Il apparaît très nettement que les candidats qui ont proposé les meilleures revendications sont ceux qui ont fourni un effort de compréhension et d'analyse technique de l'invention et de l'art antérieur.

Corrélativement, les candidats qui ont cherché à éluder l'aspect technique de l'épreuve ont fourni :

1. une mauvaise délimitation de l'invention par rapport à l'état de la technique
2. une mauvaise définition de l'invention ce qui les a pénalisés fortement.

Concernant la portée des revendications, il semble utile de rappeler que les revendications doivent répondre à toutes les conditions de brevetabilité et notamment à l'exigence de nouveauté ET d'activité inventive. La recherche d'une protection la plus large possible ne doit en effet pas conduire à la position extrême consistant en une absence totale de protection pour défaut de nouveauté ou d'activité inventive des revendications principales.

1. Analyse de l'invention

Le sujet ne faisait pas appel à des connaissances chimiques particulières. Il était donc techniquement accessible à tous les candidats quelle que soit leur spécialité.

Le texte du client exprimait clairement le problème technique à résoudre et les solutions proposées.

Toutefois, après avoir déterminé le problème et les solutions, les candidats devaient définir l'invention à protéger en prenant en compte les notions de produit (composition), procédé et application, importantes en chimie.

Dans l'épreuve de cette session, il était important de prendre en compte l'art antérieur cité pour déterminer la ou les caractéristiques nouvelles. En outre, il était nécessaire de limiter la portée des revendications avec les caractéristiques nouvelles permettant de résoudre un problème technique par rapport à l'art antérieur (amélioration d'une propriété) en tenant compte de l'analyse des résultats des essais présentés dans la note technique rédigée par le client.

2. Objet de l'invention

Au vu de la lettre du client, il apparaissait que l'invention concernait des compositions extinctrices, concentrées ou diluées aqueuses, comprenant différents constituants dans des ratios particuliers, ainsi que des boîtiers aérosols comprenant ces compositions.

Les teneurs relatives des différents constituants devaient être définies en prenant en compte l'art antérieur cité et les données expérimentales fournies dans la note technique, pour que l'effet technique nouveau (compositions possédant un bas point de gel et une bonne stabilité) soit obtenu.

Il convenait notamment de définir pour chaque composition, en plus des teneurs de chacun des constituants essentiels de la composition, une gamme de rapport pondéral urée/solvant antigel pour que cet effet technique soit obtenu. Ce rapport pondéral devait notamment être déterminé à partir des données fournies dans le tableau 1.

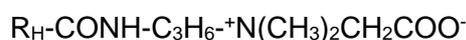
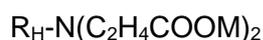
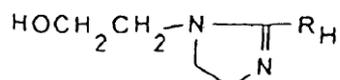
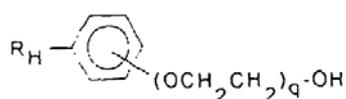
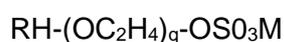
Il convenait également de prévoir des revendications relatives au boîtier aérosol sous pression comprenant une composition extinctrice telle que définie ci-avant.

3. Revendications attendues

1. Composition extinctrice aqueuse comprenant au moins un émulseur AFFF, au moins un inhibiteur de combustion, au moins un solvant antigel et de l'urée, ladite composition étant caractérisée en ce que :
 - le rapport pondéral urée/solvant antigel varie de 1/1 à 5/1,et en ce que :
 - l'émulseur AFFF est présent en une quantité inférieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition,
 - le solvant antigel est présent en une quantité variant de 3 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition,
 - l'urée est présente en une quantité d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition,lesdits pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de ladite composition.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulseur AFFF est présent en une quantité variant de 1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'inhibiteur de combustion est présent en une quantité supérieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'inhibiteur de combustion est présent en une quantité variant de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un tensioactif hydrocarboné.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le tensioactif hydrocarboné est présent en une quantité d'au moins 0,10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
7. Composition extinctrice concentrée comprenant au moins un émulseur AFFF, au moins un inhibiteur de combustion, au moins un solvant antigel et de l'urée, ladite composition étant caractérisée en ce que :
 - le rapport pondéral urée/solvant antigel varie de 1/1 à 5/1,et en ce que :
 - l'émulseur AFFF est présent en une quantité inférieure à 10 parties en poids,
 - le solvant antigel est présent en une quantité variant de 3 à 20 parties en poids,
 - l'urée est présente en une quantité d'au moins 10 parties en poids.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'émulseur AFFF est présent en une quantité variant de 1 à 3 parties en poids.
9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que l'inhibiteur de combustion est présent en une quantité supérieure ou égale à 5 parties en poids.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que l'inhibiteur de combustion est présent en une quantité variant de 5 à 15 parties en poids.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un tensioactif hydrocarboné.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le tensioactif hydrocarboné est présent en une quantité d'au moins 0,10 parties en poids.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulseur AFFF comprend au moins un agent tensioactif fluoré, au moins un agent tensioactif non fluoré et au moins un solvant.
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'émulseur AFFF comprend (i) de 5 % à 25 % en poids d'un ou plusieurs agent(s) tensioactif(s) fluoré(s), (ii) de 2 % à 20 % en poids d'un ou plusieurs agent(s) tensioactif(s) non fluoré(s) et (iii) de 20 % à 50 % en poids de solvant, par rapport au poids total de la composition.
15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que l'émulseur AFFF comprend en outre au plus 10 % en poids d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les anticorrosifs et les conservateurs.

16. Composition extinctrice selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le(s) inhibiteur(s) de combustion est(ont) choisi(s) parmi les orthophosphates les orthophosphates de mono-, di- ou tri-ammonium, les pyrophosphates de mono-, di-, tri- ou tétra-ammonium, le métaphosphate d'ammonium, le polyphosphate d'ammonium, les sels mixtes d'ions métalliques alcalins et d'ammonium-orthophosphate, -pyrophosphate ou -polyphosphate et les sulfates et bisulfates d'ammonium et les mélanges de ces composés.
17. Composition selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisée en ce que le(s) agent(s) tensioactif(s) hydrocarboné(s) est (ont) choisi(s) parmi les composés de formules suivantes :



dans lesquelles R_H représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 4 à 18 atomes de carbone, q est un nombre entier allant de 1 à 16, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ désigne un groupement glucoside, r est un nombre entier allant de 1 à 6, et M désigne un ion métallique alcalin ou un ammonium quaternaire.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le solvant antigel est un glycol.

- 19.** Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que le glycol est choisi parmi l'éthylène glycol et le propylène glycol.
- 20.** Boîtier aérosol comprenant une composition extinctrice telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes, sous pression.
- 21.** Boîtier aérosol comportant une première et une seconde cartouche, caractérisé en ce que :
 - la première cartouche comprend une composition extinctrice concentrée telle que définie à l'une quelconque des revendications 7 à 19, et
 - la seconde cartouche comprend une solution aqueuse, sous pression.
- 22.** Boîtier aérosol comportant une première et une seconde cartouche, caractérisé en ce que :
 - une première cartouche comprenant le ou les émulseur(s) AFFF, le solvant antigel et l'urée d'une composition extinctrice concentrée telle que définie à l'une quelconque des revendications 7 à 19, et
 - une seconde cartouche comprenant l'inhibiteur de combustion d'une composition extinctrice concentrée telle que définie à l'une quelconque des revendications 7 à 19 et une solution aqueuse sous pression.
- 23.** Boîtier aérosol selon la revendication 22, caractérisé en ce que la première cartouche comprend en outre au moins un tensioactif hydrocarboné
- 24.** Boîtier aérosol selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que la pression est supérieure ou égale à 7 bars.

Instructions aux candidats

DEUXIEME EPREUVE ECRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'un problème relatif à la validité, à la contrefaçon et/ou à la procédure de délivrance d'un brevet applicable au territoire français, ainsi qu'une copie au moins partielle de ce brevet, le cas échéant, des renseignements et/ou documents reflétant l'état de la technique le plus pertinent et des agissements contestés dont le client a connaissance à l'égard du brevet en question.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention qui fait l'objet du brevet précédemment évoqué, est effectivement celui qui est indiqué dans le sujet et/ou les documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger, sous la forme d'une consultation, un avis sur le problème soumis par son client, en y incluant l'indication de toutes solutions et procédures qu'il pourrait recommander à ce dernier.

Le candidat devra, dans la rédaction de cet avis, identifier de façon complète et non ambiguë les bases factuelles et juridiques de ses conclusions, veiller à exposer clairement le raisonnement qui l'y conduit, et évaluer l'efficacité prévisible de chacune des voies et/ou possibilités de solution qu'il aura envisagées, en les hiérarchisant par degré de pertinence et d'efficacité, afin d'aider son client dans sa prise de décision.

Pour des raisons d'efficacité de rédaction et de lisibilité de cette consultation, il est recommandé au candidat d'éviter de recopier de longs extraits des documents annexés au sujet ou de textes législatifs ou réglementaires, les éléments de fait ou de droit nécessaires à la compréhension de l'argumentation étant de préférence identifiés par localisation des pages et paragraphes pertinents de ces documents et par référence aux numéros des articles applicables.

SUJET

EPREUVE ECRITE n° 2

Vous êtes le Conseil en Propriété Industrielle habituel de la société TERMIKILL S.A., société spécialisée dans les solutions de lutte contre l'envahissement des habitations par les termites.

Son Président vous écrit aujourd'hui pour vous informer que son concurrent principal, la société Italienne TERMITOFINITO ayant son siège à Milan s'apprête à lancer une gamme de produits, qu'il qualifie sur son site web de « *Réelles Nouveautés* », simultanément en France, en Allemagne et en Grande-Bretagne et que des stocks très importants ont été constitués à Rosas, la ville la plus proche de la frontière française en Espagne.

Les produits de TERMITOFINITO, appelé TF-PRESTO, se présentent sous la forme de bâches plastiques de dimension « 10 m en longueur x 3 m en largeur », mises en rouleaux, comprenant dans leur masse une combinaison d'une poudre de granit et d'un insecticide qui est soit du chlopyriphos, soit de la perméthrine, soit de l'imidaclopride suivant la référence produit, respectivement C, P et IM.

Trois maisons témoins ont été construites à Cergy-Pontoise, sur un terrain humide riche en termites, avec un chemisage des parties sensibles aux termites et un recouvrement des sols en contact avec les fondations pour présentation aux spécialistes du bâtiment. Deux de ces maisons ont déjà trouvé un propriétaire bailleur. On y trouve encore des affiches sur les façades principale avec la mention « *Habitat traité anti-termites* par TERMITOFINITO* », les références de la société TERMITOFINITO, l'adresse de son site web et les mentions « **Nouveaux produits, gamme C, P et IM, fabriqués dans l'UE, Pologne* ».

TERMIKILL est titulaire d'un portefeuille brevets couvrant ses innovations et principaux produits actuellement commercialisés. En particulier, elle dispose notamment d'un brevet français FR 2 888 888 et d'un brevet européen EP 0 738 108 correspondant déposé neuf mois après sous priorité.

Le Président de TERMIKILL S.A. pense que TF-PRESTO est un contrefacteur de la pire espèce et que toutes les mesures possibles doivent être mises en œuvre pour l'empêcher de conquérir le marché. Il compte sur vous. Il a déjà écrit un courrier musclé à TERMITOFINITO pour les informer qu'il compte bien faire respecter ses droits de propriété industrielle, en fournissant une copie de ses deux brevets précités.

La réponse de TERMITOFINITO ne s'est pas fait attendre. TERMITOFINITO prétend qu'il n'est pas du tout contrefacteur car il a lui-même obtenu plusieurs brevets sur les produits de sa gamme *C, P et IM*, et qu'en revanche les brevets FR 2 888 888 et EP 0 738 108 ne sont pas valables ; il a fourni en annexe de sa réponse les documents suivants en support de ses allégations :

- a. un brevet Roselclaf
- b. un abrégé de brevet japonais
- c. une fiche technique sur le benfuracarbe
- d. un document de l'Association Internationale des Propriétaires Termités

Pourtant, vous écrit le Président de TERMIKILL, ses brevets FR 2 888 888 et EP 0738 108 ont bien été délivrés. Il ne comprend pas la réponse de TERMITOFINITO et cela l'inquiète.

Le Président de TERMIKILL vous informe également qu'il est allé sur le chantier des maisons avant leur vente, et qu'il a réussi à découper deux morceaux de bâches plastiques de différentes couleurs pour les faire analyser : un morceau de bâche rouge prélevé autour d'une tuyauterie dans le sous-sol, qui d'après l'analyse réalisée depuis serait constitué d'un film de polyéthylène ou de poly(chlorure de vinyle) avec des gravillons fins intégrés dans la masse et une présence de benfuracarbe , et un morceau de bâche bleue, prélevée entre le mur de la fondation et la terre, dans laquelle de l'imidaclopride a été détecté, le plastique bleu étant au toucher du polypropylène.

Il a également trouvé sur le chantier un sac en toile épaisse avec des inscriptions russes contenant une poudre granuleuse dont les résultats finaux d'analyse ne devraient pas tarder. Les premiers résultats montreraient la présence de benfuracarbe et d'une matière polymérique chimiquement inerte.

Le brevet FR 2 888 888 a été déposé en copropriété avec la société KILLTHEMALL basée à Londres. Depuis 4 ans, la société KILLTHEMALL ne paye plus sa quote-part de taxes annuelles. En outre, la société KILLTHEMALL aurait l'intention de concéder une licence exclusive sur le brevet européen EP 0 738 108 à une société italienne.

Le Président de TERMIKILL S.A. vous demande votre avis sur la validité de ses brevets FR 2 888 888 et EP 0 738 108 (Partie I – 7 points), et sur leur contrefaçon par TERMITOFINITO en présumant les revendications valables dans un premier temps (Partie II – 7 points). Il vous demande également de lui exposer les options et la meilleure stratégie pour faire respecter ses droits de propriété industrielle et assurer la pérennité de son entreprise, en tenant compte du contexte qu'il vous a exposé (Partie III – 6 points).

PJ :

1 - FR 2 888 888	4 - Abrégé XP5555 (JP61162123)
2 - EP 0 738 108 (DRUCKEXEMPLAR)	5 - Fiche technique « Info TOX » sur le benfuracarbe
3 -Brevet Roseclaf	6 - Document de l'Association Internationale des Propriétaires termités

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

①1 N° de publication : **FR 2 888 888 B1**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national

⑤1 Int Cl⁸ : 61 F 5/01 (2013.01)

⑫

BREVET D'INVENTION

⑫② Date de dépôt : 7 juin 2004

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
 demande :

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
 présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
 apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑫⑦ Demandeur(s) : TERMIKILL S.A. - FR
 KILLTHEMALL Inc. - UK

⑫⑧ Inventeur(s) :: Henri Boston, FR
 Nadine Cheval, FR
 Jane London, UK

⑫⑨ Titulaire(s) : TERMIKILL S.A. - FR
 KILLTHEMALL Inc. - UK

⑫⑩ Mandataire(s) :

⑫⑪

PROCÉDÉ ET MATÉRIAUX POUR LA PROTECTION- ANTITERMITE DES CONSTRUCTIONS

⑫⑫

La présente invention est relative à la protection anti-termite des constructions. Procédé pour la protection anti-termite des constructions, consiste à étendre sur la totalité de la surface constructible découverte par les travaux de terrassement, y compris les fondations, un film de matière plastique qui est imprégné dans la masse d'un composé insecticide, l'ensemble étant capable de diffuser lentement l'insecticide. La présente invention est également relative à un film de matière plastique, caractérisé en ce qu'il est imprégné dans la masse d'un composé insecticide.

PROCÉDÉ ET MATÉRIAUX POUR LA PROTECTION ANTI-TERMITE DES CONSTRUCTIONS

5 La présente invention est relative à la protection préventive anti-termite des constructions.

A l'heure actuelle, la protection des constructions à l'encontre de la pénétration des isoptères (termites) nuisibles est généralement opérée par épandage, pulvérisation ou injection de produits insecticides à des
10 doses qui doivent se révéler suffisantes pour assurer une protection de plusieurs années. L'interdiction d'utilisation de certains insecticides efficaces mais présentant des nuisances toxiques et écotoxiques accentuées a amené à avoir recours à des substances moins dangereuses, mais moins stables chimiquement, de sorte qu'il y a lieu de
15 renouveler les opérations à des intervalles de temps plus réduits, ce qui pose des problèmes délicats par suite de la dissémination, dans l'environnement, de matières indésirables.

De plus, ces traitements de renouvellement préventifs et curatifs sont effectués par définition après la construction du bâtiment, et il faut
20 donc percer les murs, dalles etc., ce qui se traduit par des travaux lourds, coûteux, provoquant des désagréments et dont l'efficacité totale est difficile à assurer, car on ne peut pas toujours percer le nombre recommandé de trous. Par ailleurs, après la construction, certains endroits peuvent se révéler être inaccessibles à de tels traitements curatifs et/ou préventifs.

25 Enfin, la tentation peut être grande, pour tenter d'augmenter l'efficacité des traitements curatifs et/ou préventifs, de sur-doser le produit, notamment autour des endroits inaccessibles avec des risques évidents de pollution qui étaient précisément ceux que l'on souhaitait éviter.

30 Si l'on rappelle qu'il suffit d'un ou de quelques lieux de passage, très peu nombreux, non protégés, pour que les termites puissent investir une construction et y provoquer les dommages que l'on connaît, on mesure la gravité du problème et les lacunes obligatoirement graves des

traitements préventifs de renouvellement et/ou curatifs même bien exécutés car la « barrière chimique » est difficilement continue.

C'est à ces inconvénients qu'entend remédier la présente invention, laquelle a pour objet un procédé de protection anti-termites des constructions, dont la mise en œuvre intervient lors de l'édification des locaux eux-mêmes, et qui se caractérise de plus par le fait que cette protection est définitive et totale bien qu'elle ait recours à des termiticides de nouvelle génération, cette combinaison de propriétés étant jusqu'à présent jugée impossible.

On savait en effet obtenir une protection totale et définitive avant la construction, mais uniquement par épandage, etc., de substances maintenant prohibées.

On savait également utiliser des substances moins puissantes, mais à condition d'avoir recours à des traitements de renouvellement curatifs et/ou préventifs (le procédé n'était donc pas « définitif ») présentant, des risques très importants de laisser subsister des couloirs de passage non protégés (le procédé n'était donc pas « total »).

L'invention propose au contraire un procédé et un moyen qui regroupent quatre propriétés essentielles, dont la réunion simultanée était jugée impossible :

1. Mise en œuvre avant construction.
2. Utilisation de substances de nouvelle génération.
3. Traitement « total » (« barrière chimique », continue donc pas de passages non protégés)
4. Traitement « définitif » (pas de nécessité d'avoir recours à des retraitements préventifs ou à des traitements curatifs en cas d'échec).

Divers matériaux plastiques à libération contrôlée de matière active ont été décrits, notamment des matériaux d'emballage et de revêtement à propriétés insecticides.

On connaît le document Kirucachi et al., Journal des parasites, juin 2002, qui décrit un papier kraft imprégné de termiticide et recouvert sur

une face d'un film plastique. Le produit est supposé diffuser progressivement hors du papier kraft, le film plastique évitant le contact avec le sol qui peut être humide. Il s'agit d'un produit composite résistant et destiné à un usage « sous plancher » c'est-à-dire dans des zones
5 précises. Il s'agit par ailleurs d'une technologie ancienne (1982) c'est-à-dire une date où des termiticides puissants étaient autorisés, ainsi que des doses élevées. Ces paramètres étant aujourd'hui sévèrement réglementés, ce produit ne fonctionnerait pas avec les doses autorisées aujourd'hui dans l'UE. En outre, la délivrance de l'insecticide était trop rapide, avec
10 une durée d'efficacité du produit inférieure à 6 mois.

On connaît également le tapis fibreux imprégné de termiticide décrit dans le magazine étasunien *Américain Pest War*, n°8, march 2004. Les fibres sont dites impératives dans ce journal car seule cette structure assure à la fois une grande surface spécifique et une résistance
15 mécanique suffisante. Par ailleurs, ce document précise que, impérativement, la dimension de maille de la structure fibreuse doit être plus petite que l'insecte; faute de quoi l'insecte peut franchir la structure.

Ainsi, à la veille de l'invention, l'homme de métier comprenait :

- qu'il était impératif de disposer d'une grande surface
20 spécifique pour diffuser une quantité contrôlée suffisante de produit sur une longue durée ;
- que, malgré cette précaution, l'insecte pouvait parvenir au tapis fibreux et le franchir, ce qui démontre que la barrière chimique était jugée insuffisante peut-être en raison de la
25 perte « immédiate » de produit « par capillarité » dans le sol.

Ainsi, l'homme de métier n'était pas dirigé vers une solution de type tapis fibreux ou film, et en était au contraire détourné.

La présente invention a pourtant pour objet l'application d'un film
30 plastique insecticide à la protection anti-termite des constructions, par un procédé qui consiste à étendre le film sur la totalité de la surface constructible découverte par les travaux de terrassement nécessaires à

l'érection de l'édifice, y compris dans les tranchées des fondations etc., et ce point est important comme on le verra ci-dessous.

Dans le secteur des travaux publics, il était invraisemblable de demander aux ouvriers du chantier de poser avec grand soin un film mince
5 sur le sol et autour des fondations, de vérifier avec le plus grand soin qu'aucun fer à béton, caillou, débris etc. ne viendra perforer le film (nous rappellerons que les colonies de termites sont en perpétuelle expansion et que leur instinct les pousse à rayonner autour de la termitière - le sol humide et « calme » sous une construction leur convient particulièrement
10 bien - et à se propager le long, préférentiellement, des canalisations etc. et que par conséquent un seul passage non protégé suffit pour une invasion par les termites), de disposer avec soin et précaution les remblais, matériaux de construction, ciment, etc. pour que ces matériaux ne viennent pas à leur tour perforer le film, c'est-à-dire de demander à des ouvriers de
15 chantier de renoncer à leurs pratiques, par ailleurs liées à leur secteur technique et donc compréhensibles.

Cela était d'autant plus invraisemblable que des passages doivent être ménagés, dans les fondations notamment, pour le cheminement des canalisations, câbles etc. de toutes sortes, ce qui oblige
20 à perforer, inciser, etc., le film et/ou utiliser de larges bandes de films placées parallèlement de manière à se recouvrir les unes les autres partiellement.

Enfin, un film à libération progressive de produit termiticide, par définition, ne pouvait que libérer des doses faibles de produit par unité de
25 temps comme confirmé par le magazine étasunien précité; on pouvait donc au mieux espérer un effet plus ou moins répulsif aux endroits où le film ne serait ni déchiré, perforé ou mal posé, ou ouvert aux canalisations, etc., effet qui allait donc conduire tout simplement les insectes vers les endroits de déchirure, perforation, etc. où ils pourraient pénétrer sans dommage et
30 investir, à l'évidence, la construction.

Il était donc évident pour l'homme de métier que la pose d'un film plastique à libération progressive ne pouvait, compte tenu de la

profession considérée et de ses contraintes incontournables, présenter aucune garantie de succès.

La profession s'est donc accommodée des inconvénients des traitements curatifs existants.

5 C'est le grand mérite de la demanderesse que d'avoir vaincu les préjugés attachés au dépôt d'un film et décidés d'un programme de recherche malgré les investissements et les risques d'un échec presque certains selon le raisonnement des professionnels.

10 C'est également son grand mérite, et celui de l'invention, que d'avoir persévéré après avoir rencontré les difficultés prévues, d'avoir néanmoins développé de toutes pièces un programme d'essais original, et d'avoir finalement démontré que contre toute attente, le film termicide de la présente invention apporte la solution attendue.

15 On savait également que, par définition, le film ne pouvait pas libérer une quantité importante de produit puisque la libération est progressive et que le film et son voisinage sont soumis à des effets de lavage par les eaux et l'humidité et autres pertes comme confirmé par le magazine étasunien précité. Enfin, les termicides sont dégradés aux pH très basiques des matériaux de construction.

20 On ne pouvait donc pas empêcher les déchirures, et on ne pouvait pas compter sur le produit libéré pour former une barrière suffisamment concentrée et étendue pour neutraliser les zones de déchirure.

25 La demanderesse a néanmoins décidé de vérifier ce dernier point et a découvert que, contre toute attente, le film traité anti-termites de l'invention (décrit ci-dessous) était capable, malgré la libération progressive de faibles doses, de créer 1) *un effet répulsif* et 2) un effet de contact et de choc.

30 L'effet de contact observé de manière inattendue est essentiel. Selon les essais mis en oeuvre, l'insecte arrivant au voisinage immédiat du film est nettement perturbé après seulement 10 s d'exposition : difficulté à

se mouvoir, troubles de l'orientation et perturbations analogues. Ceci est totalement contraire à l'enseignement du magazine étasunien.

L'insecte atteint ainsi sans pouvoir s'enfuir, le laps de temps également très court au terme duquel se manifeste l'effet de choc létal.

5 Ainsi, dans le cas extrêmement général où l'insecte se présente face à un film sain, il est soit repoussé, soit soumis à l'effet de contact puis à l'effet de choc. Dans le premier cas, il peut chercher une ouverture moins protégée et la trouver. Mais même dans ce cas, la demanderesse a établi que contrairement aux prévisions et connaissances, l'insecte était alors
10 soumis très rapidement (quelques secondes seulement !) à l'effet de contact qui l'amenait à l'effet de choc.

Ainsi, la demanderesse a établi que même selon une pratique de pose assez peu soignée, un film termicide conforme à l'invention conférait une protection totale et définitive, grâce à une double barrière de
15 répulsion (protection des ouvertures) et effet de contact et de choc (destruction).

Le film de matière plastique qui forme les lés 1 peut être obtenu par extrusion de polymères, notamment de polyoléfinés comme le polyéthylène ou le polypropylène ou le polychlorure de vinyle et (co)
20 polymères analogues, l'épaisseur étant comprise entre 50 µm et 300 µm. L'insecticide est intégré à la matière plastique lors de la fabrication du compound, ce qui confère l'inattendu de l'invention, le taux étant fonction de l'efficacité de la matière active utilisée. La fabrication du film se fait à partir de ce compound, par extrusion-soufflage à chaud ou par extrusion,
25 l'une et l'autre extrusions pouvant être éventuellement suivies d'un calandrage à chaud et procédés analogues connus de l'homme de métier.

Les insecticides pouvant permettant d'obtenir l'effet technique sont choisis parmi :

- 30 - les insecticides de la famille chimique des pyréthrinoïdes du type de ceux décrits dans le FR 2 586 212, notamment perméthrine, ou (±) Cis trans (dichloro 2,2 vinyl) - 3

diméthyl-2,2 cyclopropane carboxylate de phénoxy-3 benzyle, de formule moléculaire $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$;

- des insecticides de la famille chimique des carbamates, comme par exemple le Benfuracarbe (dihydro-2,3 diméthyl-2,2 benzofuranyl-7N-(N- (éthoxycarbonyl)-2 éthyl-
5 N isopropylaminosulfényl)-N-méthylcarbonate) de formule moléculaire $C_{20}H_{20}N_2O_5S$ ou le carbaryl (ou méthylcarbamate de 1-naphtyle de formule brute $C_{12}H_{11}NO_2$) ;
- 10 - des néonicotinoïdes incluant l'imidaclopride ;
- les organophosphorés ; et
- les organohalogénés.

L'homme de métier saura naturellement choisir le mieux adapté. On pourra également employer des mélanges.

15 Comme on l'a vu, des brèches doivent être nécessairement pratiquées dans le film formé par les lés 1, notamment pour le passage des canalisations d'alimentation (eau, gaz, électricité) et des canalisations d'évacuation. Pour éviter le moindre risque et être absolument certain de reconstituer le caractère continu de la barrière de protection formée par le
20 film plastique, un mode préféré de l'invention consiste à traiter ces brèches lors du rebouchage (par exemple de la fondation) en incorporant au substrat (11) qui constitue le remblai de recouvrement des granulés (10) de matière plastique insecticide, avantageusement à raison de (environ) 1 volume de granulés pour 9 volumes de substrat. Les brèches doivent être
25 comblées avec ce mélange sur une épaisseur et une profondeur d'environ 10 cm au moins.

Les granulés utilisés ont préférablement (ceci dépend de la nature du terrain, du degré de lavage par les eaux, et de l'appréciation de la dose libérée, facteurs que l'homme de métier pourra facilement
30 déterminer par des essais de routine à la lecture des exemples et tableaux ci-après) des dimensions de l'ordre de environ 2 à 3 mm de diamètre sur une longueur de environ 2-5 mm. Leur composition chimique est similaire à

celle du film qui constitue les lés 1. Il peut s'agir aussi de déchets de fabrication du film ou de rebuts de film, etc., et analogues mais ceci n'est pas préféré (problèmes d'homogénéité des doses libérées). Par précaution, on pourra procéder de même aux endroits où le film est le plus exposé à une déchirure probable, comme en (8). On préférera des granulés et toutes géométries comportant des aspérités ou arêtes vives, comme par exemple des joncs tronçonnés.

Le grand avantage de cette variante est double : mise en oeuvre facile par les ouvriers du chantier, aucun soin particulier n'étant exigé ; et utilisation préférée des déchets etc. du film.

Après ces opérations *simples*, les travaux de maçonnerie peuvent être repris. Les avantages secondaires obtenus par ce procédé de protection anti-termite par rapport aux systèmes classiques d'épandage de composés insecticides en phase liquide se révèlent également indiscutables.

- Les matières actives insecticides sont protégées des agressions extérieures par la matière plastique du film auquel elles sont intégrées, ledit film autorisant une lente diffusion.
- Les quantités de produits insecticides sont très nettement inférieures à celles mises en oeuvre selon le processus classique. Les tableaux suivants et les exemples permettront facilement la comparaison.
- Le risque de pollution des sols et des nappes phréatiques est très réduit du fait que les insecticides retenus prisonniers dans la matière plastique ne sont libérés qu'à très faible dose.
- Le risque de contamination de l'environnement au cas d'un accident intervenant au cours du transport du film insecticide est absolument nul, alors que ce risque est maximal dans le cas du transport d'insecticides liquides destinés à être épandus.

- La barrière protectrice formée par les lés 1 est particulièrement visible lors de travaux complémentaires de terrassement, de sorte que sa reconstitution reste aisée.
- 5 - Cette barrière de protection est susceptible d'être facilement éliminée en cas de démolition.

Les essais suivants ont été réalisés par la demanderesse :

10 a) - Étude de l'activité insecticide sur *Réticulitermes santonensis* d'un film de polyéthylène traité avec de la perméthrine

On utilise plusieurs films de polyéthylène de 200 μm , d'épaisseur contenant différentes quantités de perméthrine. Ces films ont été obtenus selon le procédé décrit précédemment. On utilise également un film témoin de polyéthylène, ne contenant pas de matière active biocide.

15 Le film à tester est emprisonné entre 2 tubes en verre ouverts aux extrémités, d'un diamètre intérieur de 50 mm, et d'une hauteur de 50 mm ($S = 19,63 \text{ cm}^2$). A la surface du film, est déposé une entretoise en matériau neutre de 1 mm d'épaisseur, et qui supporte un disque de papier

20 filtre humidifié à saturation. Le papier filtre qui n'est donc pas en contact avec le film traité sert, après ré-humidification quotidienne, de nourriture et de réserve d'eau aux insectes nécessaires à l'expérimentation. Après introduction dans chacun des dispositifs de 25 ouvriers *Réticulitermes santonensis* en bon état sanitaire, un couvercle en mousse de

25 polyuréthane vient coiffer chacun des montages. Le taux de mortalité est vérifié à 6 heures, 12 heures, 24 heures, puis chaque jour durant 7 jours, à compter de la date d'introduction des insectes dans les dispositifs expérimentaux. Pour chaque concentration de biocide dans la matière

30 plastique, ont été effectuées deux répétitions de l'essai qui, lui-même, met en œuvre quatre dispositifs expérimentaux de 25 termites par concentration.

Le tableau I suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

Matière plastique : polyéthylène

Matière active biocide : perméthrine

5

Tableau I :

Dose de biocide en % (m/m) dans le support	% de mortalité						
	6 H	12 H	24 H	2 J	3J	4 J	7 J
0,005	0	0	4	36	52	64	84
0,05	0	0	8	60	88	96	100
0,25	20	36	84	100	-	-	-
0,50	52	88	100	-	-	-	-
1,00	100	-	-	-	-	-	-
Témoins	0	0	0	0	0	2	8

CONCLUSION :

A la dose de 1 % de perméthrine incorporée au polyéthylène, le matériau présente des caractéristiques anti-termites satisfaisantes.

10

b) - Étude de l'activité insecticide sur *Réticulitermes santonensis* d'un film de polyéthylène traité avec du Benfuracarbe

La méthodologie d'essai est la même que celle citée précédemment ; les films sont obtenus selon le procédé décrit plus haut.

15

Le tableau II suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau II :

Dose de biocide en % (m/m) dans le support	% de mortalité						
	6 H	12 H	24 H	2 J	3J	4 J	7 J
0,005	0	0	0	4	12	20	65

0,05	50	64	100	-	-	-	-
0,25	100	-	-	-	-	-	-
0,50	100	-	-	-	-	-	-
1,00	100	-	-	-	-	-	-
Témoins	0	0	0	0	0	2	8

CONCLUSION :

A la dose de 1 % de benfuracarbe incorporée au 5 polyéthylène, le matériau présente des caractéristiques anti-termite satisfaisantes.

5

c) - Étude de l'influence du délavage par les eaux d'infiltrations sur l'activité insecticide du matériau plastique mise en oeuvre par le procédé sujet de l'invention

Des échantillons de films traités comme décrits précédemment sont emprisonnés dans de la mousse polyuréthane. Ils sont introduits verticalement dans des tubes en verre de diamètre 50 mm, et de hauteur 50 mm, à raison de 4 échantillons par tube, traités aux mêmes doses et avec le même principe actif. Un dispositif distributeur de liquide par goutte à goutte est installé au sommet de ce montage expérimental. A l'aide du dispositif précité, on laisse percoler au travers de la mousse supportant les films 8 litres d'eau déminéralisée, durant une période de 48 heures, à raison de 40 gouttes par minute. Cette quantité d'eau représente, par rapport à la surface expérimentale, la moyenne approchée des hauteurs d'eau reçues en 5 ans au mètre carré, par différentes villes d'Europe occidentales communément reconnues termitées.

20

A la suite de cette épreuve de délavage, les films sont retirés des montages, et séchés sans être essuyés.

L'activité insecticide est ensuite vérifiée selon la méthode décrite au paragraphe a) ci-dessus.

Le tableau III suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

Matière plastique : polyéthylène

Tableau III :

Nature du biocide	Dose du biocide en % (p/p) dans le support	% de mortalité						
		6h	12h	24h	2J	3J	4J	7J
Perméthrine	0,05	0	0	0	8	8	11	32
	0,25	0	0	13	37	69	90	-
	0,5	30	50	60	80	95	98	-
	1	40	68	90	92	98	-	-
Benfuracarbe	0,05	0	0	0	6	9	18	22
	0,25	0	0	2	25	42	60	78
	0,5	16	24	30	48	59	60	85
	1	31	44	49	55	62	75	90
Carbaryl	0,05	0	0	0	8	10	18	23
	0,25	0	0	3	24	40	61	78
	0,5	16	24	31	50	60	65	84
	1	30	43	50	57	64	76	89
Imidaclopride	0,05	0	0	0	8	12	27	48
	0,25	0	5	23	37	89	100	-
	0,5	36	62	78	100	-	-	-
	1	100	-	-	-	-	-	-
Témoins traités	0	0	1	1	1	1	1	1

5

CONCLUSION :

A la dose de 1 % les composés testés incorporés au polyéthylène présentent des caractéristiques anti-termite satisfaisantes après l'épreuve de délavage subie.

10

D'autres tests avec une dose de chacun des insecticides allant jusqu'à 2% p/p ont confirmé ces résultats. Idem avec un remplacement du polyéthylène par du polypropylène ou du poly(chlorure de vinyle) ce qui confirme les résultats de l'invention.

15

d) - Étude de l'activité insecticide sur *Réticulitermes santonensis* de particules de polyéthylène traitées avec différents biocides, en mélange avec un substrat

5 Des particules de dimensions suivantes : diamètre 2,5 mm, longueur 4 mm sont incorporées à du sable de Fontainebleau humidifié (1 volume d'eau pour 4 volumes de sable) à raison de 1 volume de granulés pour 9 volumes de sable. Ce mélange correctement homogénéisé, vient remplir entièrement un tube en verre de 50 mm de diamètre et 350 mm de
10 hauteur. A la base de ce tube, vient s'adapter un autre cylindre de verre de 50 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur, garni de sable humide qui contient un bloc de bois appât.

On aura soin d'intercaler entre les deux tubes une membrane de papier filtre qui tiendra lieu de témoin de passage. Le montage est coiffé
15 d'un autre tube de verre (50 mm de diamètre et 50 mm de hauteur), contenant une rondelle de mousse polyuréthane épousant le diamètre intérieur du tube, et de 25 mm d'épaisseur. Cette rondelle est traversée par 2 trous de diamètre 3 mm et une parcelle de bois provenant de l'élevage de *Réticulitermes santonensis* est fichée au centre de sa face supérieure.
20 Une population de 150 ouvriers *Réticulitermes santonensis* en bon état sanitaire est introduite par l'ouverture supérieure du dispositif expérimental que l'on coiffe en final d'un couvercle découpé dans de la mousse polyuréthane.

La profondeur de pénétration dans le substrat traité et le taux de
25 mortalité sont contrôlés à la fin de la période expérimentale de 4 semaines. Pour chaque biocide testé, et à chacune des concentrations de biocide dans la matière plastique, 4 dispositifs expérimentaux ont été mis en oeuvre. Chacun des essais a été répété deux fois. Lors de chaque répétition, 4 dispositifs dépourvus de tout biocide ont servi de témoins.

30 Le tableau IV suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau IV :

Nature du biocide	Dose de biocide en % (m/m) dans le dans le granulé	Profondeur de pénétration dans le substrat en mm	Taux de survie des termites
Perméthrine	0,25	150	18,00 %
	1,00	10	8,00 %
Benfuracarbe	0,25	199	11.4 %
	1,00	16	8,4 %
Témoins traités	-	400	80,8 %

CONCLUSION :

5 A la dose de 1 % de perméthrine ou de benfuracarbe incorporé aux particules de polyéthylène, le matériau, mélangé au sable dans les proportions définies précédemment, confère au substrat des caractéristiques anti-termite satisfaisantes.

10 Ces essais montrent que des granulés chargés à 1 % peuvent être utilisés en mélange avec le remblai avec une bonne tenue au délavage.

La dose d'imprégnation des granulés pourra être aussi faible que environ 0,5 %, la limite supérieure étant dictée par des considérations économiques et de normalisation, par exemple environ 2 %, de préférence 1 %.

15

Revendications

1. Procédé pour la protection anti-termite des constructions, caractérisé en ce qu'il consiste à étendre, préalablement à l'érection de l'édifice, sur la totalité de la surface constructible découverte par les travaux de terrassement, y compris les fondations, un film de matière plastique qui est imprégné dans la masse d'un composé insecticide, l'ensemble étant capable de diffuser lentement l'insecticide.
2. Film de matière plastique, caractérisé en ce qu'il est imprégné dans la masse d'un composé insecticide choisi parmi les pyréthriinoïdes incluant la perméthrine, les carbamates incluant le benfuracarbe ou le carbaryl, les organohalogénés et les néonicotinoïdes incluant l'imidaclopride.
3. Film de matière plastique selon la revendication 3, dans lequel la matière plastique est choisie parmi les polyoléfines, incluant le polyéthylène ou le polypropylène, le poly(chlorure de vinyle).
4. Film selon l'une au moins des revendications 1 à 4, dans lequel l'insecticide est présent à une concentration de 0,5% à 2% en poids.
5. Granulés et matières analogues caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une matière plastique imprégnée d'un insecticide tel que défini dans la revendication 3.
6. Procédé de préparation d'un film selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'on mélange un polymère tel que défini dans la revendication 4 avec un insecticide tel que défini dans la revendication 2, puis on forme un film avec le mélange.

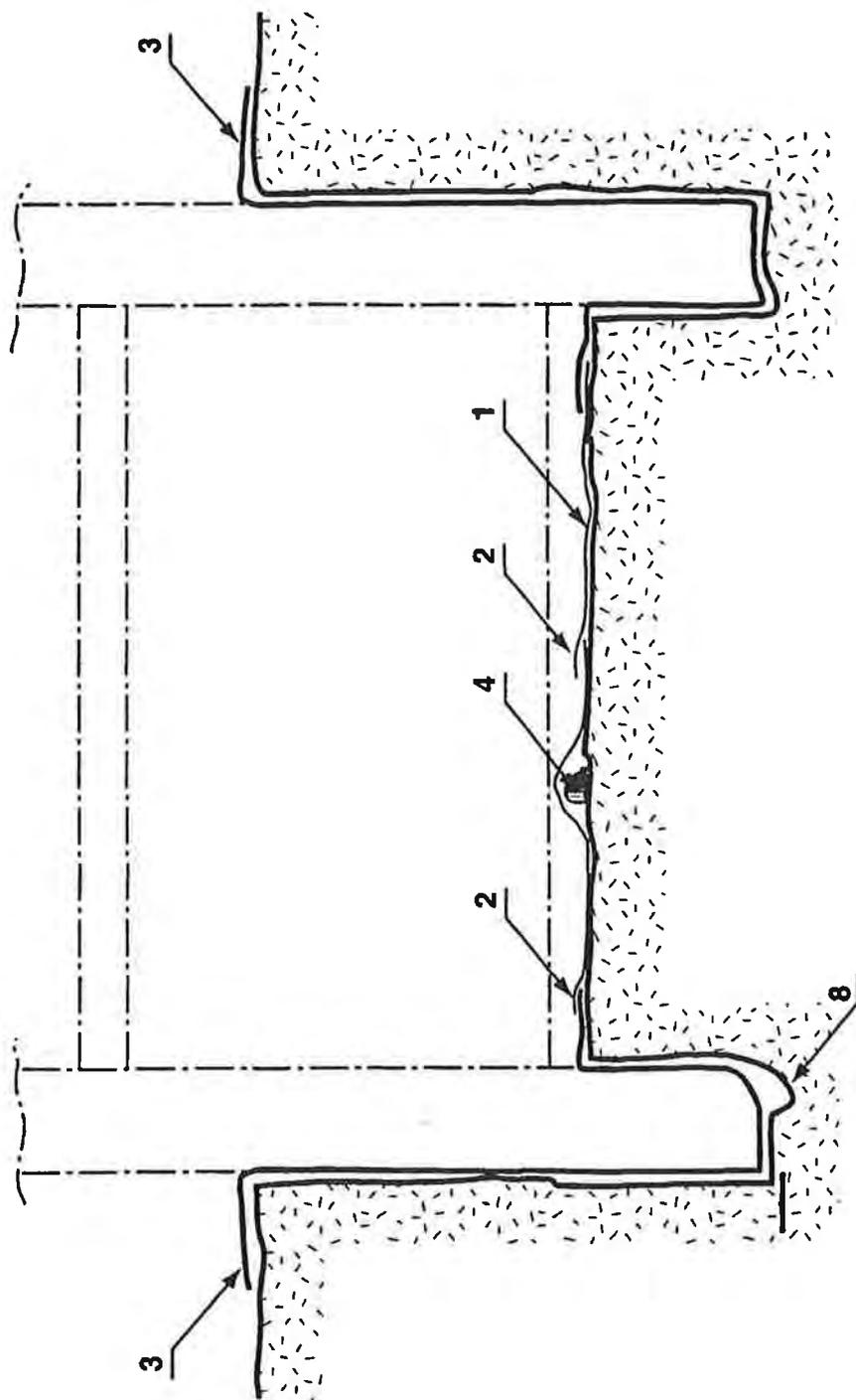


FIGURE 1

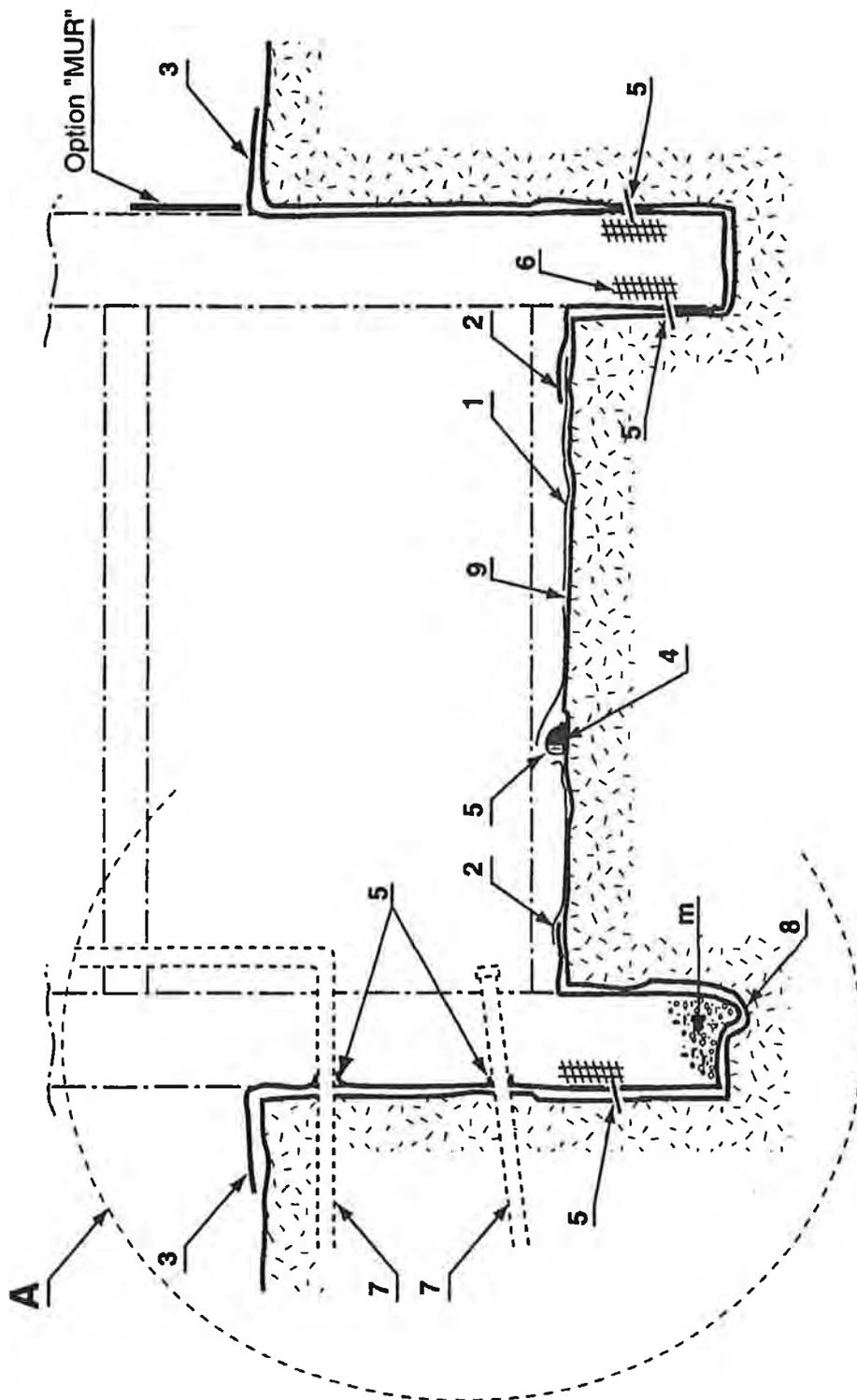


FIGURE 2

EP 0 738 108

Texte proposé pour la délivrance « DRUCKEXEMPLAR »

Notification R.71(3) CBE de l'Office Européen des Brevets

Datée du 15 juin 2015

PROCÉDÉ ET MATÉRIAUX POUR LA PROTECTION ANTI-TERMITE DES CONSTRUCTIONS

5 La présente invention est relative à la protection préventive anti-termite des constructions.

A l'heure actuelle, la protection des constructions à l'encontre de la pénétration des isoptères (termites) nuisibles est généralement opérée par épandage, pulvérisation ou injection de produits insecticides à des doses qui doivent se révéler suffisantes pour assurer une protection de plusieurs années. L'interdiction d'utilisation de certains insecticides efficaces mais présentant des nuisances toxiques et écotoxiques accentuées a amené à avoir recours à des substances moins dangereuses, mais moins stables chimiquement, de sorte qu'il y a lieu de renouveler les opérations à des intervalles de temps plus réduits, ce qui pose des problèmes délicats par suite de la dissémination, dans l'environnement, de matières indésirables.

De plus, ces traitements de renouvellement préventifs et curatifs sont effectués par définition après la construction du bâtiment, et il faut donc percer les murs, dalles etc., ce qui se traduit par des travaux lourds, coûteux, provoquant des désagréments et dont l'efficacité totale est difficile à assurer, car on ne peut pas toujours percer le nombre recommandé de trous. Par ailleurs, après la construction, certains endroits peuvent se révéler être inaccessibles à de tels traitements curatifs et/ou préventifs.

25 Enfin, la tentation peut être grande, pour tenter d'augmenter l'efficacité des traitements curatifs et/ou préventifs, de sur-doser le produit, notamment autour des endroits inaccessibles avec des risques évidents de pollution qui étaient précisément ceux que l'on souhaitait éviter.

Si l'on rappelle qu'il suffit d'un ou de quelques lieux de passage, très peu nombreux, non protégés, pour que les termites puissent investir une construction et y provoquer les dommages que l'on connaît, on mesure la gravité du problème et les lacunes obligatoirement graves des

traitements préventifs de renouvellement et/ou curatifs même bien exécutés car la « barrière chimique » est difficilement continue.

C'est à ces inconvénients qu'entend remédier la présente invention, laquelle a pour objet un procédé de protection anti-termites des constructions, dont la mise en œuvre intervient lors de l'édification des locaux eux-mêmes, et qui se caractérise de plus par le fait que cette protection est définitive et totale bien qu'elle ait recours à des termiticides de nouvelle génération, cette combinaison de propriétés étant jusqu'à présent jugée impossible.

On savait en effet obtenir une protection totale et définitive avant la construction, mais uniquement par épandage, etc., de substances maintenant prohibées.

On savait également utiliser des substances moins puissantes, mais à condition d'avoir recours à des traitements de renouvellement curatifs et/ou préventifs (le procédé n'était donc pas « définitif ») présentant, des risques très importants de laisser subsister des couloirs de passage non-protégés (le procédé n'était donc pas « total »).

L'invention propose au contraire un procédé et un moyen qui regroupent quatre propriétés essentielles, dont la réunion simultanée était jugée impossible :

1. Mise en œuvre avant construction.
2. Utilisation de substances de nouvelle génération.
3. Traitement « total » (« barrière chimique », continue donc pas de passages non protégés)
4. Traitement « définitif » (pas de nécessité d'avoir recours à des retraitements préventifs ou à des traitements curatifs en cas d'échec).

Divers matériaux plastiques à libération contrôlée de matière active ont été décrits, notamment des matériaux d'emballage et de revêtement à propriétés insecticides.

On connaît le document Kirucachi et al., Journal des parasites, juin 2002, qui décrit un papier kraft imprégné de termiticide et recouvert sur

sur une face d'un film plastique. Le produit est supposé diffuser progressivement hors du papier kraft, le film plastique évitant le contact avec le sol qui peut être humide. Il s'agit d'un produit composite résistant et destiné à un usage « sous plancher » c'est-à-dire dans des zones précises. Il s'agit par ailleurs d'une technologie ancienne (1982) c'est-à-dire une date où des termiticides puissants étaient autorisés, ainsi que des doses élevées. Ces paramètres étant aujourd'hui sévèrement réglementés, ce produit ne fonctionnerait pas avec les doses autorisées aujourd'hui dans l'UE. En outre, la délivrance de l'insecticide était trop rapide, avec une durée d'efficacité du produit inférieure à 6 mois.

On connaît également le tapis fibreux imprégné de termiticide décrit dans le magazine étasunien *Américain Pest War*, n°8, march 2004. Les fibres sont dites impératives dans ce journal car seule cette structure assure à la fois une grande surface spécifique et une résistance mécanique suffisante. Par ailleurs, ce document précise que, impérativement, la dimension de maille de la structure fibreuse doit être plus petite que l'insecte; faute de quoi l'insecte peut franchir la structure.

Ainsi, à la veille de l'invention, l'homme de métier comprenait :

- qu'il était impératif de disposer d'une grande surface spécifique pour diffuser une quantité contrôlée suffisante de produit sur une longue durée ;
- que, malgré cette précaution, l'insecte pouvait parvenir au tapis fibreux et le franchir, ce qui démontre que la barrière chimique était jugée insuffisante peut-être en raison de la perte « immédiate » de produit « par capillarité » dans le sol.

Ainsi, l'homme de métier n'était pas dirigé vers une solution de type tapis fibreux ou film, et en était au contraire détourné.

La présente invention a pourtant pour objet l'application d'un film plastique insecticide à la protection anti-termite des constructions, par un procédé qui consiste à étendre le film sur la totalité de la surface constructible découverte par les travaux de terrassement nécessaires à

l'érection de l'édifice, y compris dans les tranchées des fondations etc., et ce point est important comme on le verra ci-dessous.

Dans le secteur des travaux publics, il était invraisemblable de demander aux ouvriers du chantier de poser avec grand soin un film mince sur le sol et autour des fondations, de vérifier avec le plus grand soin qu'aucun fer à béton, caillou, débris etc. ne viendra perforer le film (nous rappellerons que les colonies de termites sont en perpétuelle expansion et que leur instinct les pousse à rayonner autour de la termitière - le sol humide et « calme » sous une construction leur convient particulièrement bien - et à se propager le long, préférentiellement, des canalisations etc. et que par conséquent un seul passage non protégé suffit pour une invasion par les termites), de disposer avec soin et précaution les remblais, matériaux de construction, ciment, etc. pour que ces matériaux ne viennent pas à leur tour perforer le film, c'est-à-dire de demander à des ouvriers de chantier de renoncer à leurs pratiques, par ailleurs liées à leur secteur technique et donc compréhensibles.

Cela était d'autant plus invraisemblable que des passages doivent être ménagés, dans les fondations notamment, pour le cheminement des canalisations, câbles etc. de toutes sortes, ce qui oblige à perforer, inciser, etc., le film et/ou utiliser de larges bandes de films placées parallèlement de manière à se recouvrir les unes les autres partiellement.

Enfin, un film à libération progressive de produit termicide, par définition, ne pouvait que libérer des doses faibles de produit par unité de temps comme confirmé par le magazine étasunien précité; on pouvait donc au mieux espérer un effet plus ou moins répulsif aux endroits où le film ne serait ni déchiré, perforé ou mal posé, ou ouvert aux canalisations, etc., effet qui allait donc conduire tout simplement les insectes vers les endroits de déchirure, perforation, etc. où ils pourraient pénétrer sans dommage et investir, à l'évidence, la construction.

Il était donc évident pour l'homme de métier que la pose d'un film plastique à libération progressive ne pouvait, compte tenu de la

profession considérée et de ses contraintes incontournables, présenter aucune garantie de succès.

La profession s'est donc accommodée des inconvénients des traitements curatifs existants.

5 C'est le grand mérite de la demanderesse que d'avoir vaincu les préjugés attachés au dépôt d'un film et décidés d'un programme de recherche malgré les investissements et les risques d'un échec presque certains selon le raisonnement des professionnels.

10 C'est également son grand mérite, et celui de l'invention, que d'avoir persévéré après avoir rencontré les difficultés prévues, d'avoir néanmoins développé de toutes pièces un programme d'essais original, et d'avoir finalement démontré que contre toute attente, le film termiticide de la présente invention apporte la solution attendue.

15 On savait également que, par définition, le film ne pouvait pas libérer une quantité importante de produit puisque la libération est progressive et que le film et son voisinage sont soumis à des effets de lavage par les eaux et l'humidité et autres pertes comme confirmé par le magazine étasunien précité. Enfin, les termiticides sont dégradés aux pH très basiques des matériaux de construction.

20 On ne pouvait donc pas empêcher les déchirures, et on ne pouvait pas compter sur le produit libéré pour former une barrière suffisamment concentrée et étendue pour neutraliser les zones de déchirure.

25 La demanderesse a néanmoins décidé de vérifier ce dernier point et a découvert que, contre toute attente, le film traité anti-termite de l'invention (décrit ci-dessous) était capable, malgré la libération progressive de faibles doses, de créer 1) *un effet répulsif* et 2) un effet de contact et de choc.

30 L'effet de contact observé de manière inattendue est essentiel. Selon les essais mis en oeuvre, l'insecte arrivant au voisinage immédiat du film est nettement perturbé après seulement 10 s d'exposition : difficulté à

se mouvoir, troubles de l'orientation et perturbations analogues. Ceci est totalement contraire à l'enseignement du magazine étasunien.

L'insecte atteint ainsi sans pouvoir s'enfuir, le laps de temps également très court au terme duquel se manifeste l'effet de choc létal.

5 Ainsi, dans le cas extrêmement général où l'insecte se présente face à un film sain, il est soit repoussé, soit soumis à l'effet de contact puis à l'effet de choc. Dans le premier cas, il peut chercher une ouverture moins protégée et la trouver. Mais même dans ce cas, la demanderesse a établi que contrairement aux prévisions et connaissances, l'insecte était alors
10 soumis très rapidement (quelques secondes seulement !) à l'effet de contact qui l'amenait à l'effet de choc.

Ainsi, la demanderesse a établi que même selon une pratique de pose assez peu soignée, un film termiticide conforme à l'invention conférait une protection totale et définitive, grâce à une double barrière de
15 répulsion (protection des ouvertures) et effet de contact et de choc (destruction).

Le film de matière plastique qui forme les lés 1 peut être obtenu par extrusion de polymères, notamment de polyoléfinés comme le polyéthylène ou le polypropylène ou le polychlorure de vinyle et (co)
20 polymères analogues, l'épaisseur étant comprise entre 50 µm et 300 µm. L'insecticide est intégré à la matière plastique lors de la fabrication du compound, ce qui confère l'inattendu de l'invention, le taux étant fonction de l'efficacité de la matière active utilisée. La fabrication du film se fait à partir de ce compound, par extrusion-soufflage à chaud ou par extrusion,
25 l'une et l'autre extrusions pouvant être éventuellement suivies d'un calandrage à chaud et procédés analogues connus de l'homme de métier.

Les insecticides permettant d'obtenir l'effet technique sont choisis parmi :

- les insecticides de la famille chimique des pyréthrinoïdes du type de ceux décrits dans le FR 2 586 212, notamment perméthrine, ou (±) Cis trans (dichloro 2,2 vinyl) - 3
30

- diméthyl-2,2 cyclopropane carboxylate de phénoxy-3 benzyle, de formule moléculaire $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$;
- des insecticides de la famille chimique des carbamates, comme par exemple le Benfuracarbe (dihydro-2,3 diméthyl-2,2 benzofuranyl-7N-(N- (éthoxycarbonyl)-2 éthyl- N isopropylaminosulfényl)-N-méthylcarbonate) de formule moléculaire $C_{20}H_{20}N_2O_5S$ ou le carbaryl (ou méthylcarbamate de 1-naphtyle de formule brute $C_{12}H_{11}NO_2$) ;
 - des néonicotinoïdes comme l'imidaclopride ;
 - le phypronil ou fipronil ;
 - les organophosphorés ; et
 - les organohalogénés.

L'homme de métier saura naturellement choisir le mieux adapté. On pourra également employer des mélanges.

Comme on l'a vu, des brèches doivent être nécessairement pratiquées dans le film formé par les lés 1, notamment pour le passage des canalisations d'alimentation (eau, gaz, électricité) et des canalisations d'évacuation. Pour éviter le moindre risque et être absolument certain de reconstituer le caractère continu de la barrière de protection formée par le film plastique, un mode préféré de l'invention consiste à traiter ces brèches lors du rebouchage (par exemple de la fondation) en incorporant au substrat (11) qui constitue le remblai de recouvrement des granulés (10) de matière plastique insecticide, avantageusement à raison de (environ) 1 volume de granulés pour 9 volumes de substrat. Les brèches doivent être comblées avec ce mélange sur une épaisseur et une profondeur d'environ 10 cm au moins.

Les granulés utilisés ont préférablement (ceci dépend de la nature du terrain, du degré de lavage par les eaux, et de l'appréciation de la dose libérée, facteurs que l'homme de métier pourra facilement déterminer par des essais de routine à la lecture des exemples et tableaux ci-après) des dimensions de l'ordre de environ 2 à 3 mm de diamètre sur

une longueur de environ 2-5 mm. Leur composition chimique est similaire à celle du film qui constitue les lés 1. Il peut s'agir aussi de déchets de fabrication du film ou de rebuts de film, etc., et analogues mais ceci n'est pas préféré (problèmes d'homogénéité des doses libérées). Par
5 précaution, on pourra procéder de même aux endroits où le film est le plus exposé à une déchirure probable. On préférera des granulés et toutes géométries comportant des aspérités ou arêtes vives, comme par exemple des joncs tronçonnés.

Le grand avantage de cette variante est double : mise en oeuvre
10 facile par les ouvriers du chantier, aucun soin particulier n'étant exigé ; et utilisation préférée des déchets etc. du film.

Après ces opérations *simples*, les travaux de maçonnerie peuvent être repris. Les avantages secondaires obtenus par ce procédé de protection anti-termite par rapport aux systèmes classiques d'épandage de
15 composés insecticides en phase liquide se révèlent également indiscutables.

- Les matières actives insecticides sont protégées des agressions extérieures par la matière plastique du film auquel elles sont intégrées, ledit film autorisant une lente
20 diffusion.
- Les quantités de produits insecticides sont très nettement inférieures à celles mises en oeuvre selon le processus classique. Les tableaux suivants et les exemples permettront facilement la comparaison.
- Le risque de pollution des sols et des nappes phréatiques est très réduit du fait que les insecticides retenus prisonniers dans la matière plastique ne sont libérés qu'à
25 très faible dose.
- Le risque de contamination de l'environnement au cas d'un
30 accident intervenant au cours du transport du film insecticide est absolument nul, alors que ce risque est

maximal dans le cas du transport d'insecticides liquides destinés à être épandus.

- 5
- La barrière protectrice formée par les lés 1 est particulièrement visible lors de travaux complémentaires de terrassement, de sorte que sa reconstitution reste aisée.
 - Cette barrière de protection est susceptible d'être facilement éliminée en cas de démolition.

Les essais suivants ont été réalisés par la demanderesse :

10

a) - Étude de l'activité insecticide sur *Réticulitermes santonensis* d'un film de polyéthylène traité avec de la perméthrine

15 On utilise plusieurs films de polyéthylène de 200 μm , d'épaisseur contenant différentes quantités de perméthrine. Ces films ont été obtenus selon le procédé décrit précédemment. On utilise également un film témoin de polyéthylène, ne contenant pas de matière active biocide.

20 Le film à tester est emprisonné entre 2 tubes en verre ouverts aux extrémités, d'un diamètre intérieur de 50 mm, et d'une hauteur de 50 mm ($S = 19,63 \text{ cm}^2$). A la surface du film, est déposé une entretoise en matériau neutre de 1 mm d'épaisseur, et qui supporte un disque de papier filtre humidifié à saturation. Le papier filtre qui n'est donc pas en contact avec le film traité sert, après ré-humidification quotidienne, de nourriture et de réserve d'eau aux insectes nécessaires à l'expérimentation. Après

25 introduction dans chacun des dispositifs de 25 ouvriers *Réticulitermes santonensis* en bon état sanitaire, un couvercle en mousse de polyuréthane vient coiffer chacun des montages. Le taux de mortalité est vérifié à 6 heures, 12 heures, 24 heures, puis chaque jour durant 7 jours, à compter de la date d'introduction des insectes dans les dispositifs

30 expérimentaux. Pour chaque concentration de biocide dans la matière plastique, ont été effectuées deux répétitions de l'essai qui, lui-même, met

en œuvre quatre dispositifs expérimentaux de 25 termites par concentration.

Le tableau I suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

5

Matière plastique : polyéthylène
Matière active biocide : perméthrine

Tableau I :

Dose de biocide en % (m/m) dans le support	% de mortalité						
	6 H	12 H	24 H	2 J	3J	4 J	7 J
0,005	0	0	4	36	52	64	84
0,05	0	0	8	60	88	96	100
0,25	20	36	84	100	-	-	-
0,50	52	88	100	-	-	-	-
1,00	100	-	-	-	-	-	-
Témoins	0	0	0	0	0	2	8

CONCLUSION :

10

A la dose de 1 % de perméthrine incorporée au polyéthylène, le matériau présente des caractéristiques anti-termite satisfaisantes.

b) - Étude de l'activité insecticide sur *Réticulitermes* santonensis d'un film de polyéthylène traité avec du Benfuracarbe

15

La méthodologie d'essai est la même que celle citée précédemment ; les films sont obtenus selon le procédé décrit plus haut.

Le tableau II suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

20

Tableau II :

Dose de biocide en % (m/m) dans le support	% de mortalité						
	6 H	12 H	24 H	2 J	3J	4 J	7 J
0,005	0	0	0	4	12	20	65
0,05	50	64	100	-	-	-	-
0,25	100	-	-	-	-	-	-
0,50	100	-	-	-	-	-	-
1,00	100	-	-	-	-	-	-
Témoins	0	0	0	0	0	2	8

CONCLUSION :

5 A la dose de 1 % de benfuracarbe incorporée au polyéthylène, le matériau présente des caractéristiques anti-termite satisfaisantes.

10 c) - Étude de l'influence du délavage par les eaux d'infiltrations sur l'activité insecticide du matériau plastique mise en oeuvre par le procédé sujet de l'invention

15 Des échantillons de films traités comme décrits précédemment sont emprisonnés dans de la mousse polyuréthane. Ils sont introduits verticalement dans des tubes en verre de diamètre 50 mm, et de hauteur 50 mm, à raison de 4 échantillons par tube, traités aux mêmes doses et avec le même principe actif. Un dispositif distributeur de liquide par goutte à goutte est installé au sommet de ce montage expérimental. A l'aide du dispositif précité, on laisse percoler au travers de la mousse supportant les films 8 litres d'eau déminéralisée, durant une période de 48 heures, à raison de 40 gouttes par minute. Cette quantité d'eau représente, par rapport à la surface expérimentale, la moyenne approchée des hauteurs

20

d'eau reçues en 5 ans au mètre carré, par différentes villes d'Europe occidentales communément reconnues termitées.

A la suite de cette épreuve de délavage, les films sont retirés des montages, et séchés sans être essuyés.

5 L'activité insecticide est ensuite vérifiée selon la méthode décrite au paragraphe a) ci-dessus.

Le tableau III suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

Matière plastique : polyéthylène

10

Tableau III :

Nature du biocide	Dose du biocide en % (p/p) dans le support	% de mortalité						
		6h	12h	24h	2J	3J	4J	7J
Perméthrine	0,05	0	0	0	8	8	11	32
	0,25	0	0	13	37	69	90	-
	0,5	30	50	60	80	95	98	-
	1	40	68	90	92	98	-	-
Benfuracarbe	0,05	0	0	0	6	9	18	22
	0,25	0	0	2	25	42	60	78
	0,5	16	24	30	48	59	60	85
	1	31	44	49	55	62	75	90
Carbaryl	0,05	0	0	0	8	10	18	23
	0,25	0	0	3	24	40	61	78
	0,5	16	24	31	50	60	65	84
	1	30	43	50	57	64	76	89
Imidaclopride	0,05	0	0	0	8	12	27	48
	0,25	0	5	23	37	89	100	-
	0,5	36	62	78	100	-	-	-
	1	100	-	-	-	-	-	-
Témoins traités	0	0	1	1	1	1	1	1

CONCLUSION :

15 A la dose de 1 % les composés testés incorporés au polyéthylène présentent des caractéristiques anti-termite satisfaisantes après l'épreuve de délavage subie.

D'autres tests avec une dose de chacun des insecticides allant jusqu'à 2% p/p ont confirmé ces résultats. Idem avec un remplacement du

polyéthylène par du polypropylène ou du poly(chlorure de vinyle) ce qui confirme les résultats de l'invention.

5 d) - Étude de l'activité insecticide sur *Réticulitermes santonensis* de particules de polyéthylène traitées avec différents biocides, en mélange avec un substrat

Des particules de dimensions suivantes : diamètre 2,5 mm, longueur 4 mm sont incorporées à du sable de Fontainebleau humidifié (1 volume d'eau pour 4 volumes de sable) à raison de 1 volume de granulés pour 9 volumes de sable. Ce mélange correctement homogénéisé, vient remplir entièrement un tube en verre de 50 mm de diamètre et 350 mm de hauteur. A la base de ce tube, vient s'adapter un autre cylindre de verre de 50 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur, garni de sable humide qui contient un bloc de bois appât.

15 On aura soin d'intercaler entre les deux tubes une membrane de papier filtre qui tiendra lieu de témoin de passage. Le montage est coiffé d'un autre tube de verre (50 mm de diamètre et 50 mm de hauteur), contenant une rondelle de mousse polyuréthane épousant le diamètre intérieur du tube, et de 25 mm d'épaisseur. Cette rondelle est traversée par 20 2 trous de diamètre 3 mm et une parcelle de bois provenant de l'élevage de *Réticulitermes santonensis* est fichée au centre de sa face supérieure. Une population de 150 ouvriers *Réticulitermes santonensis* en bon état sanitaire est introduite par l'ouverture supérieure du dispositif expérimental que l'on coiffe en final d'un couvercle découpé dans de la mousse polyuréthane.

25 La profondeur de pénétration dans le substrat traité et le taux de mortalité sont contrôlés à la fin de la période expérimentale de 4 semaines. Pour chaque biocide testé, et à chacune des concentrations de biocide dans la matière plastique, 4 dispositifs expérimentaux ont été mis en 30 oeuvre. Chacun des essais a été répété deux fois. Lors de chaque répétition, 4 dispositifs dépourvus de tout biocide ont servi de témoins.

Le tableau IV suivant résume les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau IV :

Nature du biocide	Dose de biocide en % (m/m) dans le dans le granulé	Profondeur de pénétration dans le substrat en mm	Taux de survie des termites
Perméthrine	0,25	150	18,00 %
	1,00	10	8,00 %
Benfuracarbe	0,25	199	11,4 %
	1,00	16	8,4 %
Témoins traités	-	400	80,8 %

5 **CONCLUSION :**

A la dose de 1 % de perméthrine ou de benfuracarbe incorporé aux particules de polyéthylène, le matériau, mélangé au sable dans les proportions définies précédemment, confère au substrat des caractéristiques anti-termites satisfaisantes.

10 Ces essais montrent que des granulés chargés à 1 % peuvent être utilisés en mélange avec le remblai avec une bonne tenue au délavage.

15 La dose d'imprégnation des granulés pourra être aussi faible que environ 0,5 %, la limite supérieure étant dictée par des considérations économiques et de normalisation, par exemple environ 2 %, de préférence 1 %.

Revendications

- 5 1. Procédé pour la protection anti-termite d'une construction, caractérisé en ce qu'il consiste à étendre, préalablement à la construction, sur la totalité de la surface constructible découverte par les travaux de terrassement, y compris les fondations, un film de matière plastique qui est imprégné d'un composé insecticide, le film étant capable de diffuser lentement l'insecticide.
- 10
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le film est constitué par une série de lés (1) chevauchants qui débordent largement au niveau du sol.
- 15
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matière plastique est choisie parmi les polyoléfines comme le polyéthylène ou le polypropylène, le poly(chlorure de vinyl).
- 20
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel l'insecticide est un termiticide choisi parmi les pyrethrinoïdes, les carbamates, les organohalogénés, le chlorpyrifos, l'imidaclopride, ou le phypronil.
- 25
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matière plastique est à base de polyéthylène et l'insecticide est la perméthrine.
- 30
6. Maison protégée des termites au moyen d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

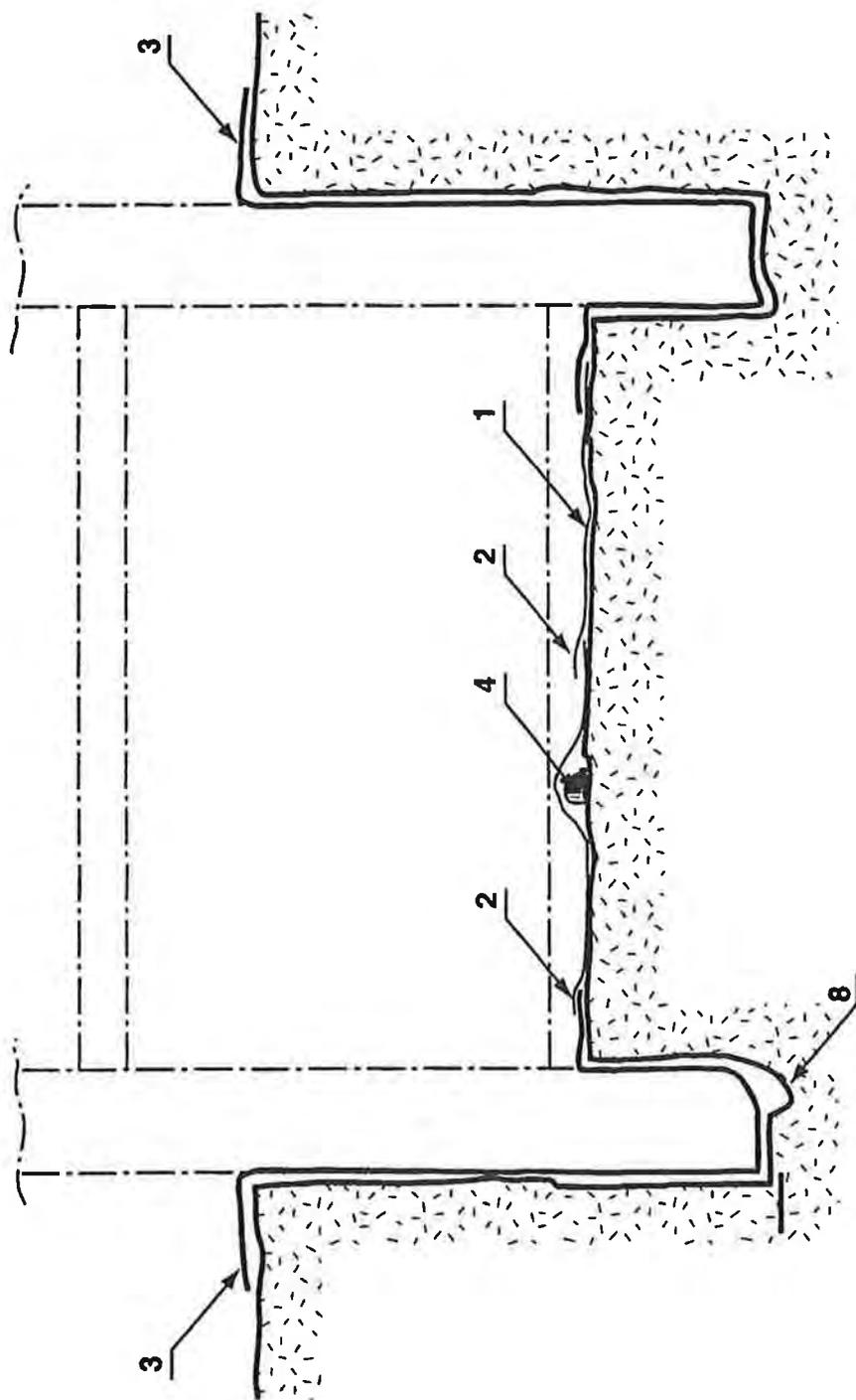


FIGURE 1

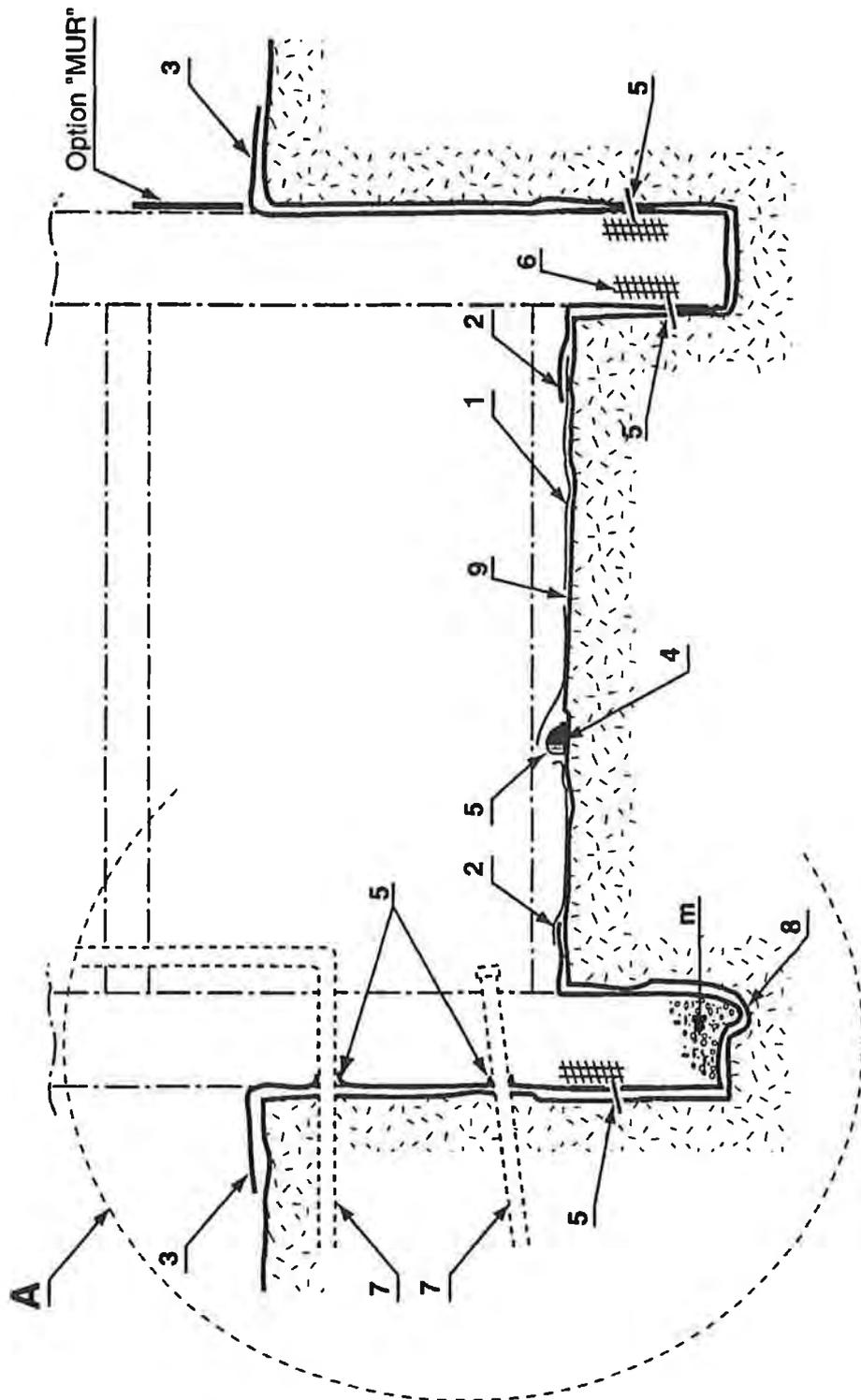


FIGURE 2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

① N° de publication : **2 444 666**
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

② **N° 80 54321**

⑤ Matériau d'emballage ou de revêtement contenant un composé de type pyréthrianoïde.

⑤ Classification internationale (Int. Cl. 3). B 66 D 81/24; A 01 N 25/34; D 21 H 5/22.

② Date de dépôt..... 26 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 2-4-1982.

⑦ Déposant : ROSELCLAF , société anonyme régie par les articles 118 à 150 de la loi sur
les sociétés commerciales, résidant en France.

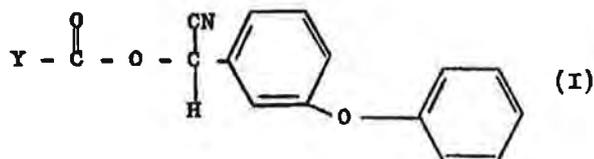
⑦ Invention de :

⑦ Titulaire : *Idem* ⑦

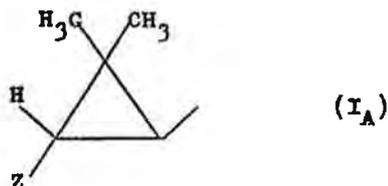
⑦ Mandataire :

L'invention concerne un matériau d'emballage ou de revêtement contenant un composé de type pyréthrincoïde.

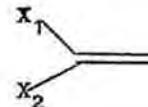
L'invention a pour objet un matériau d'emballage ou de revêtement, caractérisé en ce qu'il contient un au moins 5 des composés de formule générale (I) :



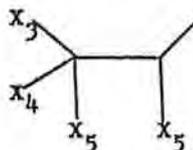
dans laquelle Y représente ;
soit un groupement (I_A)



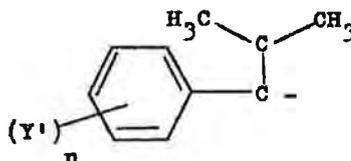
10 dans lequel Z représente ou bien un groupement



dans lequel X₁ et X₂ représentent des atomes de chlore ou de brome, ou bien un groupement :



dans lequel X₃, X₄ et X₅ représentent des atomes de chlore ou
15 de brome, le groupement (I_A) étant de configuration cis ou trans, optiquement actif,
soit un groupement (I_B) :



dans lequel Y' représente un atome d'hydrogène, un atome de
20 chlore ou de brome, un radical alcoyle, un radical alcoyloxy

et n représente un chiffre égal à 0, 1, 2 ou 3, la copule alcoolique des composés (I) étant de configuration (S), et plus particulièrement un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce que le composé de formule générale (I) 5 qu'il contient est le (1R,cis)2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl)cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle (composé A).

L'invention a plus précisément pour objet un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il est constitué 10 par du papier, un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 1 g de matière active par m² et plus particulièrement un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 500 mg de (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) 15 cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle (composé A).

Le papier utilisé est imprégné sur une face ou sur les deux faces selon l'usage que l'on veut en faire, par pulvérisation d'une poudre mouillable contenant 2,5 % de composé A 20 et un support inerte à base de carbonate de calcium traité à l'acide stéarique.

L'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce que l'imprégnation du papier par le principe actif est effectuée sur les deux faces.

25 Les papiers traités selon l'invention contiennent, de préférence, de 10 mg à 1 g/m² de principe actif et plus précisément de 10 à 120 mg/m² de composé A.

Les papiers que l'on utilise selon l'invention peuvent être de natures diverses. On peut employer notamment un papier 30 sans bois à base de pâte de cellulose chimique blanche et collée à pH acide.

L'invention a également pour objet un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il est constitué par un film de matière plastique.

35 L'invention a plus précisément pour objet un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 2 g de principe actif par m² et plus particulièrement un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 1 g de composé A par m².

40 Les films de matière plastique selon l'invention sont

sont imprégnés dans leur masse par addition à chaud de pyréthrinoides soit en solution à 10 g/litre dans l'acétone à 1^o/. d'acide acétique, soit en solution à 75 g/litre dans le xylène, soit en poudre diluée à 1 %, au moment de
5 l'extrusion de la matière plastique.

L'invention a donc pour objet un matériau tel que décrit précédemment, caractérisé en ce que l'imprégnation du film de matière plastique par le principe actif est effectuée dans la masse.

10 Les films de matière plastique selon l'invention contiennent de préférence, de 40 à 600 mg/m² de matière active et plus particulièrement de 30 à 350 mg/m² de composé A.

Les films de matière plastique que l'on utilise selon l'invention peuvent être de natures diverses. On peut notam-
15 ment utiliser des films de polyéthylène.

L'invention a aussi pour objet l'application du matériau défini précédemment, papier ou film de matière plastique; caractérisé en ce que les emballages ou les revêtements sont doués de propriétés insecticides ou insectifuges.

20 Des tests effectués sur mouches domestiques et sur culex pipiens, en utilisant des papiers ou des films de matière plastique traités par le composé A permettent de montrer notamment l'activité insectifuge et insecticide de matériaux selon l'invention.

25 Des exemples de ces tests sont donnés plus loin dans la partie expérimentale.

Les matériaux selon l'invention sont également doués de propriétés acaricides et acarifuges.

Les papiers traités ou les films de matière plastique
30 traités selon l'invention peuvent être utilisés notamment pour la confection de sacs pour emballage des semences, de sacs pour la conservation des denrées périssables, de sacs aseptisés pour le stockage des instruments chirurgicaux dans la mesure où une protection contre les parasites peut être assurée.

35 Les papiers traités selon l'invention peuvent être utilisés pour confectionner les pages de livres inattaquables par les insectes ou pour tapisser les murs de locaux afin de repousser et de détruire les insectes tels que mouches, moustiques, etc...

40 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : papier imprégné de composé A

On utilise un papier de 2 m² réalisé avec une pâte à papier chimique, à base de pâte de cellulose chimique blanchie et collée en pH acide.

- 5 On effectue l'imprégnation en fin de fabrication sur une face par pulvérisation d'une poudre mouillable contenant 2,5 % de composé A et un support inerte à base de carbonate de calcium traité à l'acide stéarique. On laisse le papier sécher à l'air libre. On utilise une quantité de principe
- 10 actif telle que le papier contienne 100 mg de composé A par m².

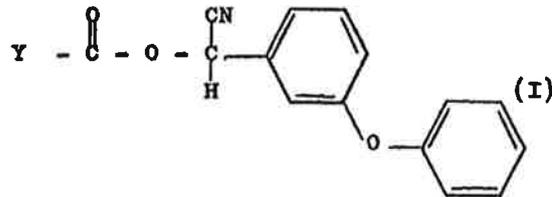
Exemple 2 : film de matière plastique imprégné de composé A

- On utilise un film de polyéthylène de 5 m² que l'on imprégne, à chaud, dans la masse au moment de l'extrusion de la matière plastique par addition d'une solution à 10 g/litre
- 15 de composé A dans l'acétone à 10 % d'acide acétique.

On utilise une quantité de composé A telle que le film de polyéthylène contienne 130 mg de composé A par m².

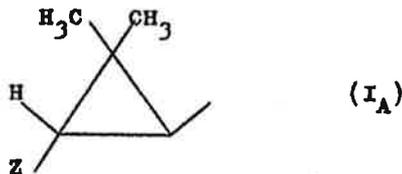
REVENDEICATIONS

1) Matériau d'emballage ou de revêtement, caractérisé en ce qu'il contient un au moins des composés de formule générale (I) :

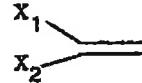


5 dans laquelle Y représente

soit un groupement (I_A)

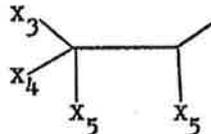


dans lequel Z représente ou bien un groupement



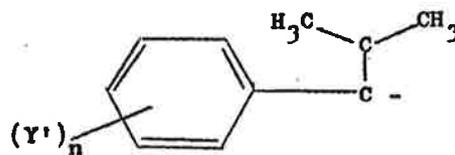
dans lequel X₁ et X₂ représentent des atomes de chlore ou

10 de brome, ou bien un groupement



dans lequel X₃, X₄ et X₅ représentent des atomes de chlore ou de brome, le groupement (I_A) étant de configuration cis ou trans, optiquement actif

15 soit un groupement (I_B)



- dans lequel Y' représente un atome d'hydrogène, un atome de chlore ou de brome, un radical alcoyle, un radical alcoyloxy et n représente un chiffre égal à 0, 1, 2 ou 3, la copule alcoolique des composés (I) étant de configuration (S).
- 5 2) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule générale (I) qu'il contient est le (1R,cis)2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle (composé A).
- 3) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il
10 est constitué par du papier.
- 4) Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 1 g de matière active par m².
- 5) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 500 mg de (1R,cis)
15 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl)cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle (composé A).
- 6) Matériau selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'imprégnation du papier par le principe actif est effectuée sur les deux faces.
- 20 7) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par un film de matière plastique.
- 8) Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 2 g de principe actif par m².
- 9) Matériau selon l'une quelconque des revendications
25 2,7 ou 8, caractérisé en ce qu'il contient de 10 mg à 1 g de composé A par m².
- 10) Matériau selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'imprégnation du film de matière plastique par le principe actif, est effectuée dans la masse.
- 30 11) Application du matériau selon les revendications 1 à 10, caractérisée en ce que les emballages ou les revêtements sont doués de propriétés insecticides ou insectifuges.

Derwent WPI –

XP55555

Ant control plastic resin moulding containing carbaryl or naphthyl-N méthyl carbamate

JP61162123 (2004-05-17)

Abstract:

An anti-control moulding is made of a plastic compsn. (e.g. polyethylene, polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, etc.) containing carbaryl (or 1-naphthyl-N-methylcarbamate) or 3-phenoxybenzyl(1RS)-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (or permethrin) in an amount of 0.1 to 1% w/w or more. Usually, the plastic composn is moulded into a form of plate, tube, tape, etc., which is to be used in the field of foundation structures for building, etc., in such a way as to include the carbaryl in an amount of 0.1 mg/cm² or more in the surface layer of the moulding.

USE/ADVANTAGE – The anti-control moulding in a form of plate, tube, tape, etc. is very useful for control against ant, particularly termite in the foundation, floor, walls, etc of a building

Info TOX

Fiche Technique *Benfuracarbe* ONCOL[®] S

Le Benfuracarbe est un insecticide de la famille des carbamates, d'origine japonaise découvert par Otsuka Chemical Co Ltd. Cet insecticide à toxicité modérée cible des parasites du sol mais aussi aériens. Il se caractérise par son mode d'action (systémie) et par le fait qu'il soit utilisé sur de nombreuses cultures.

Mode d'action

Doté de fortes propriétés systémiques, il est absorbé par les racines des plantes et agit par contact et ingestion sur un grand nombre de larves et adultes d'insectes. La matière active inhibe la production de cholinestérase.

Ver de terre et micro-organismes du sol

Le Benfuracarbe n'affecte pas le comportement des micro-organismes du sol et respecte les lombrics.

Persistance dans le sol

Le produit peut persister dans le sol pendant 1,5 à 2 mois.

Résidus

Aucun résidu n'a pu être identifié à la limite de détection actuelle, 0,05mg/kg.

Nom commun des ravageurs	Photos	Nom commun des ravageurs	Photos
Altise		Mouche de la carotte	
Atomaire		Puceron	
Bianiule		Scutigérelle	
Charançon gallicole du chou		Taupin	
Charançon du bourgeon terminal du colza		Tipule	
Mouche du chou		Ver blanc	
Mouche grise des semis			

Sa formulation de microgranulés

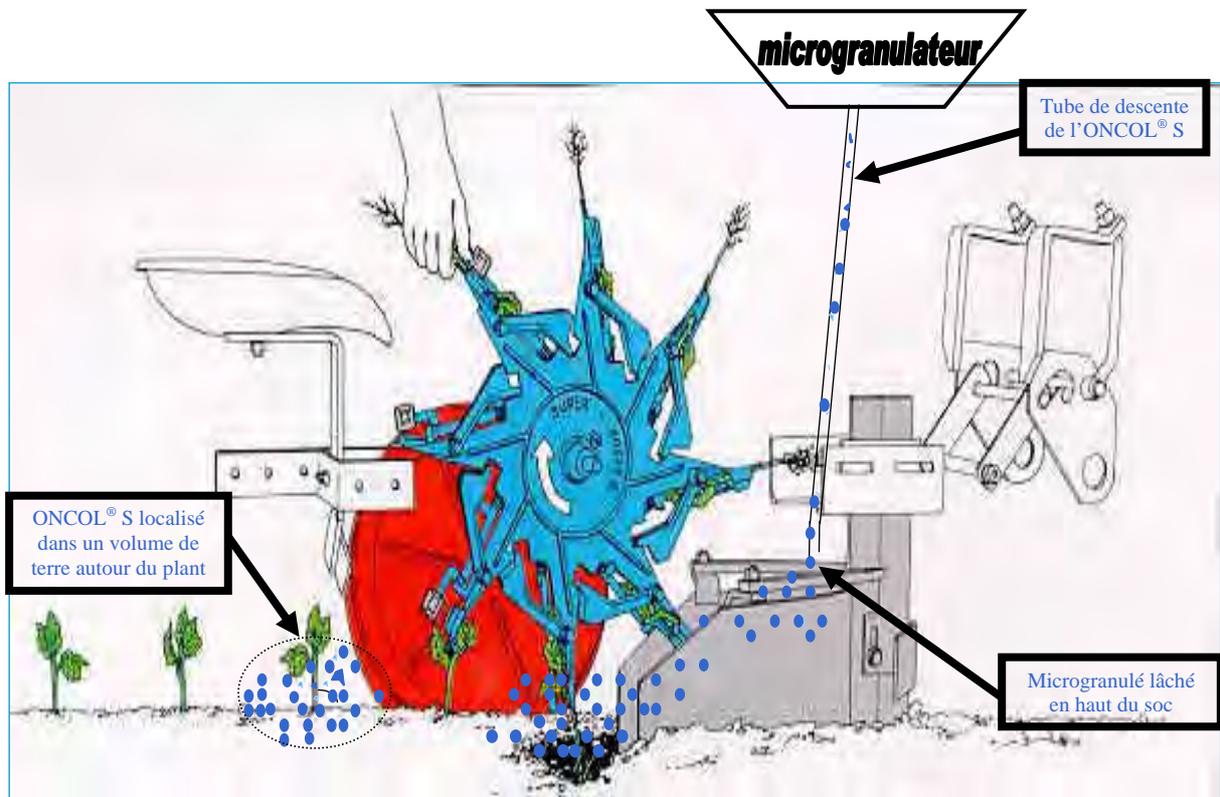
Un granulé formulé sur gypse * granulé régulier (particules entre 0.25 et 1mm), peu sensible au tassement, peu friable et non abrasif.

Champ d'activité de l'ONCOL[®] S

Cultures	Dose autorisée	Dose recommandée	Principaux ravageurs
Tournesol	7 KG/HA	6 à 7 KG/HA	Blaniules Scutigérelles Taupins Pucerons
Soja	4,7 KG/HA	4,7 KG/HA	Taupins Mouche des semis
Colza	5,25 KG/HA	5,25 KG/HA	Altises Mouche du chou Baris des crucifères Charançon du bourgeon terminal
Betteraves	7 KG/HA	7 KG/HA	Atomaires Blaniules Taupins Tipules Pégomye Pucerons
Maïs et Maïs doux	7 KG/HA	6 à 7 KG/HA	Blaniules, Scutigérelles, Taupins, Géomyza, Oscinie
Chou et Chou-Fleur	12 KG/HA	12 KG/HA	Mouche du chou Baris des crucifères Charançon gallicole
Chicorée	7 KG/HA	7 KG/HA	Taupins Vers blancs
Carotte	12 KG/HA	12 KG/HA	Mouche de la carotte
Haricot	4,7 KG/HA	4,7 KG/HA	Mouche grise des semis
Tabac	7 KG/HA	7 KG/HA	Taupins

*Le gypse peut être remplacé par du polyéthylène.

Schéma d'application de l'ONCOL[®] S



Conception, maquette et tirage ANITTA – Mars 2004

Luttons contre les termites !

(Association Internationale des Propriétaires termités - AIPT)
Congrès annuel, Juillet 2004 à Munster, Alsace



Point annuel sur les barrières et projets

par Pr Jacques Lexpert

Les invasions de termites concernent les trois quart du territoire européen, seul les pays du nord sont encore épargnés : la termite n'aime pas le froid.

Les termites se nourrissent de cellulose qu'ils trouvent en abondance dans les zones urbanisées, et particulièrement dans les zones d'habitation humides : elles mangent le bois et le plâtre, dans lequel on trouve également de la cellulose, et ne laissent presque pas de traces de sciures à l'extérieur des bois attaqués. Elles peuvent donc grignoter vos charpentes ou vos escaliers sans que vous ne remarquiez rien, avant l'effondrement.

On ne peut tout de même pas se laisser boulotter sa maison sans réagir !

De nombreuses techniques encourageantes ont été développées et sont en cours de développement pour repousser les termites, en général sous forme de barrières chimiques, physiques, ou physico-chimiques. Nous faisons un point ci-dessous.

Il faut bien noter qu'un traitement partiel est inefficace car les termites sont en mouvement permanent ce qui contribue au phénomène d'expansion de la calamité.

1. Les barrières chimiques

Généralement par infiltration de substances chimiques dans les sols extérieurs ou intérieurs et les murs. Ces infiltrations demandent une perforation des sols et des murs, et la réalisation de véritables tranchés autour de la maison. L'esthétique de la maison en est affectée, en outre, les nuisances sonores et olfactives, et la toxicité des produits pour l'être humain et les animaux, peuvent nécessiter un déménagement désagréable qui vient s'ajouter au reste.

L'aldrine, matière active entrant dans la composition de nombreux produits du passé, a été interdite et depuis 1992 en raison de sa rémanence. De nouvelles générations de produits sont sorties, notamment à base de chlorpyrifos, d'endosulfan, de cyperméthrine ou de phypronil. Toutefois, les risques d'impact toxique subsistent : ces produits sont classés dangereux et peuvent dans certains cas traverser les tuyauteries et se retrouver dans l'eau du robinet.

2. Les barrières physiques

Ces barrières physiques sont réalisées avec des moyens physiques et sont réservées aux constructions neuves car elles doivent être placées sous les fondations des constructions.

Une technique connue utilise un grillage très fin inoxydable avec un maillage serré ne laissant pas passer les termites ou un film plastique. Une autre une couche de particules granitiques, ce qui présente l'avantage de ne pas nuire à l'environnement. Les termites ne peuvent pas pénétrer les couches de particules pour peu que ces dernières aient un diamètre compris entre 1 et 2 mm.

3. Les barrières physico-chimiques

Ces techniques protègent nos maisons par élimination des termites par effet chimique de contact, le passage des termites étant empêché par une double barrière, physique et chimique. Elles sont aussi réservées aux constructions neuves.

La technique la plus récente utilise un film de polyéthylène d'une épaisseur de 150 microns qui contient 1% de perméthrine fixée par greffage. Nous n'avons pas encore assez de recul pour savoir si elle est efficace.

4. Les piégeages

Ces techniques viennent d'Asie. Elles sont essentiellement basées sur le piégeage des termites à l'aide d'un substrat cellulosique attractif pour elles, à l'aide d'une poudre toxique à action prolongée, ou encore à l'aide d'agents infectieux permettant d'atteindre toute une colonie par contact avec quelques éléments contaminés. Ces techniques ont pour inconvénient une possible mutation des termites, notamment dans les régions les plus chaudes.

5. La recherche

La recherche doit continuer, car nous ne sommes pas encore au bout de nos peines. Parmi les thèmes de recherches récentes, on peut évoquer :

- celles portant sur des *Metarhizium anisoplae*, qui tuent les termites par production de toxines : les spores de ces microorganismes se fixent sur les termites et produisent des filaments qui s'infiltrent sous sa cuticule et étouffent l'insecte.
- celles portant sur des vers, par exemple des nématodes, qui pénètrent dans le corps des termites pour se nourrir de leurs organes.
- celles portant sur des formes granulées de mélanges d'insecticide et de support inerte pour un effet prolongé dans le temps.

Pour que ces recherches continuent et puissent aboutir à des solutions écologiques, il faudra trouver des investisseurs.

RAPPORT DES EXAMINATEURS

EPREUVE ECRITE n° 2

Remarques générales

La partie n° 1 du sujet ne faisait pas appel à des connaissances particulières en chimie. Elle était accessible techniquement à tous les candidats quelle que soit leur spécialité. Les parties n° 2 et n° 3 faisaient appel aux connaissances juridiques attendues des candidats.

Une bonne connaissance des principes de base de la brevetabilité et de la contrefaçon permettait de réussir aisément son examen. Une bonne organisation des informations était nécessaire pour traiter ce sujet. Cette année, compte tenu du barème des points, un candidat qui échouait sur la partie n°1, mais traitait correctement la partie 2 suivant l'hypothèse de revendications valables (rappelée dans le sujet d'examen) et la partie n°3, pouvait obtenir la moyenne à cet examen.

Le texte du client exprimait clairement la situation à laquelle il était confronté et les questions posées guidaient les candidats pour le traitement du sujet. Le client était titulaire des droits de PI.

Partie n° 1 (7 points) : Evaluation de la validité du brevet FR 2 888 888 (FR'888) et EP 0 738 108 (EP'108)

La demande EP'108 a pour priorité le brevet FR'888. La validité de la priorité au regard des titulaires devait également être vérifiée. Pour l'étude de validité de FR'888 et d'EP'108, la vérification du statut juridique devait être proposée (paiement des taxes de maintien en vigueur) avant d'aborder l'analyse de la validité des revendications. Pour EP'108, il devait être indiqué le brevet n'est pas encore délivré, et qu'il fallait répondre à la notification R.71(3) CBE (voir également ci-dessous).

L'art antérieur en présence à lister au client était le suivant :

- D1 : ROSECLAF FR 2 444 666, publié en avril 1982, opposable à FR'888 et EP'108 ;
- D2 : Abrégé, JP61162123, publié en mai 2004, opposable à FR'888 et EP'108 ;
- D3 : Info TOX, publié en mars 2004, opposable à FR'888 et EP'108 ;
- D4 : « Luttons contre les termites ! », publié en juillet 2004, opposable à EP'108 ;
- l'art antérieur cité dans FR'888 et EP'108, page 3, ligne 31 à page 4, ligne 10 (Kirucachi).

Un contrôle rapide des deux textes FR'888 et EP'108 montre qu'ils sont identiques, sauf pour le passage mis en évidence dans EP'108, page 8, ligne 11. Les revendications (R) diffèrent, sauf R 1, où les termes « *dans la masse* » n'apparaissent plus dans EP'108 (voir ci-dessous). En plus de ces éléments faciles à identifier et à présenter dans sa copie, la mention de L.614-3 CPI et de son effet potentiel sur FR'888 rapportaient des points.

L'analyse de la nouveauté et de l'activité inventive des revendications pouvait ensuite être traitée. Il était important de se prononcer à la fois sur la validité du brevet FR'888 et sur celle de la demande EP'108.

Pour cette analyse, l'essentiel des points a été attribué aux candidats qui sont arrivés aux conclusions suivantes pour FR'888, avec explications :

- Remarque: R1 cesse de produire ses effets (Art.L614-3CPI), avec questionnement au sujet de la suppression des termes « *dans la masse* ». Si Art.L614-3CPI ne s'applique pas, R1 antériorisée par D1.
- Nouveauté pour : R2 : benfuracarbe, neonitinoïdes incluant l'imidaclopride (D1 et D2 pertinents pour le reste). R3 : poly(chlorure de vinyle) + benfuracarbe ou neonicotinides incluant l'imidaclopride (D2 pertinent pour le reste). R4: D2 pertinent, dépendance erronée. R5 : D3 pertinent, sauf granulés plastiques + autres insecticides de R2 (renvoi à la revendication 3 erroné) ; R6 : procédé nouveaux pour produits nouveaux précités.
- Activité inventive pour : R2 : imidaclopride (voir tableau 3 de FR'888) ; R3 : poly(chlorure de vinyle) + imidaclopride (page 13 de FR'888, conclusion). R5 : pas d'effet technique lié à la forme granulée, donc idem R2. R6 : AI pour produits précités présentant une AI.

L'essentiel des points a également été attribué aux candidats qui sont arrivés aux conclusions suivantes pour EP'108, avec explications :

- Remarque: le contrefacteur peut contester la validité de la priorité sur la base de la variation de vocabulaire de R1.
- Nouveauté pour : imidaclopride ou chlorpyrifos ou phypronil dans R1, R2, R3, R4 et R6, le reste étant antériorisé par D1 et D2, et potentiellement par D4 (si priorité FR'888 non valable).
- Activité inventive pour : imidachlopride dans R1, R2, R3, R4 et R6 (tableau 3 et conclusion de EP'108).

Partie n° 2 : Contrefaçon des brevets FR et EP (7 points)

L'analyse de la contrefaçon devait être réalisée dans un premier temps en présumant les revendications valables, ce qui est clairement rappelé dans le sujet. Le candidat pouvait ensuite conclure à la lumière de la partie n°1, sur la base des éléments restant valables (c'est-à-dire nouveaux et présentant une activité inventive) à la lumière de l'art antérieur en présence.

Les actes interdits à défaut du consentement du propriétaire sont définis par les articles L.613-3 et L-613-4 CPI. Il était primordial dans cette partie, pour chaque revendication contrefaite (film, procédé de protection, procédé de fabrication, maison) de conclure sous la forme d'un acte de contrefaçon.

Les examinateurs souhaitaient en effet que les informations soient bien organisées et que les actes de contrefaçon soient bien identifiés.

Pour traiter plus facilement cette partie, la confection d'un tableau avec en première ligne les références FR'888 et EP'108 et en première colonne les différents produits identifiés comme potentiellement contrefaisants facilitait le travail des candidats et leur faisait gagner un temps précieux. Il suffisait ensuite d'indiquer les numéros des revendications (R1, ..., R6) pertinentes pour chaque produit vis-à-vis de FR'888 d'une part, et de EP'108 d'autre part. Les candidats pouvaient ensuite, à la lumière de la partie n°1 du sujet, entourer les revendications les plus prometteuses pour une condamnation du contrefacteur présumé, ajouter dans le tableau les remarques utiles, et conclure.

Une lecture appliquée du sujet permettait d'identifier facilement les objets / actes de contrefaçon, dont les principaux étaient :

- Site internet présentant gamme de produits de TERMITOFINITO ;
- Bâches plastique 10x3 m en rouleau comprenant dans la masse un insecticide ;
- Bâche rouge (prélevée autour d'une tuyauterie) qui serait constituée de PE ou PVC avec une présence de benfuracarbe (analyse chimique à réaliser pour préciser la nature du plastique de la bâche rouge et analyse chimique à réaliser pour vérifier si l'insecticide est "dans la masse") ;
- Bâche bleue prélevée entre le mur de la fondation et la terre, dans laquelle de l'imidaclopride a été détecté, le plastique étant au toucher du polypropylène (analyse chimique à réaliser pour confirmation) ;
- Poudre granuleuse, premières analyses montrent la présence de benfuracarbe et d'une matière polymérique inerte (analyse chimique à réaliser pour confirmation et identification de la matière polymérique inerte).

Ces éléments entraient dans le champ des revendications R1-R6 du brevet FR'888 et R1-R6 du brevet EP'108 présumées valables : objet ou fourniture de moyen ou offre (voir art. L-613-3 et s. du Code de la PI).

A la lumière de la partie n°1, on pouvait ensuite conclure principalement qu'une action en contrefaçon contre TERMITOFINITO aura le plus de chance de succès sur la base au moins de R3 et R6 de FR'888 (bâche bleue, imidaclopride + polypropylène), et de R1, R2, R3 et R6 de EP'108 (procédé, bâche bleue et maison avec imidaclopride + polypropylène).

Partie n° 3: Options et meilleure stratégie pour faire respecter les droits de PI de TERMIKILL S.A. et assurer la pérennité de l'entreprise

Cette partie faisait appel à une bonne connaissance du code de la propriété intellectuelle, en particulier des articles L.613 et L.615 CPI. Très schématiquement, les points étaient pour l'essentiel attribués lorsque les candidats mentionnaient les éléments suivants :

- Le brevet EP n'est pas encore délivré, recommander de le faire valider au moins en FR, ES, DE, UK, IT, PL, préciser qu'il sera sujet à opposition pendant 9 mois à compter de la publication de sa délivrance (peu de candidats ont signalé ce dernier point...), proposer de demander une correction des erreurs dans les dépendances des revendications, éventuellement, plus tard une limitation à l'imidaclopride ;
- Proposer une procédure de limitation en France sur l'imidaclopride ;

- Vérifier la véracité du portefeuille brevets de TERMITOFINITO et la portée, afin de vérifier s'ils sont en capacité d'empêcher l'exploitation des produits de TERMIKILL couverts par ses propres brevets ;
- Saisie en douanes (contrefacteur russe et frontière espagnole) ;
- Saisie descriptive / constat huissier affiches façades ;
- Saisie-contrefaçon par huissier sur chantier: maison, bâche rouge, bâche bleue, assignation, délai ;
- Constat huissier sur site web ;
- Accès à l'information... ;
- Attention aux courriers de dénigrement/ concurrence déloyale ;
- Le régime de droit de la copropriété, conseil sur la question de la copropriété, l'absence de paiement de la quote-part de taxes annuelles par l'un des copropriétaires (un candidat a simplement évacué l'analyse du titre FR'888 en lisant incorrectement que les taxes annuelles n'avaient pas été acquittées, ce qui a sérieusement amputé son barème pour la Partie N°1... : une lecture assidue du sujet est requise par les candidats), contacter le copropriétaire en l'informant de la contrefaçon de la société IT, tenter de connaître le nom de la société IT avec laquelle elle envisage une licence exclusive, devoir du copropriétaire, possible moyen de négociation avec la société IT, une fois les hostilités lancées (saisie, assignation), etc. ;
- Vérifier si droits de PI existent en Russie (correspondant à EP et/ou FR, vérifier auprès d'un agent Russe quelles sont les actions possibles si droits de PI.

Autres points généraux

- Une connaissance précise de la procédure devant l'INPI et devant l'OEB est attendue des candidats, de même qu'une connaissance pratique et de bon sens de celles-ci : ainsi, dans le cas d'une copropriété, les taxes annuelles ne sont pas acquittées séparément par chacun des copropriétaires (cf. l'analyse d'un candidat « *Nous supposons que, selon vos arrangements, chacun des copropriétaires est tenu de payer sa quote-part de taxes annuelles directement à l'INPI. Ceci signifie donc que depuis 4 ans, l'INPI n'a perçu qu'une partie des taxes annuelles dues* ») ;
- Le fait qu'une revendication ne soit pas supportée par la description est un motif de rejet mais pas de nullité en droit français des brevets... (L.612-12(8) CPI / L.613-25 CPI) ;
- Il est rappelé aux candidats que réécrire le sujet dans la copie n'apporte aucun point et ampute le temps nécessaire à une vraie argumentation qui est attendue (cf. par exemple - avec les fautes du candidat - « *Vous avez d'ailleurs envoyé un courrier à TERMITOFINITO pour les informer de votre intention de faire respecter vos droits. TERMITOFINITO a répondu que ses produits TF-PRESTO C, P et IM ne contrefait pas les revendications de FR 2888888 B1 ni de EP 0738108, et qu'en tout état de cause ces titres ne sont pas valides au vu de D1* ») ;
- Il est rappelé aussi que même si les fautes d'orthographe et de grammaire ne sont pas sanctionnées, elles produisent toujours, lorsqu'elles sont trop nombreuses, un mauvais effet aux correcteurs (cf. passage d'un candidat ci-dessus). Cette remarque s'applique à l'épreuve elle-même mais plus généralement, aux courriers que doit rédiger le candidat à ses vrais clients...