

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 28232 A1

(51) Cl. internationale :
**A01N 31/16; A01N 47/20;
A01N 65/00**

(43) Date de publication :
02.10.2006

(21) N° Dépôt :
29110

(22) Date de Dépôt :
16.06.2006

(30) Données de Priorité :
18.12.2003 FR 0314908

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/FR2004/002651 15.10.2004

(71) Demandeur(s) :
XEDA INTERNATIONAL, R.N. 7, Zone Artisanale n° 2 F-13670 SAINT-ANDIOL (FR)

(72) Inventeur(s) :
SARDO, Alberto

(74) Mandataire :
CABINET PATENTMARK

(54) Titre : **SOLUTIONS DE CIPC ET D'UN TERPENE OU D'UNE HUILE TERPENIQUE ET LEURS UTILISATIONS POUR LE TRAITEMENT ANTIGERMINATIF DE BULBES OU TUBERCULES**

(57) Abrégé : Solutions de CIPC et d'un terpène ou d'une huile terpénique et leurs utilisations pour le traitement antigerminatif de bulbes ou tubercules La présente invention concerne des solutions de CIPC et d'un ou plusieurs terpènes ou huiles terpéniques pour le traitement antigerminatif des bulbes et tubercules. Cette utilisation est particulièrement appropriée pour le traitement des tubercules de pommes de terre.

ABREGE DESCRIPTIF

Solutions de CIPC et d'un terpène ou d'une huile terpénique et leurs utilisations pour le traitement antigerminatif de bulbes ou tubercules

La présente invention concerne des solutions de CIPC et d'un ou plusieurs terpènes ou huiles terpéniques pour le traitement antigerminatif des bulbes et tubercules. Cette utilisation est particulièrement appropriée pour le traitement des tubercules de pommes de terre.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script.

SOLUTIONS DE CIPC ET D'UN TERPENE OU D'UNE HUILE TERPENIQUE
ET LEURS UTILISATIONS POUR LE TRAITEMENT ANTIGERMINATIF
DE BULBES OU TUBERCULES

5 La présente invention concerne des solutions de CIPC et d'un ou plusieurs terpènes ou huiles terpéniques pour le traitement antigerminatif des bulbes et tubercules. Cette utilisation est particulièrement appropriée pour le traitement des tubercules de pommes de terre.

10 Après la récolte des pommes de terre ou autres tubercules, celles-ci sont conservées à des températures de l'ordre de 20° à 30°C pendant environ dix jours afin de durcir leur couche péridermique (ou "peau"), puis progressivement refroidies jusqu'à leur température de conservation qui est d'environ 10°C.

Pendant les premier et deuxième mois suivant leur récolte, les tubercules restent à l'état de repos et présentent peu de tendances à la germination.

15 Cependant, avant la fin de cette période, les tubercules doivent être traités chimiquement afin d'inhiber la germination qui serait responsable d'effets néfastes, tels qu'une perte de poids, une conservation de l'amidon en sucre et une diminution de la qualité des tubercules ainsi qu'une détérioration de leur apparence. En outre, les germes ainsi que les tissus avoisinants contiennent des
20 taux élevés de glycoalcaloïdes toxiques qui ne sont pas détruits au cours de la cuisson.

Les procédés de traitement antigerminatif les plus utilisés mettent en œuvre des agents chimiques tels que le chloroprotham ou encore dénommé chloroprotham, CIPC ou 3-chlorophénylisopropylcarbamate. En général, le CIPC
25 est appliqué aux tubercules stockés au moyen de techniques de thermonébulisation. Généralement, la thermonébulisation met en œuvre l'application de CIPC au moyen d'un courant d'air chaud afin de produire un aérosol.

30 Selon une première pratique, la thermonébulisation est effectuée au moyen de CIPC pur. Cependant, cette technique entraîne l'application de la matière active pure, de façon non satisfaisante sur les tubercules. En effet, le CIPC a tendance à former des amas et/ou ne se répartit pas uniformément sur les tubercules.

Selon une autre pratique, le CIPC est formulé en milieu solvant, tel que le chlorure de méthylène ou l'alcool méthylique. Là encore, cette technique ne donne pas de résultats satisfaisants dans la mesure où les solvants habituellement utilisés présentent des points d'ébullition faibles et ont tendance à s'évaporer rapidement lors de la thermonébulisation. Ceci aboutit à l'application de matière active pure présentant les mêmes inconvénients que la technique précédente.

Il a été tenté d'appliquer le CIPC avec des composés terpéniques purs. Toutefois, lors de ces tentatives, le CIPC et le composé terpénique sont appliqués successivement sur les pommes de terre traitées. Les difficultés de répartition du CIPC sur les tubercules précitées subsistent donc.

Par ailleurs, le CIPC est difficilement soluble dans les solvants classiques, et des concentrations maximales de CIPC de l'ordre de 30 % (poids/volume) sont en général obtenues. Au mieux, des concentrations de l'ordre d'environ 54 % à 180°C ont été obtenues. Cette faible solubilité implique donc l'utilisation de quantités importantes de solvant et/ou de formulation afin d'obtenir les quantités de formule active requises. Or, on cherche en général à limiter l'utilisation de ces solvants du fait de leur toxicité propre et/ou du danger d'utilisation qu'ils impliquent, notamment du fait de leurs bas points d'ébullition qui entraînent des risques importants d'inflammabilité.

L'utilisation de dérivés synthétiques pour l'application des fruits et légumes durant leur croissance ou stockage est limitée. En particulier, les taux du CIPC font l'objet de réglementations de plus en plus sévères. Par conséquent, alors que le CIPC est utilisé pour limiter la formation de germes sur les tubercules, sa toxicité pourrait remettre son utilisation aux doses habituelles en question. Par conséquent, on cherche à limiter au minimum la quantité de CIPC à appliquer aux bulbes et tubercules.

Enfin, les formulations disponibles de CIPC présentent une mauvaise stabilité, surtout à basse température, ce qui les rend impropres au stockage, notamment dans les chambres froides de stockage des bulbes et/ou tubercules.

Il a maintenant été découvert, et c'est l'un des objets de la présente invention, que les terpènes et/ou huiles terpéniques ont un haut pouvoir solvant du CIPC. En particulier, l'utilisation de tels terpènes et/ou huiles terpéniques permet d'obtenir des solutions limpides de CIPC et d'atteindre des concentrations de CIPC supérieures à 50% en poids de CIPC par rapport au volume total de la

solution, à température ambiante, voire des températures aussi basses que 0°C. Par conséquent, les formulations de la présente invention permettent de limiter la quantité de produit formulé à utiliser.

5 D'autre part, les solutions selon l'invention mettent en œuvre des terpènes ou huiles terpéniques à température d'ébullition élevée, de préférence supérieure à 230°C, encore plus préférentiellement supérieure à 240°C. Ainsi, cette température d'ébullition élevée permet d'effectuer la thermonébulisation à plus haute température, assurant un meilleur brouillard et donc une meilleure répartition sur les bulbes et/ou tubercules traités. Aussi, le composé terpénique ou
10 l'huile ne se dégrade pas ou peu et/ou forme un brouillard de bonne qualité lors de la thermonébulisation, permettant ainsi une meilleure répartition sur le tubercule traité.

Par ailleurs, ces points d'ébullition élevés permettent ainsi de réduire le risque d'inflammabilité par rapport aux solvants classiques généralement utilisés
15 dans les formulations de CIPC, où les solvants seraient totalement vaporisés.

D'autre part, les solutions selon l'invention sont parfaitement stables jusqu'à plusieurs mois, de préférence au moins un mois, à basse température, de préférence jusqu'à 0°C. Ceci permet donc aux utilisateurs de stocker les formulations de CIPC dans les chambres froides.

20 Les terpènes et/ou huiles terpéniques présentent une activité biocide propre contre les champignons et bactéries qui attaquent la pomme de terre. Ils permettent donc d'améliorer les propriétés des formulations de CIPC.

Enfin, la combinaison desdits terpènes et/ou huiles terpéniques avec le CIPC peut potentialiser l'effet antigerminatif des formulations.

25 Selon un premier objet, la présente invention concerne les solutions de CIPC contenant un ou plusieurs terpènes et/ou huiles terpéniques.

Selon un aspect préféré, lesdites solutions contiennent de 50 à 80 % en poids de CIPC, de préférence 60 à 70 %, encore plus préférentiellement 62 à
30 65 %.

Selon un autre aspect préféré, lesdites solutions contiennent de 30 à 60 % en poids de terpènes et/ou huiles terpéniques, de préférence entre 30 et 40 % en poids.

Selon un autre aspect préféré, lesdites solutions de l'invention contiennent également un ou plusieurs émulsifiants, plus préférentiellement un émulsifiant non ionique. Généralement, lesdites solutions contiennent de 0 à 20 % en poids d'émulsifiant.

5 Dans ce qui précède et ce qui suit, les pourcentages sont en poids/volume par rapport au volume total de la composition.

Selon un autre objet, la présente invention concerne également la méthode de traitement des bulbes ou tubercules, notamment de pommes de terre, au
10 moyen de la solution selon l'invention, plus préférentiellement le traitement antigerminatif et/ou biocide.

Selon un autre objet, la présente invention concerne également l'utilisation d'un terpène et/ou huile terpénique pour solubiliser le CIPC.


Selon un autre objet, la présente demande concerne encore le procédé de
15 préparation de formulations de CIPC, comprenant l'étape consistant à solubiliser du CIPC en présence d'un terpène et/ou huile terpénique.

Selon la présente invention, on entend par "terpène" les composés présents dans les huiles essentielles issues de végétaux, tels que le limonène, l'eucalyptol,
20 le safrol, le terpinéol, la L- ou D-carvone, l'eugénol, l'isoeugénol, le menthol, de préférence le safrol, le terpinéol, l'eugénol, l'isoeugénol, le menthol. On préfère plus particulièrement l'eugénol.

Selon l'invention, on entend par "huile terpénique" les huiles naturelles dont les terpènes sont extraits. Ces huiles incluent notamment l'huile de carvi, l'huile de
25 girofle, l'huile d'eucalyptus, l'huile de menthe commune, l'huile de menthe poivrée, l'huile de citronnelle, de préférence l'huile de menthe commune, poivrée, l'huile de girofle. On préfère plus particulièrement l'huile de girofle.

Les terpènes selon l'invention comprennent également les sels de terpènes
30 et/ou leurs mélanges. Des sels particulièrement préférés sont notamment les sels de métaux alcalins, tels que les sels de sodium, les sels de lithium et les sels de potassium.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le terpène est sous forme de sel ou d'un mélange de sels acceptable sur le plan alimentaire. Dans ce



cas, en effet, on observe une plus faible volatilité du terpène. De cette façon, la durée de protection des tubercules et bulbes après application de la solution selon l'invention se trouve prolongée.

Selon la présente invention, on entend par "émulsifiant" tout type d'agent habituellement utilisé à cet effet, tels que les alcools gras éthoxylés, les acides gras éthoxylés, les alkylphénols éthoxylés ou tout autre produit non ionique.

La solution selon l'invention peut être appliquée sur les tubercules et bulbes en utilisant l'une quelconque des méthodes connues dans la technique, notamment par brosse, immersion, aspersion, atomisation, douchage ou thermonébulisation. De préférence, la solution est appliquée par thermonébulisation, à température comprise entre 230 et 250°C. Cette technique est connue en soi.

L'application peut être continue ou intermittente au cours de la durée du stockage.

De préférence, l'application est répétée dans l'enceinte de stockage tous les deux mois environ.

Bien entendu, on peut ajouter à la composition selon l'invention un ou plusieurs agents réduisant l'évaporation du principe actif. De tels agents sont connus dans la technique et peuvent être notamment choisis parmi les polyterpènes dispersables dans l'eau, les esters de glycérol de la résine de pin, les gommes laques, les lécithines, les huiles sicatives, l'alcool polyvinylique, la polyvinyle pyrrolidone, les polyacrylates de métaux alcalins, la gomme arabique.

La composition peut en outre contenir des tensioactifs variés connus en soi.

La formulation finale de la solution selon l'invention peut dépendre de la méthode utilisée pour son application sur les bulbes et tubercules et de la nature des produits traités. Elle peut être préparée par des méthodes connues en soi.

La solution selon l'invention est préparée de façon conventionnelle par solubilisation de CIPC en présence d'un terpène ou huile terpénique, éventuellement sous agitation.

Lorsque la composition traitante comprend un sel acceptable sur le plan alimentaire, celui-ci peut être introduit dans la composition lors de sa préparation sous forme de sel ou sous forme neutre. Dans cette dernière hypothèse, le sel est

formé *in situ* par addition d'une base appropriée, telle qu'un hydroxyde de métal alcalin (soude ou potasse).

La quantité de la solution selon l'invention devant être appliquée aux tubercules et bulbes dépend essentiellement de la méthode d'application
5 sélectionnée. En général, on applique au total, sur une période de 6 mois, de 20 à 30 g, de préférence de 25 à 28 g de CIPC par tonne de bulbes ou tubercules traités. Plus généralement, on ajuste la quantité appliquée de principe actif en fonction de la durée de stockage.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la
10 présente invention.

EXEMPLE 1

Une solution selon l'invention a été préparée de la façon suivante :

60 g de CIPC (commercialisé par Luxan Holland) ont été ajoutés à 36 g
15 d'eugénol (commercialisé par Charabot). Le mélange est agité jusqu'à obtention d'une solution limpide. A titre d'émulsifiant, 11 moles d'alcool laurique éthoxylé ont été ajoutés à une concentration de 4 g pour 100 g. La solution obtenue a une concentration de 636 g/l de CIPC et 380 g/l d'eugénol.

A titre comparatif, une solution habituellement utilisée de CIPC dans le
20 chlorure de méthylène présente une concentration de 30 % en poids/volume.

EXEMPLE 2

L'efficacité des solutions selon l'invention et les compositions de CIPC de l'art
25 antérieur dans le traitement antigerminatif de tubercules de pommes de terre a été évaluée de la façon suivante.

A. Solution de l'exemple 1 à 636 g de CIPC

Les applications sont réalisées par thermonébulisation à 240°C à l'aide de
30 l'Electrofog XEDA. Pour chaque notation, des échantillons en sacs filets sont placés au centre des caisses parmi les tubercules de remplissage pour en être extraits aux dates souhaitées aux fins d'analyse.

B. Formulation à 200 g/l de CIPC dans un mélange de solvants hydrosolubles, eau et agents mouillants organiques

Les applications sont réalisées par thermonébulisation à 180°C de la formulation à l'aide d'un appareil électrique (Electrofog XEDA) avec une première application 15 jours à 3 semaines après le remplissage de la cellule. Pour chaque date, des échantillons de tubercules, placés en sacs filets individuels, sont enfouis dans des caisses réparties dans la cellule de stockage de façon homogène. A la date choisie, ceux-ci en sont extraits pour être notés.

C. CIPC sous forme de poudre (1 %)

Pour chaque date de notation, l'application est réalisée individuellement sur des échantillons d'au moins 50 tubercules convenablement pesés et placés dans des sacs de papier kraft. Le poudrage est réalisé à la surface des tubercules placés dans le sac qui est ensuite refermé et agité. Ils sont disposés dans des palox de la cellule VCP maintenue à la température de consigne pour être sortis à la date voulue. La dose retenue pour les essais efficacité est de 5 ppm par période de conservation de 3 mois.

D. Témoin Non Traité

Pour chaque date de notation, des échantillons de tubercules non traités sont placés dans des sacs de papier kraft disposés dans des caisses palettes bien individualisées et conservées dans la cellule VCP. Cette cellule est gérée à la même température de consigne et les caisses y sont maintenues durant toute la période de conservation puis sont sorties pour les notations à la date voulue.

Les conditions d'application des formulations A, B, C, D sont résumées dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1 : Essais d'efficacité à 6 mois – Produits et doses appliqués

Con- dition	Matière active	Concen- tration	Dose	Dose matière active	Technique d'application	Dates d'application	Conditions expérimentales	
							T° du tas	Etat germination
A	CIPC	636 g/l	19 ml/t	12 ppm	Thermonébulisati on à 240°C 15 j à 20 j après la mise en stockage puis toutes les 6 à 8 semaines	1 ^{er} traitement le 9/11	8°C	Début point blanc germes < 2 mm
			puis 13 ml/t	puis 8 ppm		2 ^e traitement le 22/12		
			puis 13 ml/t	puis 8 ppm		3 ^e traitement le 2/02		
B	CIPC	200 g/l	Total = 45 ml/t	Total = 28 ppm	Thermonébulisati on à 180°C 15 j à 20 j après la mise en stockage puis toutes les 6 à 8 semaines	1 ^{er} traitement le 9/11	8,3°C	Début point blanc Point blanc
			60 ml/t puis	puis 8 ppm		2 ^e traitement le 27/12		
			40 ml/t puis	puis 6 ppm		3 ^e traitement le 21/02		
C	CIPC	1%	Total = 130 ml/t	Total = 26 ppm	Poudrage à la mise en sacs	Le 20/10	7,6°C	
			1,0 kg/t	10 ppm				
D							7,7°C	

Les résultats sur les variétés Bintje et Nicola sont résumés dans les tableaux 2 et 3 suivants.

Tableau 2 : Efficacité antigerminative à 6 mois – Variété Bintje

Spécialité	Abs germes	Point blanc	< 2 mm	2-5 mm	> 5 mm	> 2 mm	Indice germination	Poids germes	Pertes de poids
A	3.3	82.2	9.0	4.1	1.4	5.5	9.7	0.7	3.7
B	3.1	83.9	7.0	3.6	2.5	6.1	10.4	0.7	5.2
C	0.0	46.8	31.3	11.1	10.8	21.9	22.6	19.9	6.5
D	0.0	8.0	26.5	28.3	37.2	65.5	52.6	39.9	6.5
Signification	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS	S	HS
C. V. (en %)	124.5	18.6	57.1	37.6	114.5	65.0	56.9	156.6	8.8

Tableau 3 : Efficacité antigerminative à 6 mois – Variété Nicola

Spécialité	Abs germes	Point blanc	< 2 mm	2-5 mm	> 5 mm	> 2 mm	Indice germination	Poids germes	Pertes de poids
A	5.6	75.9	11.7	5.2	1.6	6.84	10.3	0.1	5.7
B	1.7	73.7	19.5	3.6	1.5	5.05	10.4	0.4	6.5 c
C	0.3	44.4	39.2	7.5	8.6	16.14	19.8	12.3	8.3
D	0.0	3.1	13.8	19.7	63.4	83.14	73.4	122.1	8.9
Signification	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS
C. V. (en %)	41.1	15.0	42.0	48.5	37.5	26.5	21.3	94.6	5.9

HS : hautement significatif ; S : significatif ; C. V. coefficient de variation.

Ces résultats montrent que les solutions selon l'invention permettent d'obtenir des résultats comparables tout en diminuant très fortement la quantité de produit appliqué.

5 EXEMPLE 3

La stabilité des solutions de l'invention et des compositions de l'art antérieur a été étudiée.

La solution de l'exemple 1 à 63,6 % (poids/volume) de CIPC a été maintenue à 0°C pendant un mois. La solution est restée parfaitement limpide.

10 Une formulation à 25 % de CIPC dans un mélange de solvants organiques hydrosolubles, eau et agents mouillants stockée à 0°C pendant un mois est trouble et présente des cristaux.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Solution de CIPC contenant un ou plusieurs terpènes et/ou huiles terpéniques, caractérisée en ce que ladite solution contient de 50 à 80 % en poids de CIPC par rapport au volume total de la solution.
2. Solution selon la revendication 1 telle que ladite solution contient de 60 à 70 % en poids de CIPC par rapport au volume total de la solution.
- 10 3. Solution selon la revendication 1 ou 2 telle que ladite solution contient de 30 à 60 % en poids de terpènes et/ou huiles terpéniques, par rapport au volume total de la solution.
- 15 4. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, telle que ladite solution contient de 30 à 40 % en poids de terpènes et/ou huiles terpéniques, par rapport au volume total de la solution.
- 20 5. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, telle que ladite solution contient un ou plusieurs émulsifiants .
6. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, telle que ladite solution contient un émulsifiant non ionique.
- 25 7. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, telle que ladite solution contient de 0 à 20 % en poids d'émulsifiant.
- 30 8. Solution de CIPC contenant de l'eugénol, de l'isoeugénol ou un de leurs sels ou leur mélange.
9. Solution de CIPC selon la revendication 8, contenant 50 à 80% en poids de CIPC par rapport au volume total de solution.
10. Solution de CIPC contenant de l'huile de girofle.

11. Solution de CIPC selon la revendication 10, contenant 50 à 80% en poids de CIPC par rapport au volume total de solution.
- 5 12. Méthode de traitement des bulbes ou tubercules, au moyen de la solution selon l'une quelconque des revendications précédentes.
13. Méthode selon la revendication 10, pour le traitement antigerminatif des pommes de terre.
- 10 14. Méthode selon la revendication 10 ou 11, telle que ladite solution est appliquée par thermonébulisation.
- 15 15. Méthode selon l'une quelconque des revendications 10, 11 ou 12, telle que la solution est appliquée à température comprise entre 230 et 250°C.
16. Utilisation d'un terpène et/ou huile terpénique pour solubiliser le CIPC.
- 20 17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le terpène est l'eugénol, l'isoeugénol ou un de leurs sels ou leur mélange.
18. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle l'huile terpénique est l'huile de girofle.
- 25 19. Procédé de préparation de solutions de CIPC, comprenant l'étape consistant à solubiliser du CIPC en présence d'un terpène et/ou huile terpénique.
- 30 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le terpène est l'eugénol, l'isoeugénol ou un de leurs sels ou leur mélange.
21. Procédé selon la revendication 19, dans lequel l'huile terpénique est l'huile de girofle.