

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 35457 B1

(43) Date de publication :
01.09.2014

(51) Cl. internationale :
**A01N 43/54; A01N 65/00;
A01N 65/22; A01N 65/28;
A01N 31/16; A01N 35/06;
A01N 25/02; A01N 25/04;
A01P 3/00; A23L 3/3544;
A23L 3/3472; A23L 3/349;
A23L 3/3499**

(21) N° Dépôt :
36860

(22) Date de Dépôt :
27.03.2014

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/FR2011/052316 04.10.2011

(71) Demandeur(s) :
**XEDA INTERNATIONAL, Zone Artisanale la Crau Route Nationale 7 F-13670 Saint
Andiol (FR)**

(72) Inventeur(s) :
SARDO, Alberto

(74) Mandataire :
CABINET PATENTMARK

(54) Titre : **NOUVELLES FORMULATIONS DE PYRIMÉTHANIL ET LEUR UTILISATIONS
DANS LE TRAITEMENT DES CULTURES**

(57) Abrégé : Nouvelles formulations de pyriméthanil et leurs utilisations dans le traitement des cultures La présente invention concerne des solutions et des émulsions de pyriméthanil et d'huile essentielle et leurs utilisations pour le traitement fongicide des récoltes.

ABREGENouvelles formulations de pyriméthanil et leurs utilisations dans le traitement des cultures

La présente invention concerne des solutions et des émulsions de pyriméthanil et d'huile essentielle et leurs utilisations pour le traitement fongicide des récoltes.

Figure néant



2014
D 1 SEPT 2014

Nouvelles formulations de pyriméthanil et leurs utilisations dans le traitement des cultures

5 Le pyriméthanil ou 2-anilino-4,6-diméthylpyrimidine (CAS 53112-28-0) est un fongicide à large spectre, souvent utilisé pour les cultures et notamment les graines. Il inhibe notamment la biosynthèse de la méthionine, affectant ainsi la formation des protéines et la division cellulaire ultérieure. Le pyriméthanil a cependant une tension de vapeur élevée, qui en limite son utilisation. Les formulations commerciales de pyriméthanil (Scala®) commercialisées par BASF contiennent environ 37% en poids de pyriméthanil et 10 4% de sels de sodium d'acide lignosulfonique, sulfométhylé, sous forme de suspensions concentrées. Les suspensions ainsi formées présentent des particules ayant une taille comprise entre 5 et 50 microns qui est cependant trop élevée pour assurer un enrobage satisfaisant des fruits et légumes ou graines, et qui rend les suspensions commerciales 15 de pyriméthanil peu adaptées à une application par thermonébulisation ou aspersion.

Par ailleurs, US-6,030,977 a proposé des formulations de pyriméthanil avec des acides gras à longue chaîne, permettant ainsi de diminuer la pression de vapeur du pyriméthanil conduisant ainsi à une meilleure persistance de la matière active sur les récoltes et réduisant par ailleurs les résidus du fongicide dans l'atmosphère.

20 Il reste néanmoins désirable de mettre à disposition des formulations améliorées de pyriméthanil permettant un meilleur enrobage des récoltes et/ou une application très versatile.

Ainsi, selon l'un des objets de la présente invention, il a été découvert que la 25 combinaison de pyriméthanil à une ou plusieurs huiles essentielles ou les ingrédients actifs terpéniques qu'elle(s) contien(nen)t permet une solubilisation du pyriméthanil.

Ainsi, selon un premier objet, la présente invention concerne une solution de pyriméthanil caractérisée en ce qu'elle contient du pyriméthanil et une ou plusieurs huiles 30 essentielles et/ou le(s) agent(s) actif(s) terpénique(s) qu'elle(s) contien(nen)t.

Généralement lesdites solutions comprennent :

- entre 5 et 40% en poids de pyriméthanil,
- entre 10 et 95% en poids d'une ou plusieurs huiles essentielles et/ou le(s) agent(s) actif(s) terpénique(s) qu'elle(s) contien(nen)t.

35 Généralement, les solutions selon l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs émulsifiant(s).



Selon un second objet, la présente invention concerne une émulsion de pyriméthanil caractérisée en ce qu'elle contient du pyriméthanil, une ou plusieurs huiles essentielles et/ou le(s) agent(s) actif(s) terpénique(s) qu'elle(s) contien(nen)t, en émulsion
5 dans l'eau.

L'émulsion selon l'invention peut comprendre la solution selon l'invention, émulsionnée dans l'eau. L'émulsion selon l'invention, prête à l'emploi, peut donc être préparée à partir de la solution selon l'invention, concentrée.

Généralement, lesdites émulsions comprennent de 0.0025% à 2% en poids de pyriméthanil, de 0.005% à 4,75% en poids d'une ou plusieurs huiles essentielles et/ou
10 le(s) agent(s) actif(s) terpénique(s) qu'elle(s) contien(nen)t et de 93,25% à 99,9925% en poids d'eau.

Les formulations selon l'invention comprennent des solutions, ainsi que des
15 émulsions dans l'eau. Les émulsions peuvent comprendre lesdites solutions, en mélange dans l'eau.

On entend par « huile essentielle » tout produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par
20 entraînement par la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, ou par un procédé mécanique approprié sans chauffage.

Les huiles essentielles sont le plus souvent séparées de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de leur composition. Leur préparation est effectuée selon des procédés connus de l'homme du métier.

A titre d'huiles essentielles on peut notamment citer l'huile de girofle ou l'huile de menthe ; à titre d'agents actifs terpéniques contenus dans lesdites huiles essentielles on
25 peut notamment citer l'eugénol, l'isoeugénol, la carvone.

Les solutions selon l'invention présentent l'avantage de solubiliser parfaitement de
30 pyriméthanil, permettant ainsi d'obtenir par mélange avec l'eau, une émulsion aisée, et donc un enrobage des récoltes très homogène, et par voie de conséquence une meilleure exposition au principe actif permettant ainsi une application à des doses inférieures, et des résidus moindres.

Les formulations selon l'invention peuvent en outre comprendre un ou plusieurs
35 solvants éventuels tels que monopropylèneglycol, dipropylèneglycol, di-isobutylcétone...

Les formulations selon l'invention peuvent également comprendre un ou plusieurs agents émulsionnants ioniques et non ioniques, tels que les surfactants non ioniques du type acide gras éthoxylé, alcool gras éthoxylé, tween 80, etc... Ces émulsionnants sont connus en soi. Selon la présente invention, on entend par "émulsionnant" tout type
5 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.

Les émulsionnants préférablement utilisés dans le cadre de l'invention sont des tensioactifs anioniques ou non ioniques.

Des exemples de tensioactifs non ioniques utilisables selon l'invention sont notamment le produit de condensation d'un alcool gras aliphatique, de préférence en
10 C₈-C₂₂, avec un oxyde d'alkylène en C₂-C₃. L'oxyde d'alkylène en C₂-C₃ peut être l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, ou bien un mélange d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène dans des proportions quelconques. Un exemple de tels tensioactifs est le produit de condensation de l'alcool laurylique (ou alcool n-dodécyclique) avec 30 moles
15 d'oxyde d'éthylène.

Les émulsionnants non ioniques incluent notamment les sucroesters, les sorbitans monoléate éthoxylés, les acides gras éthoxylés, la lécithine, les acides gras estérifiés tels que l'oléate de glycérol et leurs mélanges.

L'invention n'est cependant pas limitée à l'utilisation de ces émulsionnants
20 particuliers.

Les solutions selon l'invention peuvent comprendre en outre de 0 à 85% en poids d'un ou plusieurs agents mouillants et/ou solvants tels que le mono ou le di-propylèneglycol.

25 Les solutions selon l'invention peuvent ainsi convenir à une application directe sur les récoltes, notamment dans les chambres de conservation des fruits telles que les pommes, des tubercules, telles que les pommes de terre ou encore les silos à grains, graines, céréales et oléagineux.

30 Selon un autre aspect, les solutions selon l'invention peuvent être diluées en émulsion dans l'eau. Pour cela les solutions selon l'invention comprennent, outre le pyriméthanil et lesdites huiles essentielles et/ou agents actifs terpéniques qu'elle(s) contien(nen)t, un ou plusieurs émulsionnants, tels que les émulsionnants non ioniques et ioniques tels que définis ci-avant.



Généralement, le(s) dit(s) émulsionnant(s) non ionique(s) sont présents à hauteur de 30 à 80% en poids. Ladite solution est alors appelée formulation émulsionnable dans l'eau (EC). Celle-ci pourra être avantageusement utilisée au verger ou en post-récolte, après dilution dans l'eau. La formulation EC est généralement diluée à hauteur de 0,05 à 5% dans l'eau, préférentiellement entre 0,1 et 1%, notamment environ 0,25% dans le cas d'une formulation EC à environ 20% en pyriméthanil.

Généralement, la concentration en pyriméthanil dans ladite émulsion est comprise entre 100 et 5000 g/m³.

Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par mélange d'une solution ou formulation émulsionnable selon l'invention dans l'eau, ou par mélange direct de chacun de leurs constituants.

La présente invention concerne également un kit comprenant du pyriméthanil, une ou plusieurs huiles essentielles et/ou le(s) agent(s) actif(s) terpénique(s) qu'elle(s) contien(nen)t pour application simultanée.

Ledit kit peut éventuellement comprendre :

- de l'eau et/ou
- un ou plusieurs émulsionnant(s),

Le kit convient au procédé de traitement selon l'invention.

Les formulations selon l'invention conviennent au traitement fongicide des récoltes. Ledit traitement est particulièrement avantageux en ce que, outre l'effet solubilisant des huiles essentielles ou des agents actifs terpéniques qu'elle(s) contien(nen)t, les dites huiles et/ou agents actifs ont également un effet fongicide propre.

Les formulations selon l'invention permettent donc d'accroître l'effet fongicide, tout en améliorant la qualité d'enrobage et donc de potentialiser l'activité fongicide du pyriméthanil.

On entend ici par « récolte » les fruits et légumes, au verger, y compris en serres, ou en post-récolte, les fruits secs, légumes secs, céréales, oléagineux, et plus particulièrement les pommes, bulbes et tubercules et céréales.

La présente invention concerne donc également le traitement fongicide des récoltes par application d'une formulation selon l'invention décrite ci-avant. Le traitement peut être effectué par application par thermonébulisation, aspersion et/ou immersion.



La thermonébulisation est préférentiellement utilisée pour l'application de solution ou formulation émulsionnable en post-récolte ou en serre.

Lors de la thermonébulisation, la solution ou formulation émulsionnable est généralement appliquée à température comprise entre 150° et 250°C. Cette technique est connue en soi et est décrite dans FR 98 015305 et FR 99 04534.

La thermonébulisation est un procédé consistant à appliquer un brouillard extrêmement fin (dont les gouttelettes ont une taille de l'ordre du micromètre), lequel est produit par injection d'un liquide dans un courant d'air chaud, qui sert de véhicule à ladite composition traitante. Le brouillard ainsi produit permet une application homogène. La thermonébulisation pourra avantageusement être mise en oeuvre par utilisation d'un appareil de thermonébulisation, tel que décrit dans FR 87 04 960 ou commercialisé sous la dénomination Electrofog Xeda®. Cette machine de thermonébulisation électrique est constituée d'un ventilateur haute pression, d'une résistance électrique et d'une pompe volumétrique garantissant une régularité stricte des caractéristiques du brouillard produit et une introduction très progressive de la composition traitante dans la chambre de stockage. De manière classique, les conditions permettant d'obtenir une taille de gouttes de 0,5 à 10 microns, notamment de l'ordre du micron, caractéristiques d'un brouillard de thermonébulisation, comprennent le chauffage de l'air à une température de 400° à 650°C avant l'injection du liquide. La température du brouillard à la sortie de l'appareil de thermonébulisation est avantageusement choisie entre 110° et 300°C, de préférence entre 150° et 260°C, par exemple entre 170° et 250°C. Cette variante est plus précisément décrite dans la demande FR 94 15 329.

La thermonébulisation convient plus particulièrement à l'application de la solution ou formulation émulsionnable. Elle convient par ailleurs aux huiles et ingrédients actifs les plus volatils, tels que l'huile de menthe par exemple.

L'application par dispersion ou immersion est généralement réalisée au moyen de l'émulsion selon l'invention. Cette application convient particulièrement pour l'application en verger ou en post récolte. Elle convient également particulièrement à l'application de l'huile de girofle.

Le procédé de traitement selon l'invention convient particulièrement à l'application de pyriméthanil à des doses comprises entre 2 et 20 g/tonne de fruits, notamment environ 0,05% soit 500 ppm.

Le traitement selon l'invention permet de façon inattendue d'élargir le spectre d'activité fongicide du pyriméthanil. Ainsi, le procédé selon l'invention permet de traiter certains champignons contre lesquels le pyriméthanil est peu ou pas actif.

5 En particulier, il est connu que le pyriméthanil entraîne des résistances chez certaines espèces. La combinaison avec les huiles essentielles ou ingrédients actifs qu'elles contiennent permet donc de cibler ces champignons résistants, sans engendrer de résistance.

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

Exemple 1 : formulation pour application directe

On prépare une formulation émulsionnable comprenant :

Pyriméthanil : 16 % en poids

15 Huile de menthe : 30 % en poids

Mono et di-propylèneglycol : 49 % en poids

Acide laurique éthoxylé 11 moles : 5% en poids

On obtient une solution.

20 Exemple 2 : formulation émulsionnable dans l'eau (EC)

On prépare une formulation émulsionnable comprenant :

- pyriméthanil :20% en poids ;

- eugénoL : 15 % en poids

- Mélange émulsionnant non ionique 65 % en poids.

25 On obtient une solution.

Exemple 3 :

La formulation de l'exemple 1 est appliquée dans une chambre de conservation de fruits, avec une dose de 50g de la formulation de l'exemple 1 c'est-à-dire 8 g de pyriméthanil. par tonne de fruits.

30 L'application est réalisée par l'intermédiaire de la machine thermo électrique. Electrofog à une température de sortie de 190°C.

La solution obtenue donne lieu à un brouillard de fines particules convenant à un enrobage de bonne qualité.

35

Exemple 4 :

La formulation selon l'exemple 2 est diluée dans de l'eau à hauteur de :

- 2,5 kg de la formulation de l'exemple 2 dans un m³ d'eau, soit 500 g de pyriméthanil par m³ d'eau, pour une application au verger, ou
- 250 g de la formulation de l'exemple 2 dans un m³ d'eau, soit 50 g de pyriméthanil par m³ d'eau, pour une application en post-récolte.

Les émulsions ainsi obtenues sont appliquées sur fruits par douchage ou immersion des caisses ou par pulvérisation sur brosseuse dans le cas des fruits dans des caisses.

Exemple 5 :

L'activité fongicide est mise en évidence de la façon suivante : .

Des oranges sont séparées en trois lots et traitées de la façon suivante :

- lot 1 (témoin) : oranges non traitées
- lot 2 : oranges traitées par du pyriméthanil seul ;
- lot 3 : oranges traitées avec 250 g de la formulation de l'exemple 2 dilués dans un hectolitre d'eau.

Le lot 3 montre une diminution du champignon *geotrichum candidum* de 50% tandis que le lot 2 montre le même niveau de *geotrichum candidum* que le lot témoin.

Exemple 6 :

Des Oranges Navel ont été récoltées le 18/01/2011 et inoculées le jour suivant avec des souches de *pénicillium digitatum* :

Traitement	Substance active	Dose d'application		19/01	26/01	02/02	09/02
Témoin			PESIN C	0	100	100	100
Xedathane 20	192 g/L pyriméthanil	250 g/h	PESIN C	0	7.5	12.5	28
Xedathane 20/16	192 g/L pyriméthanil 160 g/L eugénol	250 g/h	PESIN C	0	0	1.2	3.5
Bioxeda	180g/L eugénol	1000 g/h	PESIN C	0	50	56	88

PESINC = % de fruits avec présence de spores

PESEV = % de surface de fruit couverte par les spores

- 5 Ces résultats montrent qu'il ne s'agit pas d'un effet d'addition simple des deux activités du pyriméthanil et de l'eugénol, mais d'un effet synergique .

10 Exemple 7 : Evaluation de l'efficacité *in vitro* des combinaisons de l'invention contre des micro-organismes phyto-patogènes.

Objectif de l'étude:

15 L'objectif de l'étude est de déterminer l'efficacité des combinaisons de l'invention contre le champignon phyto-patogène *Monilinia fructicola*, comparée au pyriméthanil seul.

L'efficacité des combinaisons contre *Monilinia fructicola* a été déterminée par détermination de l'inhibition de la croissance du halo en accord avec les directives générales (ISO 6887 :2003 ; ISO 7218 :2007 ; ISO 7954 :1987).

20 **Echantillons testés:**

Traitement	Ingrédient(s) actif(s)	Contenu en ingrédient actif	Type de formulation
Xedathane 20	Pyrimethanil	20%	EC
Bioxeda	Huile de girofle	20%	EC

25

30

Champignon phytopathogène	Echantillon	Doses	Application	Durée	Evaluation de l'efficacité
<i>Monilinia fructicola</i>	1)Xedathane 20	<u>Xedathan e 20:</u> 250 ml/hl	Par ajout dans le milieu artificiel PDA (dextrose agar de pomme de terre)	5 jours	Growth inhibition on Petri dishes
	2)Bioxeda	<u>Bioxeda:</u> 100ml/hl 300 ml/hl 500 ml/hl 1000 ml/hl			
	3)Xedathane 20 + Bioxeda	<u>Xedathan e 20 + Bioxeda:</u> 250ml/hl+ 100ml/hl			
		250ml/hl+ 300 ml/hl			
		250ml/hl+ 500 ml/hl			
		250ml/hl+ 1000 ml/hl			

Descriptif des méthodes:

Microorganisme	Methode	Diluent	Milieu de culture	Réplicats	Conditions croissance	Incubation
<i>Monilinia fructicola</i>	Ensemencement	Solution Physiolog.que	PDA,	4	25°C ± 1°C	5/6 jours

5

Analyse :

Les échantillons ont été ajoutés au milieu artificiel et mélangés doucement avant solidification de la solution d'Agar.

Efficacité contre *Monilinia fructicola*:

5

Une petite quantité des spores de champignons est placée au centre du dextrose d'Agar de pomme-de-terre (PDA) des boîtes de pétri à $25^{\circ} \pm 1^{\circ}$ C pendant 5/6 jours. A la fin de l'incubation on mesure l'inhibition du halo formé comparé aux boîtes de pétri PDA non traitées (contrôle).

10

Evaluation des résultats

Les résultats sont indiqués en tant que pourcentage de l'incidence de la maladie et pourcentage d'efficacité des produits testés.

15

Monilinia fructicola

Echantillons :

20

- Xedathane 20
- Bioxeda
- Xedathane 20+ Bioxeda

Champignon Phytopathogène	Echantillon	Incidence de la maladie (%)	Efficacité (%)	Dose ml/hl
<i>Monilinia fructicola</i>	<i>Untreated</i>	100	0	
	Xedathane 20	5	95	250ml/hl
	Bioxeda	75	25	100ml/hl
		70	30	300 ml/hl
		30	70	500 ml/hl
		20	80	1000 ml/hl
	Xedathane 20 + Bioxeda	0	100	250 +100ml/hl
		0	100	250+300 ml/hl
		0	100	250+500 ml/hl
		0	100	250+1000 ml/hl

Monilinia fructicola – Souche résistante au Pyrimethanil

Echantillons:

- Xedathane 20
- 5 ▪ Bioxeda
- Xedathane 20+ Bioxeda

10

Champignon Phytopathogène	Echantillon	Incidence de la maladie (%)	Efficacité (%)	Dose ml/hl	
<i>Monilinia fructicola</i> Souche résistante au Pyrimethanil	Non traité	100	0		
	Xedathane 20		55	45	250ml/hl
		Bioxeda	30	70	100ml/hl
			20	80	300 ml/hl
			25	75	500 ml/hl
	20		80	1000 ml/hl	
	Xedathane 20 + Bioxeda	10	90	250 +100ml/hl	
		5	95	250+300 ml/hl	
		3	97	250+500 ml/hl	
		5	95	250+1000 ml/hl	

Les champignons *Monilinia fructicola* sont présents sur 100% des boîtes de pétri non traitées.

15

Résultats:*Monilinia fructicola*

L'huile de girofle en combinaison avec le pyriméthanil permet un contrôle total des champignons à toutes les doses testées.

20

Monilinia fructicola, souche résistante au pyrimethanil :

Le pyriméthanil ne permet qu'une efficacité de 45% tandis que la combinaison d'huile de girofle et de pyriméthanil permet un contrôle quasi-total aux doses testées.

25

REVENDEICATIONS

1. Solution de pyriméthanil caractérisée en ce qu'elle comprend du pyriméthanil et à titre d'huile essentielle l'huile de girofle et/ou à titre d'agent actif terpénique qu'elle
5 contient l'eugénol.
2. Solution de pyriméthanil selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient :
- 10 Entre 5 et 40% en poids de pyriméthanil,
Entre 10 à 95% en poids d'huile de girofle et/ou d'eugénol.
3. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un ou plusieurs solvants, agents mouillants, agents émulsionnants.
- 15 4. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs émulsionnants.
5. Emulsion comprenant du pyriméthanil, de l'huile de girofle et/ou de l'eugénol, dans l'eau.
20
6. Emulsion selon la revendication 5 comprenant une solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, en émulsion dans l'eau.
7. Emulsion selon la revendication 5 ou 6 telle que la concentration de ladite
25 solution est comprise entre 100 et 5000 g/m³ de pyriméthanil.
8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 comprenant de 0.0025% à 2% en poids de pyriméthanil, de 0.005% à 4,75% en poids d'huile de girofle et/ou d'eugénol et 93,25 à 99,9925% en poids d'eau.
30
9. Kit comprenant du pyriméthanil, de l'huile de girofle et/ou de l'eugénol et éventuellement de l'eau et/ou un ou plusieurs émulsionnant(s), pour application simultanée.
- 35 10. Procédé de traitement fongicide des récoltes au verger ou en post-récolte comprenant l'application d'une solution selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.



11. Procédé de traitement fongicide des récoltes au verger ou en post-récolte comprenant l'application d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 5 à 8.

5 12. Procédé de traitement selon la revendication 10 ou 11 par thermonébulisation, aspersion et/ou immersion.

13. Procédé de traitement selon la revendication 10, 11, ou 12 tel que le pyriméthanil est appliqué à des doses comprises entre 2 et 20 g/tonne de fruits.

10

14. Procédé de préparation d'une solution selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 par mélange de ses constituants.

15 15. Procédé de préparation d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 par mise en suspension d'une solution selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans l'eau.

