

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 845 378**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **02 12185**

⑤① Int Cl⁷ : C 06 D 3/00, A 01 N 25/18

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.10.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.04.04 Bulletin 04/15.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *LCB Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : ROCQUET PHILIPPE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : GERMAIN ET MAUREAU.

⑤④ **BASE FUMIGÈNE ET UTILISATIONS.**

⑤⑦ L'invention concerne une base fumigène comprenant
au moins un agent oxydant, un agent réducteur et une charge
minérale, dans laquelle la charge minérale représente au
moins 18% en poids de ladite base et l'agent réducteur au
plus 20% en poids de ladite base, ainsi qu'une composition
fumigène comprenant une telle base et une matière active.

FR 2 845 378 - A1



L'invention concerne une base fumigène, ainsi qu'une composition fumigène comprenant une telle base avec une ou des substances actives, généralement biocides et/ou phytopharmaceutiques.

5 Par substance active biocide et/ou phytopharmaceutique, on entend dans la présente description, une substance chimiquement définie et non formulée, utilisée afin de lutter contre la présence d'organismes ou de micro-organismes considérés comme nuisibles.

10 Dans la suite de ce brevet, on appellera matière active d'un fumigène, la substance active ou l'ensemble des substances actives utilisées dans ce fumigène. De même, par concentration en matière active, il s'agira de la somme de chacune des concentrations des substances actives, présentes dans le fumigène, hors formulation.

15 La fumigation est une technique qui, par la combinaison d'une élévation importante et brutale de la température, et d'une génération conséquente de gaz, permet de disperser très efficacement et de manière homogène, dans l'air, une ou des matières actives, sous forme d'aérosol solide et/ou liquide, très fin, généralement au moins microscopique ou alors de gaz.

20 L'expérience montre que l'aérosol et/ou le gaz peuvent s'introduire dans le moindre recoin, ce qui, combiné avec sa grande finesse, permet un traitement particulièrement efficace.

25 Une composition ou préparation fumigène est constituée par une base auto-réactive, chauffant rapidement et fortement, sa température pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés entre quelques secondes et quelques minutes, tout en libérant une quantité importante de gaz, et par une ou des substances actives, sous forme de poudre, de liquide ou de pâte, éventuellement imprégnée sur un support, qui sous l'action conjuguée de l'élévation brutale de température et de l'émission de gaz, vont être dispersées finement, sous forme d'aérosol liquide et/ou solide.

30 Les domaines d'application des fumigènes sont en général ceux de la désinfection et de la désinsectisation dans les industries agroalimentaires, l'élevage, le stockage et le transport de semences ou de récoltes, les serres ou abris, les hôpitaux, les collectivités, les locaux domestiques, etc.... Bien
35 entendu, la portée de la présente invention n'est pas limitée à ces applications,

même si sa description ci-après est faite en référence à une utilisation biocide et ou phyto/pharmaceutique.

On peut par exemple, envisager la diffusion d'une matière active à action pharmaceutique, par inhalation, en médecine humaine ou vétérinaire.

5 Avant de continuer, il faut définir quelques notions liées à l'utilisation du fumigène, en se fixant plus particulièrement sur les fumigènes désinfectants ou insecticides.

Un traitement fumigène ou fumigation consiste à déclencher la combustion d'une préparation fumigène contenant une matière active, dont la
10 quantité est en rapport avec le volume de la salle à traiter, celle-ci étant préalablement calfeutrée.

Un temps de contact suffisant, généralement de plusieurs heures, est maintenu entre les émissions du fumigène et la pièce fermée.

On désignera par temps de fumigation le temps durant lequel le
15 fumigène fume effectivement, et par temps de contact, la période totale durant laquelle la salle à traiter est effectivement en contact avec les émissions.

Le terme fumigation définit l'ensemble du traitement.

De manière générale, l'efficacité d'un fumigène désinfectant / insecticide est déterminée, à l'issue de ce temps de contact préalablement déterminé, soit
20 par la proportion d'organismes cibles ayant été détruits sur une surface, par rapport à un témoin non traité, soit par l'abaissement quantitatif du taux de nuisances engendrées par ces organismes chez l'utilisateur du fumigène.

On parlera de fumigène efficace ou de bonne efficacité d'un fumigène soit si celui-ci atteint une proportion d'organismes cibles détruits, compatible
25 avec des exigences quantitatives préalablement fixées par des normes, des lois, des procédures administratives, des règles internes à une société ou à une administration, ou par la simple expérience sur le terrain, ou si le niveau de nuisances causées par les organismes cibles après la fumigation, est considéré comme étant acceptable par l'utilisateur.

30 La dose efficace d'une matière active est la quantité de matière active théoriquement dispersée dans l'atmosphère du local à traiter, nécessaire pour un traitement efficace. Cette dose s'exprime généralement en mg/m^3 . Elle correspond en fait à la quantité de matière active initialement présente dans le fumigène, divisée par le volume à traiter. A l'heure actuelle, les doses efficaces
35 de matière active pour un fumigène désinfectant sont de l'ordre de 30 à 160 mg/m^3 , et pour un fumigène insecticide de l'ordre de 6 à 50 mg/m^3 .

La dose efficace d'une composition fumigène est exprimée par le nombre de grammes de composition fumigène par mètre cube (g/m^3), assurant un traitement efficace au sens précédemment défini. A titre d'illustration, les valeurs des doses efficaces pour les compositions fumigènes insecticides sont de l'ordre de 0,2 à 2 g/m^3 , et pour les compositions fumigènes désinfectantes, de l'ordre de 0,3 à 1,5 g/m^3 .

Mais bien évidemment, la dose efficace d'un fumigène dépend de la concentration et de l'efficacité de la matière active, du temps de contact, et de l'application.

On entend par résidus au sol, l'ensemble des produits se retrouvant au sol après la fumigation, c'est-à-dire produits de dégradation du fumigène, mais aussi matière active et constituants du fumigène.

On entend par émissions, l'ensemble des composés émis dans l'air par la base fumigène, c'est-à-dire l'ensemble des aérosols et des gaz.

Contrairement aux produits dénommés « fumigants » dégageant des gaz fortement toxiques et réservés à des équipes spécialisées, voir soumises à autorisation, les fumigènes peuvent être manipulés par des non techniciens et en particulier le grand public, même si généralement le traitement proprement dit se fait en dehors de toute présence humaine.

En conséquence, il faudrait disposer de compositions fumigènes qui outre une bonne efficacité, possèdent les propriétés suivantes.

- mise en œuvre facile, en particulier pour l'allumage, qui doit se faire aisément, mais sans flamme, ni explosion
- peu d'odeur, rémanente ou non
- peu de résidus au sol
- résidus et émissions peu toxiques vis-à-vis de l'environnement et de l'homme, et bien identifiables
- absence de projection de produits chauds hors du contenant
- fabrication, transport, stockage et manipulation en toute sécurité, tant au niveau des dangers d'inflammation voire d'explosion, que de la toxicité du produit fumigène en lui-même.

Actuellement, un compromis est généralement atteint avec des bases fumigènes comprenant un système oxydo-réducteur qui engendre l'action de chauffage brutal et le dégagement gazeux, l'agent oxydant étant généralement à base de nitrates, chlorates ou perchlorates, et l'agent réducteur, à base de composés azotés ou carbonés, et des excipients intervenant sur la qualité de

l'allumage, sur la combustion afin qu'elle soit régulière et sans flammes, ou facilitant la manipulation.

Mais ces compositions présentent divers inconvénients. Elles sont encore trop fortement odorantes durant et après la fumigation, elles génèrent
5 des quantités importantes de résidus au sol, à majorité organiques. Les résidus sont parfois toxiques, salissants et d'une composition généralement mal définie. En outre, ils ont souvent pour effet de diminuer l'efficacité de la matière active. La quantité de résidus secs au sol de ces compositions fumigènes se situent généralement entre 5 et 15 % de la masse initiale de celle-ci.

10 De telles compositions sont par exemple décrites dans les documents suivants.

Le document JP-03-086804 décrit une composition fumigène insecticide ou fongicide, dont la base fumigène comprend du chlorate de potassium, un agent réducteur tel que le glucose ou l'amidon, un dérivé de la thiourée (1-
15 30%) et éventuellement une charge minérale choisie parmi l'argile et le talc, de la mélamine à titre d'agent régulateur de la combustion et de la carboxyméthylcellulose.

Le document FR-A-2 096 873 divulgue une composition fumigène, comprenant du nitrate d'ammonium en une proportion de l'ordre de 42% en poids du poids total de la composition, du dicyandiamide en une proportion de
20 l'ordre de 28% à titre d'agent réducteur, 0,5% à 20% d'une charge minérale ayant la fonction d'écran thermique et de 5% à 10% d'une matière active fongicide ou bactéricide.

Selon le document FR-A-2 637 459, on connaît une composition
25 fumigène insecticide, bactéricide ou fongicide, dont la base fumigène comprend du nitrate d'ammonium (au moins 42% en poids du poids final de la base), du dicyandiamide (au moins 28% en poids) à titre d'agent réducteur, de la silice (environ 10%) et un composé chloré sous forme liquide ou solide.

L'importante quantité des résidus générée par ces compositions de l'art
30 antérieur, en constitue un inconvénient majeur.

Ces résidus sont essentiellement le résultat de la dégradation lors de la fumigation de l'agent réducteur et de la matière active, qui, dans ces compositions, représentent souvent, en poids, autour du tiers, voire plus, de la composition finale. Cette dégradation, outre la production de résidus qui
35 peuvent amener une certaine toxicité pour l'homme ou l'environnement, oblige

à augmenter la quantité de matière active initialement présente, afin d'atteindre le niveau d'efficacité requis.

Pour résoudre ce problème, la demanderesse a recherché une base fumigène qui tout en possédant les propriétés précitées, à savoir, efficacité, manipulation facile, et risques limités de projection, d'inflammation et d'explosion, permettrait de diminuer la proportion de l'agent réducteur et de la matière active en augmentant l'efficacité de celle-ci.

La demanderesse a ainsi découvert une base fumigène très performante dont les propriétés seront illustrées plus loin dans la description, dans laquelle la proportion de l'agent réducteur est fortement réduite par rapport à celle des compositions ci-dessus, de même que la dose efficace de matière active.

L'un des intérêts de l'invention est d'abaisser la quantité initiale de matière active utilisée pour traiter un m^3 d'air. Ceci signifie que pour une même dose efficace de fumigène, la proportion de matière active dans le fumigène, est assez fortement diminuée.

Bien entendu, il ne s'agit pas d'augmenter la dose efficace de fumigène, par exemple de $1\text{ g}/m^3$ à $2\text{ g}/m^3$, pour abaisser dans la même proportion la concentration de matière active dans ledit fumigène, par exemple de 10% à 5%.

De manière inattendue, une réaction de fumigation correcte avec une faible proportion d'agent réducteur, est obtenue en ajoutant en forte proportion une charge minérale, qui normalement, est chimiquement peu réactive.

De manière tout aussi inattendue, la demanderesse a en outre découvert que l'utilisation de cette base permettait d'abaisser significativement la proportion de matière active dans l'air et donc dans la base, sans que l'efficacité de la composition obtenue ne soit affectée.

La demanderesse utilisant pour des raisons pratiques des doses efficaces de fumigène bactéricide, fongicide et insecticide de $0,1\text{ g}/m^3$ à $3\text{ g}/m^3$, les concentrations de matière active dans le fumigène qui fait l'objet de la présente invention sont de l'ordre de 0,05% à 5%, afin d'obtenir une dose théorique de matière active dans l'air de l'ordre de $0,5\text{ mg}/m^3$ à $30\text{ mg}/m^3$.

Comme dit précédemment, les valeurs des doses efficaces pour une matière active insecticide dans les fumigènes actuels sont de l'ordre de 6 à 50 mg/m^3 , et pour un fumigène désinfectant de l'ordre de 30 à 160 mg/m^3 .

Pour des fumigènes utilisés à des doses différentes, il faudrait bien évidemment corriger en proportion la concentration de matière active dans le fumigène.

De même, les doses précédentes ne s'appliquent que pour des applications fongicides, bactéricides et insecticides.

Pour d'autres applications, il est bien évident que celles-ci peuvent être différentes.

Ainsi, un premier objet de l'invention est une base fumigène comprenant au moins un agent oxydant, au moins un agent réducteur représentant au plus 20% en poids de ladite base, avantageusement entre 2 et 13%, et une charge minérale, cette dernière représentant au moins 18% en poids de ladite base, avantageusement entre 25 et 65%.

Une base préférée comprend en outre au moins un agent aérateur, un agent catalyseur et/ou un agent régulateur.

Dans la suite, on parlera de composé pour un produit unique, et d'agent pour un composé ou un mélange de composés remplissant au moins une fonction particulière dans la fumigation.

Avant d'exposer plus en détail les caractéristiques et avantages de l'invention, certains termes employés dans la description et les revendications sont définis.

Un agent aérateur est un composé ou mélange de composés facilitant l'évacuation des gaz au cours de la fumigation.

Il empêche donc, lors de la poussée des gaz qui se produit durant la combustion, la formation d'une surpression qui peut amener l'éjection hors du contenant, de matières chaudes.

De ce fait, il a aussi pour effet de faciliter la sortie de la matière active.

Un agent aérateur, selon l'invention, est sous forme de poudre, de faible granulométrie, de faible densité apparente par rapport à la densité réelle et dont la forme des particules favorise le passage des gaz.

A titre de contre-exemple, l'argile, en raison de la structure lamellaire de ses particules, n'est pas un bon agent aérateur.

Un agent régulateur de la combustion, est un composé ou mélange de composés ayant pour but de faire en sorte que la fumigation soit la plus régulière possible, et d'éviter que celle-ci ne devienne trop violente ou trop faible. Cette régulation peut se faire en dégageant des vapeurs qui évacuent une partie de l'énergie de l'oxydo-réduction.

En parallèle ces vapeurs peuvent aussi avoir pour objectif de faciliter la sortie de la matière active, par entraînement et de protéger cette même matière active de composés réactifs susceptibles de les dégrader, tels des gaz oxydants (oxydes d'azote et N_2O).

5 Un agent catalyseur de la combustion est un composé ou mélange de composés facilitant le déclenchement et l'entretien de la réaction. L'agent catalyseur permet que la fumigation soit amorcée avec un système d'allumage raisonnablement puissant, en particulier en terme de risques au cours de la manipulation, et que la réaction s'auto-entretienne.

10 Une composition fumigène selon l'invention émet ou libère un aérosol ou un gaz, généralement destiné à la destruction ou au contrôle de microorganismes, d'insectes, ou d'autres envahisseurs indésirables. Elle est constituée d'un ensemble de composés comprenant au moins la base fumigène et la matière active, celle-ci étant avantageusement choisie parmi les
15 agents bactéricides, fongicides, virucides, levuricides, insecticides, acaricides, et devant posséder en plus une bonne résistance à la chaleur, à l'oxydation et se vaporiser facilement.

La matière active est introduite sous forme solide, liquide ou pâteuse, dans la composition fumigène.

20 A titre d'illustration, on peut considérer le protocole d'essai insecticide C.E.B. n°135 bis et la norme de désinfection par voie aérienne NFT 72-281.

Avec une base de l'invention, on constate de manière inattendue, une efficacité suivant le protocole d'essai insecticide C.E.B. n°135 bis, pour une matière active, à la dose de $1,5 \text{ mg/m}^3$, alors qu'avec une base classique et
25 cette même matière active, la dose efficace est de 9 mg/m^3 .

En utilisant une autre base de l'invention, on constate de manière aussi inattendue, qu'une composition fumigène désinfectante peut-être efficace au sens de la norme NFT-72-281 en fongicidie et en bactéricidie, avec une matière active à la dose de 2 mg/m^3 contre 100 mg/m^3 précédemment, avec la
30 même matière active.

Une base fumigène de l'invention permet donc en comparaison avec les bases fumigènes connues et à efficacité comparable, de diminuer à la fois la proportion de l'agent réducteur et celle de la matière active, qui sont les deux sources principales de résidus, après fumigation.

D'autres caractéristiques préférentielles de l'invention, considérées seules ou en combinaison, et permettant d'obtenir les avantages précités, sont ci-après exposés.

5 Ainsi, ladite base peut comprendre, par rapport au poids final de la base, de 2% à 16%, de préférence 8 à 12% en poids dudit agent aérateur et de 0,5 à 10%, de préférence 3 à 5% en poids dudit agent catalyseur, et de 12 à 60% en poids, de préférence de 23 à 42% dudit agent régulateur.

10 Certains composés peuvent remplir plusieurs fonctions, ainsi ils peuvent être à la fois catalyseurs et régulateurs ou aérateurs et régulateurs. Dans ce cas, la proportion dans la base d'un tel composé peut atteindre la proportion en catalyseur ou aérateur, plus si nécessaire, la proportion en régulateur.

L'argile et le chlorure de magnésium hexahydraté, les phosphates et polyphosphates sont des composés catalyseurs et régulateurs préférentiels.

15 Les hydroxydes, carbonates et bicarbonates minéraux sont des composés aérateurs et régulateurs.

Parmi ceux-ci, les hydroxydes d'aluminium, de magnésium et de fer, le carbonate de calcium, de magnésium, de sodium et de potassium cristallisant avec de l'eau ou non, sont des composés aérateurs et régulateurs préférentiels.

20 Les composés aérateurs simples sont avantageusement choisis parmi la silice, comme la silice précipitée ou la silice vaporisée, le kieselguhr, le talc, les silicates, les oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium et de calcium, les sulfates d'aluminium, magnésium, calcium, potassium, sodium et baryum, et les mélanges de ces composés.

25 Les composés catalyseurs simples sont avantageusement choisis parmi les sels minéraux halogénés, y compris à base d'ammonium, et/ou des sels minéraux ou organiques de cuivre et/ou de l'oxyde de titane TiO_2 et leurs mélanges.

30 Parmi ceux-ci, les composés catalyseur préférentiels sont choisis parmi les chlorure et iodure de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, d'ammonium et de cuivre, l'oxyde cuivrique CuO , l'oxyde de titane TiO_2 .

35 Les composés régulateurs simples sont avantageusement choisis parmi les carbonates, bicarbonates et carbamates d'ammonium, les sels minéraux cristallisants avec des molécules d'eau, autres que les précédents définis pour les composés aérateurs et régulateurs.

L'agent réducteur comprend un ou des composés organiques auquel peut être ajouté un ou des composés minéraux.

Le composé organique est avantageusement choisi parmi les dérivés du carbone, notamment les composés fortement carbonés de formule simple, comme le charbon, le noir de carbone, le graphite ou la paraffine, les glucides, tels que l'amidon et les celluloses et dérivés, les polyols comme le pentaérythritol, le sorbitol, les glycols tels que le glycérol, le propylène glycol, et les acides organiques et les sels desdits acides, lesdits acides ou sels comportant au plus 9 atomes de carbone, de préférence au plus 7 atomes de carbone.

Par glucide on entend les mono et polyhydroxyaldéhydes, les mono et polyhydroxycétones, en particulier les mono et polysaccharides, leurs dérivés comme les mono et polyhydroxyacides et les mono et polyhydroxyamines.

A titre d'exemple, des glucides avantageux sont les différents sucres, l'amidon et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés.

L'amidon constitue un agent un agent réducteur avantageux selon l'invention.

Un autre agent réducteur avantageux suivant l'invention est choisi parmi les hydroxyacides organiques, salifiés ou non, comme l'acide tartrique.

L'agent réducteur peut aussi comprendre au moins un autre composé organique, notamment choisi parmi l'urée, la dicyandiamide, la mélamine, la cyanamide et leurs sels, l'azodicarbonamide, la guanidine et ses sels, la biguanide et ses sels, les carbazate de méthyle et d'éthyle.

La proportion de ces composés azotés ne peut alors dépasser 12 % en poids par rapport à la base.

L'agent réducteur peut en outre comprend au moins un composé minéral réducteur. Les composés minéraux sont avantageusement choisis parmi le soufre et les oxydes de soufre, anhydres ou non ; préférentiellement le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, anhydre ou non. Celui-ci est avantageusement présent en une proportion variant de 1 à 6% en poids par rapport au poids de la base.

L'agent oxydant de ladite base est avantageusement choisi parmi les nitrates, les nitrites, les chlorates et perchlorates, les iodates et periodates, les peroxydes, seuls ou en mélange. Sa proportion préférentielle dans ladite base varie de 20 à 70% en poids, et de préférence de 30 à 60%. Ainsi, dans une

variante préférée, l'agent oxydant contient du nitrate d'ammonium, présent en une proportion variant de 35 à 60 % en poids par rapport au poids de la base.

L'agent oxydant peut comprendre de 30 à 70% en poids de ladite base, de préférence 35 à 60%, au moins deux nitrates différents. Par exemple, il
5 comprend de 4 à 16% en poids de ladite base, de nitrate de potassium, nitrate de sodium et/ou nitrate de calcium.

Il peut en outre comprendre de 1 à 9% en poids de ladite base, de nitrate de cuivre, nitrate d'aluminium ou nitrate de magnésium. Il peut aussi
10 comprendre au moins un peroxyde choisi parmi les sels minéraux peroxyhydratés.

Une composition préférée selon l'invention comprend :

- de 3 à 15 % en poids d'amidon, et/ou
- de 6 à 12% en poids de silice, et/ou
- de 2 à 7 % en poids d'un chlorate ou d'un perchlorate ou d'un iodate
15 ou d'un periodate, et/ou
- de 2 à 7 % en poids d'un nitrite.

Mieux encore, elle comprend de 35 à 45% en poids de nitrate d'ammonium, de 5 à 12% en poids de nitrate de sodium ou de potassium, de 6 à 12% en poids d'amidon, de 4 à 9% en poids d'un acide hydroxycarboxylique
20 ou de son sel comportant au plus 6 atomes de carbone, de 7 à 10% en poids de silice et le complément en argile.

Une telle composition peut en outre comprendre un ou des sels halogénés, dans une proportion variant de 1 à 7% en poids de la base.

Un autre objet de l'invention est une composition fumigène comprenant
25 au moins une base fumigène telle que définie ci-dessus et une matière active.

On mesure l'efficacité désinfectante d'une composition fumigène selon une technique décrite ci-après qui fait l'objet de la norme AFNOR, NFT 72-281.

Cette technique consiste à disposer, dans une salle où se produira la fumigation, des porte-germes de tests, c'est-à-dire des plaques d'un matériau
30 bien défini, recouvertes de solution séchée, ou inoculum, contenant un nombre connu de microorganismes identiques et de même souche.

Des portes germes témoins identiques, mais non soumis aux émissions, sont eux aussi placés dans la salle.

Après un temps de contact préalablement déterminé, avec les émissions
35 du fumigène, on détermine par des procédés microbiologiques classiques, le

nombre de microorganismes qui ont survécu dans les portes germes d'essai et témoin.

L'efficacité est alors donnée par le rapport entre le nombre de microorganismes du porte-germe témoin sur celui du porte-germe d'essai.

5 Si l'on mesure l'efficacité bactéricide d'une composition, un produit est dit bactéricide suivant cette norme, si le nombre des bactéries viables a été divisé par un rapport de 10^5 à celui des bactéries viables présentes dans l'échantillon témoin.

10 Si l'on mesure l'efficacité fongicide d'une composition, un produit est dit fongicide suivant cette norme si le nombre de moisissures viables a été divisé par un rapport de 10^4 par rapport à celui des moisissures viables de l'échantillon témoin.

Exemple 1 : composition fumigène désinfectante selon l'invention

| | | |
|----|---|-----------------------|
| 15 | NH ₄ NO ₃ | 40% |
| | KNO ₃ | 4% |
| | Na ₂ S ₂ O ₃ | 1% |
| | 4'-hydroxysalicylanilide | 0,5% |
| | Amidon | 7% |
| 20 | Urée | 2% |
| | TiO ₂ | 1% |
| | Argile | qsp 100% (soit 44,5%) |

25 A la dose de 1g/m³, pour une période de contact de 15 heures, cette composition fumigène possède, suivant la norme NFT 72281, une efficacité de 1,8 logs sur *Aspergillus niger*.

Exemple 2 : composition fumigène classique

| | | |
|----|---------------------------------|------------|
| 30 | NH ₄ NO ₃ | 48% |
| | Dicyandiamide | 32% |
| | Silice précipitée | 10% |
| | 4'-hydroxysalicylanilide | <u>10%</u> |
| | | 100% |

Exemple 3 : comparaison entre la composition fumigène selon l'invention décrite à l'exemple 1 et la composition fumigène classique décrite à l'exemple 2

La composition fumigène classique possède une efficacité désinfectante équivalente à celle de la composition de l'exemple 1 mais avec une dose de matière active par m³ nettement supérieure. En outre, l'odeur est beaucoup plus forte, et la quantité de résidus au sol nettement supérieure.

A titre d'exemple, le résidu au sol de la formulation de l'exemple 1 est compris entre 0,5% et 2% de la masse initiale de la composition, alors que celui de la formulation de l'exemple 2 est compris entre 10 et 15%.

Que l'on mesure l'efficacité bactéricide ou l'efficacité fongicide de la composition, la composition de l'exemple 2 possède une efficacité de 1g/m³ de poudre initiale, pour un temps de contact de 15 heures.

Exemple 4

Efficacité insecticide d'un fumigène à la bifenthrine

Formule

Premix

| | |
|---------------------|-------|
| Al(OH) ₃ | 10,0% |
| bifenthrine | 1,5% |

La bifenthrine est préalablement fondue, pour être absorbée sur l'hydroxyde d'aluminium. Ce pré-mélange est alors rajouté à la base suivante de l'invention :

| | |
|---------------------------------|-------------|
| NH ₄ NO ₃ | 50,0% |
| Silice précipitée | 10,0% |
| Argile | 19,5% |
| Amidon | <u>9,0%</u> |
| | 100,0% |

Ce fumigène est testé à la dose de 0,1 g/m³, donc à 1,5 mg/m³ de bifenthrine, selon le protocole C.E.B. n°135 bis.

Les espèces testées sont :

Blattella germanica

Plodia interpunctella

Tribolium confusum

Rhizopertha dominica

Musca domestica

Ctenocephalides felis.

Résultat : au bout de 4 heures d'exposition, aucun des insectes n'a
5 survécu.

Une dose d'emploi classique pour un fumigène est de 9 mg/m^3 de bifenthrine, c'est-à-dire nettement plus que la dose mise en œuvre de $1,5 \text{ mg/m}^3$ dans les fumigènes de la présente invention.

En outre, le résidu sec au sol peut-être estimé à environ 1% de la masse
10 initiale du fumigène, et est essentiellement constitué, outre la bifenthrine, par du nitrate d'ammonium très peu toxique.

Pour cette composition fumigène, si on considère un local de 1000 m^3 , de 4 mètres de hauteur, le résidu sec au sol sera de l'ordre de 4 mg/m^2 , si on ne tient pas compte de la surface des murs et plafonds.

15 Il s'agira donc d'une quantité extrêmement faible.

REVENDICATIONS

1. Base fumigène comprenant au moins un agent oxydant, un agent réducteur et une charge minérale, caractérisée en ce que la charge minérale représente au moins 18% en poids de ladite base et l'agent réducteur au plus 20% en poids de ladite base.
2. Base fumigène selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite base comprend de 2% à 13% en poids d'agent réducteur, et de 25% à 65% en poids de charge minérale.
3. Base fumigène selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la charge minérale comprend au moins un agent aérateur, un agent catalyseur, et un agent régulateur.
4. Base fumigène selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite base comprend, par rapport au poids final de la base, de 2 à 16%, de préférence 8 à 12% en poids dudit agent aérateur, de 0,5 à 10%, de préférence 3 à 5% en poids dudit agent catalyseur, et de 12 à 60% en poids, de préférence de 23 à 42% dudit agent régulateur.
5. Base fumigène selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que les composés de l'agent aérateur sont choisis parmi la silice, le kieselguhr, les silicates, les oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium et de calcium, le talc, les sulfates d'aluminium, magnésium, de calcium, de potassium, de sodium et de baryum et les mélanges de ces composés.
6. Base fumigène selon la revendication 5, caractérisée en ce que la silice est de la silice précipitée ou vaporisée.
7. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée en ce qu'au moins un composé catalyseur de l'agent catalyseur est choisi parmi les sels minéraux halogénés, y compris à base d'ammonium, les sels minéraux ou organiques de cuivre, et l'oxyde de titane TiO_2 .
8. Base fumigène selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'au moins un composé catalyseur de l'agent catalyseur est choisi parmi les chlorure et iodure de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, d'ammonium et de cuivre, l'oxyde cuivrique CuO , et l'oxyde de titane TiO_2 .
9. Base fumigène selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce qu'au moins un composé de l'agent catalyseur est aussi un composé de l'agent régulateur.

10. Base fumigène selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit composé au moins de l'agent catalyseur et de l'agent régulateur est choisi parmi l'argile, le chlorure de magnésium hexahydraté, les phosphates et les polyphosphates hydratés ou non.
- 5 11. Base fumigène selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé au moins de l'agent catalyseur et de l'agent régulateur est l'argile, sous toutes ses formes, y compris le kaolin.
12. Base fumigène selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce qu'au moins un composé de l'agent aérateur est aussi un composé de l'agent régulateur.
- 10 13. Base fumigène selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit composé au moins de l'agent aérateur et de l'agent régulateur est choisi parmi les hydroxydes, les carbonates et les bicarbonates minéraux.
14. Base fumigène selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé au moins de l'agent aérateur et de l'agent régulateur est choisi parmi l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde d'aluminium, et les carbonates de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium, cristallisant avec de l'eau ou non.
- 15 15. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 3 à 14, caractérisée en ce que l'agent régulateur comprend en outre des composés choisis parmi les carbonates, les bicarbonates et les carbamates d'ammonium, et les sels minéraux cristallisant avec des molécules d'eau, autres que ceux définis à la revendication 14.
- 20 16. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, caractérisée en ce que l'agent réducteur comprend au moins un composé organique.
- 25 17. Base fumigène selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit composé organique au moins est choisi parmi les glucides et dérivés, les polyols, les acides organiques et les sels desdits acides, lesdits acides ou sels comportant au plus 9 atomes de carbone, et les dérivés du carbone, comme le charbon, le noir de carbone ou le graphite.
- 30 18. Base fumigène selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit composé organique au moins est l'amidon, le sorbitol, le glycérol ou le pentaérythritol.
- 35 19. Base fumigène selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit composé organique au moins est choisi parmi les acides organiques

hydroxycarboxyliques et leurs sels, lesdits acides ou sels comportant jusqu'à 7 atomes de carbone.

20. Base fumigène selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'agent réducteur comprend au moins un autre composé organique réducteur
5 qui est choisi parmi l'urée, la dicyandiamide, la mélamine, la cyanamide et leurs sels, l'azodicarbonamide, la guanidine et ses sels, la biguanide et ses sels, les carbazates de méthyle et d'éthyle, ledit composé organique réducteur étant présent en une proportion maximale de 12% en poids par rapport au poids de la base.

10 21. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que l'agent réducteur comprend au moins un composé minéral réducteur.

22. Base fumigène selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé minéral réducteur est choisi parmi le soufre et les oxydes de soufre,
15 anhydres ou non.

23. Base fumigène selon la revendication 22, caractérisée en ce que le composé minéral réducteur est le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, anhydre ou non.

24. Base fumigène selon la revendication 23, caractérisée en ce que le
20 thiosulfate de sodium est présent en une proportion variant de 1 à 6 % en poids par rapport au poids de la base.

25. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi les nitrates, les nitrites, les chlorates et perchlorates, les iodates et periodates, les peroxydes, seuls ou
25 en mélange.

26. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que l'agent oxydant est présent dans ladite base en une proportion variant de 20 à 70% en poids, et de préférence de 30 à 60%.

27. Base fumigène selon la revendication 25 ou 26, caractérisée en ce
30 que l'agent oxydant contient du nitrate d'ammonium, présent en une proportion variant de 35 à 60 % en poids par rapport au poids de la base.

28. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend de 30 à 70% en poids de ladite base, de préférence 35 à 60%, au moins deux nitrates différents.

29. Base fumigène selon la revendication 28, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend de 4 à 16% en poids de ladite base, de nitrate de potassium, nitrate de sodium et/ou nitrate de calcium.

5 30. Base fumigène selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend en outre de 1 à 9% en poids de ladite base, de nitrate de cuivre, nitrate d'aluminium ou nitrate de magnésium.

31. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 25 à 30, caractérisée en ce que l'agent oxydant comprend au moins un peroxyde choisi parmi les sels minéraux peroxyhydratés.

10 32. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée en ce qu'elle comprend de 3 à 15 % en poids d'amidon.

33. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend de 6 à 12% en poids de silice.

15 34. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, caractérisée en ce qu'elle comprend de 2 à 7 % en poids d'un chlorate ou d'un perchlorate ou d'un iodate ou d'un periodate.

35. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, caractérisée en ce qu'elle comprend de 2 à 7 % en poids d'un nitrite.

20 36. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée en ce qu'elle comprend de 35 à 45% en poids de nitrate d'ammonium, de 5 à 12% en poids de nitrate de sodium ou de potassium, de 6 à 12% en poids d'amidon, de 4 à 9% en poids d'un acide hydroxycarboxylique ou de son sel comportant au plus 6 atomes de carbone, de 7 à 10% en poids de silice et le complément en argile.

25 37. Base fumigène selon l'une quelconque des revendications 18, 19, 20, 23, 32, 33 et 36, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou des sels halogénés, dans une proportion variant de 1 à 7% en poids de la base.

30 38. Composition fumigène caractérisée en ce qu'elle comprend une base fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, et une matière active.

39. Composition fumigène selon la revendication 38, caractérisée en ce que la proportion de la matière active varie de 0,05 à 5% en poids dans une composition fumigène bactéricide, fongicide ou insecticide, pour une dose efficace de matière active de 0.5 mg/m³ à 30 mg/m³.

40. Composition fumigène selon la revendication 38 ou 39, caractérisée en ce que, au moins une des matière actives est absorbée à l'état liquide ou pâteux sur au moins un composé régulateur.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
national

 FA 626012
FR 0212185

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|--|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1992-110797 XP002244881 & JP 04 054102 A (MINAKATA JOCHUFUN S), 21 février 1992 (1992-02-21) * abrégé * | 1-5,7-9, 16,17, 20,25, 26,38-40 | C06D3/00 A01N25/18 |
| X | GB 801 659 A (THE MURPHY CHEMICAL COMPANY LIMITED) 17 septembre 1958 (1958-09-17) * le document en entier * | 1-12,16, 25,26, 38-40 | |
| X | GB 807 725 A (WAEKO LIMITED) 21 janvier 1959 (1959-01-21) * revendications; exemples 9-12 * | 1-5, 10-12, 16,25, 26,38-40 | |
| A | FR 952 628 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 21 novembre 1949 (1949-11-21) * page 3, ligne 75 - page 4, ligne 30 * | 1,21-27, 38 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| X | US 2 695 258 A (C. JOHNSTONE ET AL.) 23 novembre 1954 (1954-11-23) * colonne 2, ligne 31 - ligne 40; revendications; exemples 2,4-6 * | 1,38-40 | C06D A01N |
| X | EP 0 639 331 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 22 février 1995 (1995-02-22) * revendications * | 1-5, 7-12, 16-20, 25,26, 38-40 | |
| -/-- | | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 19 juin 2003 | | Schut, R | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul | | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure | |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un | | à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date | |
| autre document de la même catégorie | | de dépôt ou qu'à une date postérieure. | |
| A : arrière-plan technologique | | D : cité dans la demande | |
| O : divulgation non-écrite | | L : cité pour d'autres raisons | |
| P : document intercalaire | | | |
| | | & : membre de la même famille, document correspondant | |

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 626012
FR 0212185

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|--|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | CH 270 473 A (THE WESSEX AIRCRAFT ENGINEERING COMPANY LIMITED) 15 septembre 1950 (1950-09-15) * revendications * --- | 1, 38-40 | |
| A | US 3 052 577 A (A.J. BUTLER ET AL.) 4 septembre 1962 (1962-09-04) * revendications * --- | 1, 12, 13, 38 | |
| A | US 3 929 530 A (E.T. NILES) 30 décembre 1975 (1975-12-30) * revendications * --- | 1, 38 | |
| A | FR 2 531 071 A (ETAT FRANCAIS) 3 février 1984 (1984-02-03) * revendications * --- | 1, 20, 38 | |
| A | US H227 H (G.V. TRACY ET AL.) 3 mars 1987 (1987-03-03) * revendications * --- | 1, 14, 38 | |
| A | US 2 606 858 A (J. GILLIES ET AL.) 12 août 1952 (1952-08-12) * revendications * ----- | 1, 38-40 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 19 juin 2003 | | Schut, R | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | 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 | |

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0212185 FA 626012**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-06-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|--|---|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| JP 4054102 | A | 21-02-1992 | AUCUN | |
| GB 801659 | A | 17-09-1958 | AUCUN | |
| GB 807725 | A | 21-01-1959 | AUCUN | |
| FR 952628 | A | 21-11-1949 | AUCUN | |
| US 2695258 | A | 23-11-1954 | AUCUN | |
| EP 639331 | A | 22-02-1995 | JP 3227506 B2 | 12-11-2001 |
| | | | JP 7053302 A | 28-02-1995 |
| | | | AU 672312 B2 | 26-09-1996 |
| | | | AU 6887994 A | 02-03-1995 |
| | | | BR 9403289 A | 11-04-1995 |
| | | | DE 69414662 D1 | 24-12-1998 |
| | | | DE 69414662 T2 | 27-05-1999 |
| | | | EG 20483 A | 31-05-1999 |
| | | | EP 0639331 A2 | 22-02-1995 |
| | | | ES 2123717 T3 | 16-01-1999 |
| | | | SG 44476 A1 | 19-12-1997 |
| | | | TR 28109 A | 08-01-1996 |
| | | | US 5807539 A | 15-09-1998 |
| | | | ZA 9406326 A | 28-03-1995 |
| | | | ZW 10294 A1 | 23-11-1994 |
| CH 270473 | A | 15-09-1950 | AUCUN | |
| US 3052577 | A | 04-09-1962 | AUCUN | |
| US 3929530 | A | 30-12-1975 | AUCUN | |
| FR 2531071 | A | 03-02-1984 | FR 2531071 A1 | 03-02-1984 |
| | | | AU 568501 B2 | 07-01-1988 |
| | | | AU 1693383 A | 02-02-1984 |
| | | | CA 1192049 A1 | 20-08-1985 |
| | | | DE 3326913 A1 | 09-02-1984 |
| | | | GB 2125026 A , B | 29-02-1984 |
| | | | US 4455178 A | 19-06-1984 |
| US H227 | H | 03-03-1987 | AUCUN | |
| US 2606858 | A | 12-08-1952 | AUCUN | |

EPO FORM P0465