

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 décembre 2017 (28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/220612 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A23L 3/3409 (2006.01) B65D 81/28 (2006.01)

A23B 7/144 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/065138

(22) Date de dépôt international :

20 juin 2017 (20.06.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

16 55731 20 juin 2016 (20.06.2016) FR

(71) Déposant : XEDA INTERNATIONAL S.A. [FR/FR] ;
Zone Artisanale la Crau Route Nationale 7, 13670 SAINT
ANDIOL (FR).

(72) Inventeurs : SARDO, Alberto ; 17, Montée des Tours,
13160 CHATEAURENARD (FR). SARDO, Stefano ; 17
montée des Tours, 13160 CHATEAURENARD (FR).

(74) Mandataire : BLOT, Philippe et al. ; LAVOIX, 2, place
d'Estienne d'Orves, 75441 PARIS CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: METHOD OF TREATMENT USING A BIOCIDAL OR PHYTOPROTECTIVE PRODUCT, DEVICE AND CORRESPONDING TREATMENT ASSEMBLY

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT PAR UN PRODUIT BIOCIDAL OU PHYTOPROTECTEUR, DISPOSITIF ET ENSEMBLE DE TRAITEMENT CORRESPONDANT

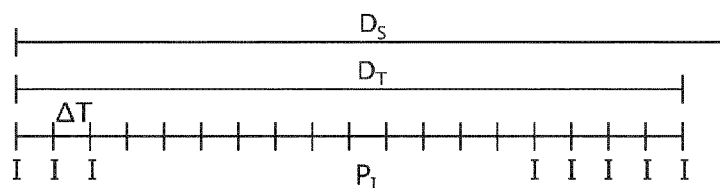


FIG.4

(57) Abstract: The method of treatment using at least one volatile biocidal and/or phytoprotective product having a boiling point between 60 and 280°C, wherein the method comprises a treatment step with a duration (DT) greater than or equal to 3 days, the treatment step comprising at least one injection phase (PI) with a duration greater than or equal to 3 days, during which a liquid containing the or each product is evaporated and injected into a closed chamber (2, 4, 12), the liquid being evaporated and injected with a period (ΔT) less than or equal to two days during the injection phase, the liquid being evaporated at a temperature below 50°C.

(57) Abrégé : Le procédé de traitement par au moins un produit biocide et/ou phytoprotecteur volatil, de température d'ébullition comprise entre 60 et 280°C, le procédé comprenant une étape de traitement de durée (DT) supérieure ou égale à 3 jours, l'étape de traitement comprenant au moins une phase d'injection (PI) d'une durée supérieure ou égale à 3 jours au cours de laquelle un liquide contenant le ou chaque produit est évaporé et injecté à l'intérieur d'une enceinte fermée (2, 4, 12), le liquide étant évaporé et injecté avec une période (ΔT) inférieure ou égale à deux jours pendant la phase d'injection, le liquide étant évaporé à une température inférieure à 50°C.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Procédé de traitement par un produit biocide ou phytoprotecteur, dispositif et ensemble de traitement correspondant

L'invention concerne en général la vaporisation de produits biocides et ou phytoprotecteurs.

Plus précisément, l'invention concerne selon un premier aspect un procédé de traitement par au moins un produit biocide et ou phytoprotecteur.

Il est connu que certains produits volatiles d'origine naturelle, par exemple les huiles essentielles, ont des propriétés biocides ou phytosanitaires intéressantes. Ils sont notamment utilisés pour traiter des produits végétaux, de manière à améliorer leur conservation.

Les techniques utilisées jusqu'à présent pour appliquer ces produits sur des végétaux sont les suivantes :

- immersion des produits végétaux dans une dispersion aqueuse chaude ou froide contenant le produit ;
- aspersion de locaux, par exemple des chambres de stockage pour végétaux, afin de les assainir ;
- micro-nébulisation à l'entrée des produits végétaux dans les chambres de stockage.

Les quantités de produits appliquées sont élevées et peuvent conduire à des concentrations importantes dans les produits végétaux.

Dans ce contexte, l'invention vise à proposer un procédé de traitement qui ne présente pas ce défaut.

A cette fin, l'invention porte sur un procédé de traitement par au moins un produit, biocide et/ou phytoprotecteur volatile, de température d'ébullition comprise entre 60 et 280°C, le procédé comprenant une étape de traitement de durée supérieure ou égale à 3 jours, l'étape de traitement comprenant au moins une phase d'injection d'une durée supérieure ou égale à 3 jours au cours de laquelle un liquide contenant le ou chaque produit est évaporé et injecté à l'intérieur d'une enceinte fermée, l'enceinte fermée étant un local, le liquide étant évaporé et injecté avec une période inférieure ou égale à deux jours pendant la phase d'injection, le liquide étant évaporé à une température inférieure à 50°C.

L'idée à la base de l'invention est donc de réaliser un traitement qui s'étale sur une longue durée, par opposition aux traitements connus dans lesquels une quantité importante de produits est injectée ponctuellement, sur une très courte période. Ceci permet d'injecter le produit par petites quantités, progressivement, de telle sorte que la

concentration de produits à l'intérieur de l'enceinte fermée reste constamment à un niveau modéré.

De plus, le système s'autorégule, le produit étant vaporisé à température ambiante, inférieure à 50°C, il s'évapore jusqu'à atteindre la saturation de l'atmosphère sans risque de sursaturation (ce qui est le cas quand on chauffe). Cela permet d'éviter que le liquide recondense après injection. La condensation du liquide conduit à la formation de gouttes qui peuvent retomber sur les produits alimentaires stockés, et être phytotoxiques pour ceux-ci. Au contraire, l'évaporation à froid permet une excellente diffusion et une excellente pénétration dans la masse des produits végétaux stockés à l'intérieur de l'enceinte fermée, du fait de l'absence de condensation sous forme de gouttelettes. Ceci conduit à des concentrations de produits sur les produits végétaux ou sur les parois internes de l'enceinte fermée relativement constantes et modérées.

De plus, les molécules de vapeur se diffusent plus facilement que les gouttelettes de liquides, notamment dans des produits végétaux stockés en vrac ou dans des containers de gros volumes tel que des palox ou Big-Bags.

Le procédé de traitement peut en outre présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessus, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- le procédé comprend une étape de détermination d'une grandeur représentative d'une vitesse d'élimination du ou de chaque produit à l'intérieur de l'enceinte fermée, et une étape de sélection de conditions d'évaporation et d'injection du liquide en fonction de la grandeur représentative déterminée ;

- au cours de la ou chaque phase d'injection, le liquide est évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir une concentration du ou de chaque produit dans une atmosphère interne de l'enceinte fermée comprise dans une fourchette de concentration prédéterminée pour chaque utilisation, cette concentration étant comprise entre 50 et 2000 ppm ;

- au moins un des produits est choisi dans la liste de produits phytosanitaires ou dans la liste de produits biocides suivantes :

- produits phytosanitaires : huile essentielle ; terpènes ; alcool à chaîne courte de C3 à C9 saturé ou insaturé, comme par exemple l'isopropanol, l'iso-octanol, le 2-éthylhexanol ; produits de synthèse volatiles, comme par exemple le glutaraldéhyde, l'hexanal, le diméthylnaphtalène et le 3-décène-2-one ;

- produits biocides : l'huile de girofle, huile de thym, geraniol, alcool éthylique, glutaraldéhyde ;

- le procédé comprend une étape de stockage de produits végétaux dans l'enceinte fermée pendant une durée de stockage supérieure ou égale à 3 jours, au moins un des produits étant un produit phytosanitaire ;
- la durée de traitement est supérieure ou égale à 50% de la durée de stockage ;
- l'étape de traitement comporte une seule phase d'injection de durée sensiblement égale à la durée de l'étape de traitement ;
- des pommes de terres sont stockées dans l'enceinte fermée, le liquide comprenant au moins 50% en masse de L-carvone, entre 1 et 10 ml de liquide par tonne de pommes de terre étant injectés chaque jour pendant la phase d'injection ;
- l'étape de traitement comprend une pluralité de phases d'injections successives séparées les unes des autres par des phases d'arrêt sans injection de liquide ; et
- le liquide est évaporé par mise en contact avec un flux d'air dans une tour à garnissage ;
- l'atmosphère interne de l'enceinte fermée est maintenue saturée en produit ;
- l'évaporation est réalisée avec un vaporiseur fonctionnant en permanence ;
- un analyseur mesure en permanence la concentration de produit dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée, l'évaporation étant effectuée par un vaporiseur piloté en fonction de la concentration mesurée pour maintenir la concentration de produit dans une fourchette prédéterminée.

En variante, le procédé comporte une étape de détermination d'une grandeur représentative de la vitesse d'absorption du ou de chaque produit par les produits végétaux, et une étape de sélection des conditions d'injection du liquide en fonction de la grandeur représentative déterminée.

Selon un second aspect, l'invention porte sur un dispositif de traitement par au moins un produit biocide et/ou phytoprotecteur volatile, de température d'ébullition comprise entre 60 et 280°C, le dispositif comprenant :

- un vaporiseur configuré pour évaporer un liquide contenant le ou chaque produit à une température inférieure à 50°C, et pour injecter le liquide vaporisé à l'intérieur d'une enceinte fermée ;
- un dispositif électronique de pilotage du vaporiseur, programmé pour mettre en œuvre une étape de traitement de durée supérieure ou égale à 3 jours, l'étape de traitement comprenant au moins une phase d'injection d'une durée supérieure ou égale à 3 jours au cours de laquelle le vaporiseur évapore le liquide et injecte le liquide vaporisé avec une période inférieure à deux jours.

Le dispositif peut en outre représenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- le dispositif électronique est programmé pour que, au cours de la ou chaque phase d'injection, le liquide soit évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir une concentration du ou de chaque produit dans une atmosphère interne de l'enceinte fermée comprise dans une fourchette de concentration prédéterminée pour chaque utilisation, comprise entre 50 et 2000 ppm de concentration dans l'atmosphère ;

- des produits végétaux sont stockés dans l'enceinte fermée pendant une durée de stockage supérieure ou égale à 3 jours, au moins un des produits étant un produit phytosanitaire, le dispositif électronique étant programmé pour que la durée de traitement soit supérieure ou égale à 50% de la durée de stockage ;

- le dispositif électronique est programmé pour que l'étape de traitement comporte une seule phase d'injection de durée sensiblement égale à la durée de l'étape de traitement ;

- le dispositif électronique est programmé pour que l'étape de traitement comprenne une pluralité de phases d'injections successives séparées les unes des autres par des phases d'arrêt sans injection ; et

- le vaporiseur comprend une tour comportant un garnissage, un dispositif d'injection du liquide au-dessus du garnissage, et un dispositif agencé pour créer un flux d'air ascendant à travers le garnissage ;

- le dispositif électronique de pilotage pilote le vaporiseur pour maintenir l'atmosphère interne de l'enceinte fermée saturée en produit ;

- le dispositif électronique de pilotage fait fonctionner le vaporiseur en permanence ;

- le dispositif comprend un analyseur mesurant en permanence la concentration de vapeur de produit dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée, le dispositif électronique de pilotage pilotant le vaporiseur en fonction de la concentration mesurée pour maintenir la concentration de produit dans une fourchette prédéterminée.

Selon un troisième aspect, l'invention porte sur un ensemble comprenant une enceinte fermée et un dispositif de traitement ayant les caractéristiques ci-dessus, le vaporiseur étant configuré pour injecter le liquide vaporisé dans l'enceinte fermée, des produits végétaux étant de préférence stockés dans l'enceinte fermée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- les figures 1 à 5 sont des diagrammes de temps illustrant différents modes de réalisation de l'invention ;
- la figure 6 est une illustration schématique simplifiée d'un ensemble comportant un local à assainir et un dispositif de traitement conforme à l'invention ;
- la figure 7 est une vue similaire à celle de la figure 6, dans lequel le dispositif de traitement de l'invention est monté dans une chambre de stockage de produits végétaux ;
- la figure 8 est une vue schématique d'un ensemble non conforme à l'invention, dans lequel l'enceinte fermée est un emballage dans lequel des produits végétaux sont conditionnés ;
- les figures 9 et 10 sont des graphiques permettant de déterminer la vitesse d'élimination d'un produit à l'intérieur d'une enceinte fermée,
- la figure 11 est une représentation schématique d'un dispositif de traitement prévu pour la mise en œuvre du procédé de l'invention ; et
- la figure 12 est une représentation schématique d'un vaporisateur adapté pour évaporer des débits de liquide élevés.

L'invention porte donc sur un procédé de traitement par au moins un produit, qui est soit un traitement de désinfection soit un traitement phytosanitaire.

Dans tous les cas, comme illustré sur la figure 1, le procédé comprend une étape de traitement de durée DT supérieure ou égale à 3 jours, de préférence supérieure ou égale à 5 jours, encore de préférence supérieure ou égale à 7 jours.

La durée de l'étape de traitement dépend du type de traitement.

Premier type de traitement, à durée courte

Pour un traitement de désinfection de locaux ou pour un traitement phytosanitaire du blé en silos, d'agrumes, de fruits à noyaux tels que des pêches, la durée DT de l'étape de traitement est typiquement comprise entre 3 jours et 1 mois. Elle est fonction du cas d'application : nature de la contamination à éliminer et niveau de contamination résiduelle visé, nature du produit biocide ou phytosanitaire à appliquer, taille de l'enceinte fermée, température à l'intérieur de l'enceinte fermée, du etc.

Deuxième type de traitement, à durée longue

Les traitements à durée longue sont typiquement des traitements phytosanitaires. La durée de traitement DT est fonction de la durée de stockage DS des produits végétaux à l'intérieur de l'enceinte fermée (figures 2 à 4). L'invention est particulièrement adaptée à

des cas où les produits végétaux sont stockés pendant une longue durée. La durée de stockage DS est typiquement comprise entre 3 mois et 1 an.

La durée de traitement DT est typiquement supérieure ou égale à 50% de la durée de stockage, de préférence supérieure à 75%, encore de préférence supérieure à 90% de la durée de stockage DS.

La durée de traitement DT est ainsi typiquement comprise entre 3 mois et 1 an.

Ainsi, on réalise un traitement qui s'étend pratiquement sur toute la durée de stockage, garantissant un excellent contrôle de l'évolution des produits végétaux.

L'étape de traitement, comme visible sur la figure 1, comprend au moins une phase d'injection d'une durée PI supérieure ou égale à 3 jours, de préférence supérieure ou égale à 5 jours, encore de préférence supérieure ou égale à 7 jours. Au cours de la phase d'injection, un liquide contenant le ou chaque produit est évaporé et injecté à l'intérieur d'une enceinte fermée.

L'étape de traitement comporte par exemple une seule phase d'injection, comme illustré sur les figures 1 à 4. En variante, l'étape de traitement comporte une pluralité de phases d'injection séparées les unes des autres par des phases d'arrêt sans injection de liquide, comme illustré sur la figure 5.

La durée de la phase d'injection est au minimum égale à 3 jours, de préférence supérieure ou égale à 5 jours, encore de préférence supérieure ou égale à 7 jours. Elle est au maximum égale à la durée DT de l'étape de traitement.

Dans le cas d'une phase d'injection unique (figures 1 à 4), la durée de la phase d'injection est sensiblement égale à la durée de l'étape de traitement DT. En variante, la durée de la phase d'injection est plus courte que celle de l'étape de traitement, par exemple du fait que la dernière opération d'injection a été effectuée légèrement avant la fin de l'étape de traitement.

Quand l'étape de traitement comprend une pluralité de phases d'injection successives (figure 5), la durée de chaque phase d'injection est typiquement comprise entre 3 jours et 15 jours, de préférence entre 3 jours et 10 jours.

La durée de chaque phase d'arrêt est typiquement comprise entre 15 jours et deux mois. Par exemple, elle est choisie pour que la durée cumulée de la phase d'injection et de la phase d'arrêt suivante soit d'un mois.

Comme illustré sur la figure 1, pendant la phase d'injection, le liquide est évaporé et injecté avec une période ΔT inférieure à 2 jours. On entend par là que les opérations d'injection I de liquide évaporé sont séparées par une période ΔT de 2 jours maximum.

L'évaporation et l'injection du liquide est par exemple continue pendant toute la phase d'injection, la période étant dans ce cas égale à 0 (figure 3).

En variante, l'évaporation et l'injection du liquide est fractionnée, la phase d'injection comportant alors plusieurs opérations d'injection I de liquide évaporé séparées (figures 1, 2 4, 5) espacées les unes des autres par la période ΔT . La période ΔT est la durée séparant le début de deux opérations d'injection de liquide évaporé. L'évaporation et l'injection sont interrompues entre deux opérations d'injection. Ces opérations d'injection sont symbolisées par un I sur les figures 1, 2, 4 et 5.

Le nombre d'opérations injection I pendant la phase d'injection est au minimum de 2. Typiquement, on réalise entre deux opérations d'injection par jour et une opération tous les deux jours. Par exemple, on réalise une opération d'injection par jour.

La durée de chaque opération d'injection est au minimum d'une heure et au maximum de vingt-quatre heures. Typiquement, elle est comprise entre 1 heure et 15 heures.

Typiquement, les opérations d'injection sont régulièrement espacées dans le temps.

On entend ici par enceinte fermée une enceinte présentant un niveau relativement élevé d'étanchéité, de telle sorte que l'atmosphère interne de l'enceinte ne communique ou communique peu avec l'atmosphère à l'extérieur de l'enceinte. Comme expliqué plus bas, il est important que le produit ou les produits injectés dans l'enceinte ne s'échappent pas dans l'atmosphère externe, ou s'échappent à un débit réduit, suffisamment faible pour ne pas pénaliser la consommation de liquide et de produits .

Dans le cas d'un traitement de désinfection (figure 6), l'enceinte fermée est par exemple une partie d'un hôpital, d'une école, d'une installation industrielle, ou tout autre type de local. L'enceinte fermée peut encore être une cuve, une citerne de stockage ou de transport, ou n'importe quel autre type d'enceinte fermée à désinfecter. L'enceinte fermée peut encore être un local destiné au stockage de produits végétaux, mais ne contenant pas de produits végétaux.

Dans le cas d'un traitement phytosanitaire, l'enceinte fermée est par exemple une chambre, un silo, une serre ou tout local destiné au stockage de produits végétaux tels que des fruits ou des légumes (figure 7). Le traitement est appliqué pendant que les produits végétaux sont stockés dans l'enceinte fermée, ou au contraire pendant que l'enceinte fermée est vide.

Selon une variante non couverte par l'invention, l'enceinte fermée est un emballage dans lequel sont conditionnés des produits végétaux (figure 8).

Le liquide comprend un seul produit, ou comprend plusieurs produits en mélange. Le produit est un produit volatile. Sa température d'ébullition est comprise entre 60 et 280°C.

Chaque produit est soit un produit biocide, pour des applications de désinfection, soit un produit phytosanitaire, pour le traitement des produits végétaux.

Le liquide ne contient que des produits biocides, ou que des produits phytosanitaires, ou encore comprend un ou plusieurs produits biocides mélangés à un ou plusieurs produits phytosanitaires.

Au moins un des produits phytosanitaire est choisi dans la liste suivante : huile essentielle, terpènes, alcool de C3 à C9 saturé ou insaturé, comme par exemple l'isopropanol, l'iso-octanol, le 2-éthylhexanol, les produits de synthèse volatiles, comme par exemple le glutaraldéhyde, l'hexanal, le diméthylnaphtalène et le 3-décène-2-one.

L'huile essentielle est par exemple choisie dans le groupe formé par l'huile de menthe, l'huile de girofle, l'huile de rose, l'huile de thym, l'huile d'origan. En variante, le liquide comprend l'un des constituants de ces huiles, choisi dans l'ensemble formé par le L-carvone, l'eugénol, le géraniol, le thymol, le carvacrol.

Pour une application de désinfection, le produit biocide est un produit volatil, naturel ou de synthèse, ayant des propriétés biocides, tel que l'huile de girofle, l'huile de thym, le geraniol, l'alcool éthylique, le glutaraldéhyde.

Typiquement, le liquide comprend seulement le ou les produits, sans solvant ni adjuvant. En variante, le liquide comporte un solvant aqueux ou organique, dans lequel est dissout le ou les produits et un ou plusieurs adjuvants. Le solvant aqueux est par exemple de l'eau. Le solvant organique est par exemple un solvant du type décrit dans FR 2 791 910 ou des glycols, di-glycols et leurs esters relatifs. Les adjuvants sont par exemple des substances aptes à véhiculer la ou les matières actives ou aptes à donner un effet de dilution.

En tout état de cause, le liquide au cours de la phase d'injection est vaporisé à une température inférieure à 50°C, de préférence inférieure à 20°C, notamment comprise entre -2°C et +12°C, et en particulier entre 0 et 10°C. Par exemple, le liquide est évaporé à température ambiante.

Selon un aspect important de l'invention, au cours de chaque phase d'injection PI, le liquide est évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir une concentration du ou de chaque produit dans une atmosphère interne de l'enceinte fermée comprise dans une fourchette de concentration prédéterminée.

La fourchette de concentration est fonction de l'application envisagée et du produit. Elle est généralement déterminée expérimentalement, comme décrit plus bas. Par exemple, on vise un gradient total entre 50 et 2000 ppm de concentration dans l'atmosphère.

On entend ici par conditions d'évaporation et d'injection, un ou plusieurs des paramètres suivants :

- durée de la phase de traitement,
- nombre de phases d'injection ;
- durée de chaque phase d'injection ;
- durée de chaque phase d'arrêt sans injection, le cas échéant ;
- nombre d'opérations d'injection pendant chaque phase d'injection ;
- durée de la période séparant deux opérations d'injection,
- quantité de produit injecté à chaque opération d'injection.

De manière avantageuse, en vue de déterminer les conditions d'évaporation et d'injection du liquide, le procédé comprend une étape de détermination d'une grandeur représentative d'une vitesse d'élimination du ou de chaque produit à l'intérieur de l'enceinte fermée, et une étape de sélection de conditions d'évaporation et d'injection du liquide en fonction de la grandeur représentative déterminée.

En effet, le produit injecté à l'intérieur de l'enceinte est consommé de différentes manières :

- une partie est absorbée par les produits végétaux, dans le cas d'un traitement phytosanitaire ;
- une partie est déposée sur les surfaces internes de l'enceinte fermée ;
- une partie est évacuée vers l'extérieure de l'enceinte fermée, dans le cas où il existe des fuites provoquant une circulation d'air depuis l'intérieur de l'enceinte fermée vers l'extérieure de l'enceinte fermée ;
- une partie absorbée dans le système de traitement d'air de l'enceinte fermée, quand celle-ci est équipée d'un tel système.

En effet, les systèmes de traitement d'air peuvent comporter des filtres à charbon actif qui piègent une partie du produit de l'atmosphère interne. De même, les enceintes fermées, notamment les chambres de stockage des produits végétaux, sont typiquement réfrigérées. Il se produit une condensation au niveau des échangeurs de chaleur permettant de refroidir l'atmosphère interne de l'enceinte fermée, le produit venant en partie se dissoudre dans l'humidité condensée.

Il est à noter que la vitesse à laquelle chaque produit est absorbé par les produits végétaux dépend de la température ambiante à l'intérieur de l'enceinte fermée.

L'étape de détermination permet de déterminer la grandeur représentative de la vitesse d'élimination du ou de chaque produit compte tenu de tous les paramètres ci-dessus.

Typiquement, cette étape est réalisée de manière expérimentale, en faisant des mesures du type représenté sur les figures 9 et 10.

Dans l'exemple représenté sur la figure 9, une quantité d'un alcool pur est évaporée et injectée dans une enceinte fermée, qui est ici un dessiccateur. Le dessiccateur présente un volume de 9 litres, et est maintenu à une température de 7°C. La quantité d'alcool injectée est de 0,01 ml. La courbe 1 correspond à un premier essai, dans lequel le dessiccateur contient 1 kg de produit végétal. Sur cette figure, le temps exprimé en heure est en abscisse, et la concentration en alcool gazeux, exprimée en ppm, est en ordonnée.

La courbe 2 correspond à un essai où le dessiccateur est vide, et ne contient pas de produit végétal. Il est fait dans les mêmes conditions que l'essai correspondant à la courbe 1.

La courbe 1 montre qu'à l'issue de la phase d'évaporation, la concentration en alcool gazeux est légèrement supérieure à 300 ppm. La phase d'évaporation dure environ deux heures. Puis, au cours d'une seconde phase, la concentration en alcool gazeux diminue rapidement et passe à environ 100 ppm au bout de huit heures. Dans une troisième phase, la concentration en alcool gazeux diminue plus lentement. Après quinze heures, la quantité d'alcool gazeux est inférieure à 50 ppm. Ainsi, pendant la seconde phase, la vitesse d'élimination de l'alcool est de l'ordre 35 ppm/h.

La courbe 2 montre une concentration en alcool gazeux d'environ 400 ppm à l'issue de la phase d'évaporation. La concentration en alcool gazeux diminue ensuite de manière régulière, avec une pente plus faible que pour la première courbe. La pente est alors d'environ 12 ppm/h.

L'écart entre ces deux courbes permet de déterminer notamment la quantité d'alcool absorbée par les produits végétaux en fonction du temps.

Pendant la deuxième phase de la courbe 1, cette vitesse est de l'ordre de 23 ppm/h.

La figure 10 illustre des essais similaires à ceux représentés sur la figure 9. La seule différence est que la quantité d'alcool injectée pour les essais représentés sur la figure 10 est dix fois supérieure à la quantité d'alcool injectée pour les essais représentés sur la figure 9. On injecte, pour les essais de la figure 10, 0,1 ml d'alcool pur.

Les courbes de la figure 10 ont sensiblement la même forme que les courbes de la figure 9. Sur la courbe 1, correspondant au cas où le dessiccateur comprend 1 kg de produits végétaux, au cours de la seconde phase, la vitesse d'élimination de l'alcool gazeux est d'environ 50 ppm par heure. La vitesse d'élimination de l'alcool gazeux pour la courbe 2, correspondant au cas où le dessiccateur est vide, est d'environ 22 ppm/h. Ainsi,

pendant la seconde phase, les produits végétaux absorbent environ 28 ppm d'alcool gazeux par heure.

A l'étape de sélection, on utilise les résultats ci-dessus pour choisir les conditions d'évaporation et d'injection du liquide. Ces conditions sont celles listées plus haut.

Par exemple, ces conditions peuvent être choisies pour maintenir la concentration d'alcool dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée dans une fourchette déterminée. Dans l'exemple illustré sur les figures 9 et 10, la fourchette pourrait être 100 ppm-1000 ppm. Les conditions choisies seraient d'effectuer toutes les 18 heures une injection de 0,1 ml d'alcool dans le dessiccateur, ou effectuer toutes les 8 heures une injection de 0,01 ml d'alcool dans le dessiccateur.

En variante, les conditions d'évaporation et d'injection peuvent être choisies pour maintenir la vitesse d'absorption du ou de chaque produit dans les produits végétaux dans une fourchette prédéterminée.

Ceci peut être effectué en déterminant d'abord une grandeur représentative de la vitesse d'absorption du ou de chaque produit dans les produits végétaux, puis en choisissant les conditions d'évaporation et d'injection en fonction de la grandeur représentative ainsi déterminée.

Dans les exemples représentés sur les figures 9 et 10, il est possible de maintenir une vitesse d'absorption dans les produits végétaux entre 20 et 30 ppm/h en réalisant une injection de 0,01 ml d'alcool tous les 8 heures, ou avec une injection de 0.1 ml d'alcool toutes les 18 heures.

Plusieurs exemples de réalisation du procédé de traitement vont maintenant être décrits.

Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement est un procédé de désinfection. Le produit est un produit biocide, choisi comme indiqué ci-dessus.

Comme illustré sur la figure 6, dans ce mode de réalisation, le liquide est vaporisé et injecté à l'intérieur d'une enceinte fermée 2, qui est un local appartenant par exemple à une école, un hôpital ou un bâtiment industriel. L'enceinte fermée 2 est par exemple équipée d'un système de traitement d'air 3, tel qu'un système de chauffage/climatisation permettant de maintenir la température du volume interne de l'enceinte fermée 2 dans une fourchette de température déterminée.

Dans ce cas, l'étape de traitement est d'une durée typiquement comprise entre 3 jours et 1 mois, de préférence entre 3 jours et 10 jours.

Dans un exemple de réalisation, la durée de traitement est d'une semaine, avec une opération d'évaporation et d'injection par jour. La dose journalière injectée est de 0,5ml/m³ d'huile de menthe ou d'huile de girofle.

Selon un second mode de réalisation illustré sur la figure 7, le procédé de traitement est un procédé de traitement phytosanitaire. Il est dans ce cas destiné à déposer sur des produits végétaux un produit qui est un produit phytosanitaire.

Le produit phytosanitaire est choisi comme indiqué ci-dessus.

L'enceinte fermée est un local, par exemple une chambre ou un silo ou un local 4 de stockage de produits végétaux.

L'enceinte fermée 4 comporte un système de traitement d'air 5, visant à maintenir la température du volume interne de l'enceinte fermée 4 dans une fourchette prédéterminée. Typiquement, cette température est comprise entre 0°C et 10°C.

Les produits végétaux 6 sont typiquement des fruits ou des légumes.

Par exemple, les produits végétaux sont des fruits tels que des pommes, des poires, du raisin, des grenades etc.

Selon un autre exemple, les produits végétaux sont des légumes tels que des pommes de terre, ou des brocolis par exemple.

Les produits végétaux 6 sont en contact direct avec l'air remplissant l'enceinte fermée 4. Le liquide vaporisé est injecté directement dans le volume interne de l'enceinte fermée 4.

Le procédé comprend donc une étape de stockage de produits végétaux dans l'enceinte fermée 4, pendant une durée de stockage DS comprise entre 3 jours et un an. L'étape de traitement est concomitante à l'étape de stockage, comme illustré sur les figures 2 à 5.

La durée de stockage DS et la durée de traitement DT sont comme décrit ci-dessus.

Selon une première variante de réalisation, la durée de stockage DS est courte, comprise entre 3 jours et 1 mois. Ce cas correspond au traitement phytosanitaire du blé en silos, d'agrumes, de fruits à noyaux tels que des pêches. La durée DT de l'étape de traitement est typiquement comprise entre 3 jours et 1 mois. Le procédé comporte une unique phase d'injection de durée comprise entre 3 jours et 1 mois, typiquement avec une injection par jour.

Selon une seconde variante de réalisation, la durée de stockage DS est longue, typiquement comprise entre 3 mois et 1 an. Ce cas correspond au traitement phytosanitaire des pommes de terre pour le stockage de long terme, par exemple. La durée de traitement DT est sensiblement égale à la durée de stockage DS.

Selon une première approche, le procédé comporte une seule phase d'injection de durée PI sensiblement égale à la durée de traitement, typiquement avec une injection par jour.

Selon une seconde approche, le procédé comporte plusieurs phases d'injection séparées par des phases d'arrêt sans injection (comme illustré sur la figure 5).

Les durées PI et PA respectives des phases d'injection et d'arrêt sont par exemple :

- 3 jours d'injection avec une injection par jour, suivis de 27 jours sans injection ;
- 7 jours d'injection avec une injection par jour, suivis de 23 jours sans injection ;
- 10 jours d'injection avec une injection par jour, suivis de 20 jours sans injection.

Le nombre de jours d'injection est déterminé en fonction de la quantité totale de produit à injecter, ainsi que du nombre de jours de contact et de la dose seuil pour avoir l'activité recherchée.

Par exemple, pour l'injection de 1 litre de 2-éthylhexanol sur des pommes de terres stockées 6 mois, il est possible :

- d'injecter chaque jour 5,5 ml/tonne de pommes de terre;
- d'injecter 3 jours par mois 55 ml/tonne ;
- d'injecter 7 jours par mois 24 ml/tonne.

La solution préférée correspond à l'injection de faibles doses journalières.

Selon un premier exemple de réalisation, des pommes de terre sont stockées dans l'enceinte fermée 4, à une température d'environ 7°C à 9°C.

A l'étape de traitement, un liquide comprenant au moins 50% en masse de L-carvone est évaporé et injecté dans l'enceinte fermée 4. Typiquement, ce liquide est de l'huile de spearmint. Dans ce cas, la durée de traitement est sensiblement égale à la durée de stockage. L'étape de traitement comporte une seule phase d'injection, de durée sensiblement égale à la durée de traitement. Une opération d'injection est effectuée chaque jour, la quantité de liquide injectée étant comprise entre 1 et 10 ml de liquide par tonne de pommes de terre, de préférence comprise entre 1 et 5 ml par tonne de pommes de terre, et valant par exemple 2 ml par tonne de pommes de terre.

Selon un second exemple de réalisation, des pommes de terre sont stockées dans l'enceinte fermée 4, à une température d'environ 7°C à 9°C.

A l'étape de traitement, un liquide comprenant un alcool C3-C9 est évaporé et injecté dans l'enceinte fermée 4. Typiquement, ce liquide est du 2-éthylhexanol. Dans ce cas, la durée de traitement est d'environ 6 mois. L'étape de traitement comporte une seule phase d'injection, de durée sensiblement égale à la durée de traitement. Une opération d'injection est effectuée chaque jour, la quantité totale de liquide injectée au cours des 6 mois étant comprise entre 100 et 2000 ml de liquide par tonne de pommes de terre, de préférence comprise entre 600 et 1200 ml par tonne de pommes de terre, et valant par exemple 1000 ml par tonne de pommes de terre.

Selon un troisième exemple de réalisation, des pommes de terre sont stockées dans l'enceinte fermée 4, à une température d'environ 7°C à 9°C.

A l'étape de traitement, un liquide comprenant un alcool C3-C9 est évaporé et injecté dans l'enceinte fermée 4. Typiquement, ce liquide est du 2-ethylhexanol. Dans ce cas, la durée de traitement est d'environ 6 mois. L'étape de traitement comporte plusieurs phases d'injection, séparées par des phases d'arrêt sans injection. Chaque phase d'injection dure entre 3 jours et deux semaines, typiquement une semaine. La durée de chaque phase d'arrêt est d'environ 3 semaines. Pendant chaque phase d'injection, une opération d'injection est effectuée chaque jour, la quantité de liquide injectée étant comprise entre 5,5 et 110 ml/jour ml de liquide par tonne de pommes de terre, de préférence comprise entre 33 et 67 ml/jour par tonne de pommes de terre, et valant par exemple 55 ml/jour par tonne de pommes de terre.

Selon un quatrième exemple de réalisation des agrumes reçoivent un traitement fongicide par de l'huile de girofle, pour une protection pendant la phase de maturation au cours de laquelle se produit le changement de couleur du fruit à température et humidité relativement élevée. Cette phase intervient juste avant l'emballage des fruits. Le traitement comporte une phase d'injection de 4 g/tonne par jour, pendant 5 jours. La durée de stockage est courte, de 3 jours à 1 mois.

Un troisième mode de réalisation non couvert par l'invention va maintenant être décrit, en référence à la figure 8.

Seuls les points par lesquels ce troisième mode de réalisation diffère du second mode de réalisation seront détaillés ci-dessous. Les éléments identiques ou assurant les mêmes fonctions dans les deux modes de réalisation seront désignés par les mêmes références.

Dans ce troisième mode de réalisation, l'enceinte fermée est un emballage 12, et non un silo ou une chambre froide. Cet emballage est par exemple un sac, ou une boîte, ou encore une caisse comme représentée sur la figure 8.

Le liquide 14 contenant le ou chaque produit est placé dans un contenant fermé 16, pourvu d'au moins une paroi en un matériau perméable au ou à un des produits. Le contenant 16 est placé dans l'emballage 12.

Avantageusement, un matériau solide poreux 17 comme de la pierre ponce est disposé dans le contenant 16, le liquide imbibant le matériau solide.

Le contenant 16 est par exemple un sachet ou une boîte.

Dans ce troisième mode de réalisation, le liquide est évaporé et se diffuse à l'intérieur de l'emballage 12 de manière continue. L'injection est réalisée à travers le

matériau perméable. Le liquide s'évapore à l'intérieur du contenant, le liquide évaporé diffusant à travers la paroi en matériau perméable.

On entend ici par perméable au ou à un des produits le fait que la paroi soit perméable au ou à chaque produit, typiquement perméable à la vapeur de liquide.

Dans l'exemple représenté sur la figure 8, l'emballage contient des produits végétaux 6. Le produit est alors un produit phytosanitaire.

En variante, le liquide est un produit biocide, le but étant de maintenir l'intérieur de l'emballage dans un état sanitaire satisfaisant.

La quantité de produit injectée est contrôlée en choisissant de manière appropriée, en fonction de la nature du liquide et du produit, le matériau constituant la paroi perméable du contenant fermé 16, sa superficie, son épaisseur et le volume de liquide renfermé dans le contenant 16. Par exemple, le matériau de la paroi perméable est du polyéthylène, le produit phytoprotecteur est de l'huile de menthe et le produit végétal à traiter la pomme de terre.

Des pommes de terre de la variété Nicolas récoltées le 12/05/2015 sont stockées dans des cellules de stockage expérimentales de 200 litres contenant chacune 15kg de pommes de terre.

Des sachets en polyéthylène contenant 4g d'huile de menthe absorbée sur du sable hydrophobe sont préparés.

Pour évaluer l'efficacité de cette méthode de traitement antigerminatif plusieurs cellules sont préparées :

- 1)-Une cellule témoin contenant que des pommes de terre
- 2)-Une cellule contenant 1 sachet.
- 3)-Une cellule contenant 2 sachets.
- 4)-Une cellule contenant 4 sachets.
- 5)-Une cellule contenant 6 sachets.

Après 20 jours de conservation à température ambiante, 30°C le jour et 20°C la nuit. Les pommes de terre de chaque cellule sont observées :

% des germes observés après 20 jours de conservation :

- 1) 100%
- 2) 80%
- 3) 3-4%
- 4) 0%
- 5) 0%

Un dispositif de traitement 17 va maintenant être décrit. Ce dispositif est prévu pour la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus.

Inversement, le procédé décrit ci-dessus est prévu pour être mis en œuvre par le dispositif de traitement qui va maintenant être décrit.

Le dispositif de traitement 17 comprend :

- un vaporiseur 18 configuré pour évaporer un liquide contenant le ou chaque produit à une température inférieure à 50°C, et pour injecter le liquide évaporé à l'intérieur d'une enceinte fermée, l'enceinte fermée étant un local ;
- un dispositif électronique 20 de pilotage du vaporiseur.

Comme indiqué plus haut, pour des applications de désinfection, l'enceinte fermée est par exemple une salle faisant partie d'un hôpital, d'une école, d'une installation industrielle, ou de tout autre bâtiment. L'enceinte fermée peut encore être une cuve, une citerne de stockage ou de transport, ou n'importe quel autre type d'enceinte fermée à désinfecter.

Pour les applications phytosanitaires, l'enceinte fermée est une chambre froide, un silo de stockage de produits végétaux, ou tout autre type d'enceinte adaptée destinée au stockage de produits végétaux tels que des fruits ou des légumes.

Le produit est du type décrit plus haut relativement au procédé de traitement.

Le vaporiseur 18 est typiquement un vaporiseur du type décrit dans WO 2014/001201. Ce vaporiseur est particulièrement adapté pour l'évaporation à température ambiante de liquides relativement lourds, tels que des huiles essentielles.

Le vaporiseur 18 comprend typiquement, comme illustré sur la figure 11,

- une réserve 22 contenant le liquide ;
- un organe 24 d'absorption du liquide ;
- un organe 26 de production d'un flux de gaz, le flux de gaz étant dirigé vers l'organe d'absorption 24.

L'organe d'absorption 24 comprend une pluralité de bandes absorbantes 28, propres à retenir le liquide. Les bandes absorbantes sont par exemple disposées verticalement, ou sont inclinées par rapport à la verticale avec une inclinaison permettant au liquide de s'écouler par gravité depuis l'extrémité supérieure de la bande vers l'extrémité inférieure. Les bandes sont par exemple disposées en V, la pointe du V pointant vers le haut. Elles peuvent être agencées en W ou en accordéon.

Les bandes absorbantes 28 sont typiquement en microfibres.

L'organe 26 de production d'un flux de gaz est par exemple un ventilateur, orienté de manière à créer un courant d'air vers les bandes absorbantes 28.

Le courant d'air chargé en liquide vaporisé est canalisé par un conduit 29 débouchant dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée. En variante, l'organe d'absorption de liquide 24 et l'organe de production d'un flux de gaz 26 sont placés directement à l'intérieur de l'enceinte fermée, l'organe 26 mettant en mouvement l'atmosphère interne de l'enceinte fermée (figures 6 et 7).

De manière avantageuse, le vaporiseur 18 comprend un organe 30 d'injection du liquide dans l'organe d'absorption 24 à partir de la réserve 22. Cet organe d'injection 30 comporte un organe doseur 32, par exemple une pompe doseuse. Cet organe doseur 32 permet de contrôler le débit de liquide injecté dans les bandes absorbantes 28. Le liquide est injecté à l'extrémité supérieure de chaque bande, et s'écoule par gravité jusqu'à l'extrémité inférieure de chaque bande.

De préférence, le vaporiseur 18 est configuré de telle sorte que tout le liquide injecté soit évaporé avant d'atteindre l'extrémité inférieure de chaque bande 28, de manière à maîtriser de manière parfaite le débit de liquide évaporé. Ce résultat est obtenu en choisissant de manière adéquate, en fonction de la nature du liquide, la superficie des bandes, le débit de liquide injecté dans chaque bande, et le débit de gaz.

Un tel vaporiseur est vendu par la société XEDA INTERNATIONAL sous le nom XEDAVAP®.

En variante, le vaporiseur est différent. Le vaporiseur comporte par exemple une cuve contenant le liquide, et un organe de production d'un flux de gaz dirigé vers la surface libre du liquide.

En variante, le vaporiseur comprend une cuve contenant le liquide et un dispositif permettant de buller du gaz à travers le liquide. Le gaz après avoir traversé le liquide et s'être chargé en vapeur est mélangé à un autre flux de gaz qui l'entraîne vers l'intérieur de l'enceinte fermée.

Le vaporiseur peut être de tout autre type, fonction du liquide à évaporer.

Le dispositif électronique 20 est par exemple un calculateur ou une partie de calculateur. En variante, le dispositif électronique de pilotage 20 est réalisé sous forme de composants logiques programmables (FPGA, Field Programmable Gate Array) ou sous forme d'un circuit intégré dédié (ASIC, Application Specific Integrated Circuit).

Le dispositif électronique de pilotage 20 est programmé pour mettre en œuvre le procédé de l'invention décrit plus haut.

Ainsi, il est programmé pour mettre en œuvre une étape de traitement de durée supérieure ou égale à 3 jours, cette étape de traitement comprenant au moins une phase d'injection d'une durée supérieure ou égale à 3 jours au cours de laquelle le vaporiseur

évacue le liquide et injecte le liquide vaporisé avec une période inférieure ou égale à 2 jours.

La durée de l'étape de traitement est de préférence supérieure ou égale à 5 jours, encore de préférence supérieure ou égale à 7 jours.

La durée de la ou chaque phase d'injection est de préférence supérieure ou égale à 5 jours, encore de préférence supérieure ou égale à 7 jours.

Pour les applications de désinfection, la durée de traitement est comme décrit plus haut.

Pour les applications phytosanitaires, la durée de traitement DT est fonction de la durée de stockage DS des produits végétaux à l'intérieur de l'enceinte fermée. L'invention est particulièrement adaptée à des cas où les produits végétaux sont stockés pendant une durée de stockage comprise entre 3 jours et 1 an,

En termes de durée de stockage il y a deux cas différents :

Cas de durée de stockage courte : de 3 jours à 1 mois, pour par exemple le blé stocké dans des silos avant la mise en sac, les fruits à noyaux (pêches, nectarines..), les oranges stockées en chambre de maturation avant leur emballage. Dans ce cas le traitement durera au moins 3 jours.

Cas de durée de stockage longue : de 3 mois à 1 an, avec une durée de traitement comprise elle aussi entre 3 mois et 1 an. Le dispositif électronique est alors programmé pour que la durée de traitement soit supérieure ou égale à 50% de la durée de stockage, de préférence supérieure à 75%, encore de préférence supérieure à 90% de la durée de stockage.

Ainsi, on réalise un traitement qui s'étend pratiquement sur toute la durée de stockage, garantissant un excellent contrôle de l'évolution des produits végétaux.

Dans tous les cas, selon un premier mode de réalisation, correspond aux figures 1 à 4, le dispositif électronique 30 est programmé pour que l'étape de traitement comporte une seule phase d'injection. La durée de la phase d'injection est sensiblement égale à la durée de l'étape de traitement. En variante, la durée de la phase d'injection est plus courte que celle de l'étape de traitement, par exemple du fait que la dernière opération d'injection a été effectuée légèrement avant la fin de l'étape de traitement.

Selon un second mode de réalisation, le dispositif électronique est programmé pour que l'étape de traitement comprenne une pluralité de phase d'injection successive, séparée les unes des autres par des phases d'arrêt sans injection (figure 5).

La durée de chaque phase d'injection et de chaque phase d'arrêt est comme décrit plus haut relativement au procédé de traitement.

Par ailleurs, selon une première variante de réalisation, le dispositif électronique est programmé pour que pendant chaque phase d'injection, on réalise plusieurs opérations d'évaporation et d'injection de liquide, typiquement avec un intervalle régulier, c'est-à-dire avec une période régulière entre les injections. Ceci est représenté sur les figures 1, 2, 4 et 5. La période séparant deux injections est, comme indiqué plus haut, inférieure à 2 jours, et vaut par exemple une journée. En d'autres termes, on réalise par exemple une opération d'injection de liquide par jour.

Selon une autre variante de réalisation, le dispositif électronique est programmé pour évaporer et injecter le liquide en continu, c'est-à-dire sans aucune interruption pendant toute la phase d'injection.

Le dispositif électronique 20 est programmé pour que, au cours de la ou chaque phase d'injection, le liquide soit évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir une concentration du ou de chaque produit dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée comprise dans une fourchette de concentration prédéterminée.

La fourchette de concentration est déterminée en utilisant des courbes telles que celles représentées aux figures 9 et 10, comme décrit plus haut relativement au procédé de l'invention.

Les conditions d'évaporation et d'injection comportent typiquement un ou plusieurs des paramètres suivants :

- nombre de phases d'injection ;
- durée de chaque phase d'injection ;
- nombre d'opérations d'injection dans chaque phase d'injection ;
- période entre deux opérations d'injections,
- quantité de produits injectée à chaque opération d'injection ;
- éventuellement durée de la période d'arrêt entre deux périodes d'injection ;
- etc.

En variante, le dispositif électronique 20 est programmé pour que, au cours de la ou chaque phase d'injection, le liquide soit évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir la vitesse d'absorption du produit phytosanitaire par les produits végétaux dans une fourchette prédéterminée.

Cette fourchette est déterminée par exemple en utilisant des courbes similaires à celle des figures 9 et 10, comme décrit ci-dessus.

Les conditions comportent les mêmes paramètres que ceux décrits plus haut.

Selon une variante de réalisation illustrée sur la figure 12, le vaporiseur 18 comprend une tour 40 comportant un garnissage 42, un dispositif 44 d'injection du liquide

au-dessus du garnissage 42, et un dispositif 46 agencé pour créer un flux d'air ascendant à travers le garnissage 42.

La tour 40 comprend typiquement un bac 47, placé sous le garnissage 42, et contenant le liquide.

Le dispositif 44 d'injection du liquide au-dessus du garnissage comprend typiquement une ou plusieurs rampes d'aspersion 48 placées au-dessus du garnissage 42, et un organe de transfert du liquide 50, tel qu'une pompe, aspirant le liquide dans le bac 47 et le refoulant dans la ou les rampes 48.

Le dispositif 46 permettant de créer le flux d'air, comporte une ou plusieurs entrées d'air 52 débouchant à l'intérieur de la tour, sous le garnissage 42, et une organe de circulation d'air 54, placé au-dessus du garnissage. L'organe 54 est par exemple un ventilateur ou une soufflante.

Chaque entrée 52 communique fluidiquement avec l'atmosphère interne de l'enceinte fermée 4.

La tour 40 présente une sortie 56 pour l'air chargé en liquide évaporé, placée en partie supérieure, au-dessus des garnissages 42. La sortie 56 est raccordée fluidiquement avec l'atmosphère interne de l'enceinte fermée 4. L'organe 54 aspire l'air chargé en liquide évaporé au-dessus du garnissage 42 et le refoule dans ou vers la sortie 56.

Le garnissage 42 est par exemple un garnissage en nid d'abeille.

Le vaporiseur comporte en outre un séparateur de gouttes 58, placé au-dessus des rampes d'aspersion 48.

Dans un exemple de réalisation, la tour 40 est d'axe vertical, et présente une section horizontale sensiblement constante de 700x700mm. Le bac 47 présente la même section horizontale que la tour, et présente une hauteur comprise entre 500 et 700mm.

Le vaporiseur présente par exemple quatre entrées 52, chacune disposée sur un des côtés de la tour.

Le garnissage 42 présente une hauteur d'environ 1 mètre.

Le garnissage 42 est placé par exemple 700mm au-dessous de l'arrivée de liquide, le séparateur de gouttes 58 étant placé 300mm au-dessus de l'arrivée de liquide.

Le fonctionnement du vaporiseur 18 est le suivant.

Le liquide 46 à évaporer est disposé dans le bac 47. La pompe 50 refoule le liquide dans la ou les rampes 48, qui projettent le liquide vers le garnissage 42. L'organe 54 de mise en circulation de l'air crée un flux d'air ascendant. L'air pénètre dans la tour 40 par les entrées 52, circule vers le haut à travers le garnissage 42. Le liquide circule quant à lui vers le bas à travers le garnissage 42, une partie du liquide étant évaporée au

contact du flux d'air et étant entraînée par le flux d'air sous forme de vapeur. La fraction du liquide qui n'est pas évaporée retombe dans le bac 47 et est recyclée. L'air chargé en liquide évaporé passe à travers le séparateur de gouttes 58 et est refoulé par l'organe 54 vers la sortie 56.

Le vaporiseur 18 est typiquement placé à l'intérieur de l'enceinte fermée 4. Il aspire par la ou les entrées 52 directement l'atmosphère interne, et rejette l'air chargé en vapeur directement dans l'atmosphère interne, par la sortie 56.

Un procédé utilisant un tel vaporiseur, c'est-à-dire dans lequel le liquide est évaporé par mise en contact avec un flux d'air dans une tour à garnissage, permet d'évaporer une quantité importante de liquide, nettement supérieure à celle qu'il est possible d'évaporer dans un vaporiseur du type XEDAVAP®.

Par exemple, dans le vaporiseur illustré sur la figure 11, avec des bandes absorbantes ayant une surface de 4m^2 , il est possible d'évaporer environ 1,2 litres par jour d'huile de menthe. Avec la tour à garnissage de la figure 12, il est possible d'évaporer une quantité très supérieure à 1,2 litres par jour jusqu'à 20 litres par jour.

Ce vaporiseur présente l'avantage d'être extrêmement simple, d'avoir une capacité d'évaporation très élevée, et d'avoir un encombrement relativement modeste.

Du fait de sa grande capacité d'évaporation, il est possible de maintenir l'atmosphère interne de l'enceinte fermée à une concentration en produit proche de la saturation. Ceci permet au produit d'exercer au mieux son action.

En variante, tout autre type de vaporiseur adapté est utilisé pour maintenir l'atmosphère interne de l'enceinte fermée à une concentration en produit proche de la saturation.

Le vaporiseur est susceptible d'être piloté par le dispositif électronique 20 de différentes façons.

Selon une première variante, le vaporiseur fonctionne en permanence. Il est placé dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée. Il aspire celle-ci et rejette l'air chargé en vapeur. Une fois l'atmosphère interne saturée en produit, il n'est plus possible d'augmenter la concentration de vapeur, et l'évaporation est stoppée naturellement.

En variante, le dispositif électronique 20 est programmé pour démarrer et arrêter l'évaporateur en fonction d'un diagramme de temps prédéterminé.

Suivant encore une autre variante, le dispositif électronique 20 est raccordé à un analyseur mesurant en permanence la concentration de la vapeur de produit dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée. Il démarre, arrête ou module le fonctionnement du vaporiseur 18 de manière à maintenir la concentration dans une fourchette prédéterminée.

Suivant encore une autre variante de réalisation, le dispositif de traitement comprend une caméra agencée de manière à observer les produits végétaux stockés dans l'enceinte fermée. La caméra est raccordée à un poste de contrôle situé à distance de l'enceinte fermée. Ce poste de contrôle comporte un écran permettant à un opérateur de voir les images prises par la caméra, et ainsi de connaître l'état des produits végétaux stockés. Par ailleurs, le poste de contrôle est configuré pour contrôler le dispositif électronique de pilotage 20, ce qui permet à l'opérateur d'adapter le pilotage du vaporiseur, typiquement pour modifier la dose de produit appliquée aux produits végétaux par unité de temps.

Selon un autre aspect, l'invention porte sur un ensemble comprenant l'enceinte fermée 2, 4 et un dispositif 17 de traitement ayant les caractéristiques ci-dessus. Dans ce cas, le vaporiseur 18 est configuré pour injecter les vapeurs du liquide dans l'enceinte fermée 2, 4.

Selon une variante de réalisation, l'ensemble comporte des produits végétaux stockés dans l'enceinte fermée 4.

Les produits végétaux 6 sont typiquement exposés à l'atmosphère interne de l'enceinte fermée 4, comme illustré sur la figure 7, au sens où ils ne sont pas emballés dans un contenant.

Selon encore un autre aspect non couvert par l'invention, l'ensemble comprend :

- un emballage fermé 12 tel qu'un sac ou une boîte ;
- des produits végétaux 6 stockés dans l'emballage 12 ;
- un liquide 14 contenant au moins un produit phytosanitaire ;
- un contenant 16 fermé pourvu d'au moins une paroi en un matériau perméable au ou à un des produits phytosanitaire, le liquide 14 étant enfermé dans le contenant 16.

Ce mode de réalisation est illustré sur la figure 8.

Le contenant 16 étant placé dans l'emballage 12.

Le liquide 14 et le contenant 16 sont choisis pour que, à une température inférieure à 50°C, le liquide contenant le ou chaque produit phytosanitaire soit vaporisé et injecté à l'intérieur de l'emballage 12 de manière continue pendant une phase d'injection d'une durée supérieure à six jours.

Le liquide imbibe des solides poreux 17, disposés dans le contenant 16.

Le contenant 16 est du type décrit plus haut en référence au procédé de traitement.

Le liquide 14 est un des liquides décrit plus haut. De préférence, le liquide est un liquide facile à évaporer à basse température, par exemple un alcool.

Pour obtenir les performances recherchées, on choisit typiquement, en fonction de la nature du liquide et du produit phytosanitaire, la superficie de la paroi en matériau perméable, l'épaisseur de cette paroi, la nature du matériau.

Par exemple, le matériau est du polyéthylène.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de traitement par au moins un produit biocide et/ou phytoprotecteur volatile, de température d'ébullition comprise entre 60 et 280°C, le procédé comprenant une étape de traitement de durée (DT) supérieure ou égale à 3 jours, l'étape de traitement comprenant au moins une phase d'injection (PI) d'une durée supérieure ou égale à 3 jours au cours de laquelle un liquide contenant le ou chaque produit est évaporé et injecté à l'intérieur d'une enceinte fermée (2, 4), l'enceinte fermée (2, 4) étant un local, le liquide étant évaporé et injecté avec une période (ΔT) inférieure ou égale à deux jours pendant la phase d'injection, le liquide étant évaporé à une température inférieure à 50°C.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape de détermination d'une grandeur représentative d'une vitesse d'élimination du ou de chaque produit à l'intérieur de l'enceinte fermée (2, 4, 12), et une étape de sélection de conditions d'évaporation et d'injection du liquide en fonction de la grandeur représentative déterminée.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, au cours de la ou chaque phase d'injection, le liquide est évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir une concentration du ou de chaque produit dans une atmosphère interne de l'enceinte fermée (2, 4, 12) comprise dans une fourchette de concentration prédéterminée pour chaque utilisation, cette concentration étant comprise entre 50 et 2000 ppm .

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins un des produits est choisi dans la liste de produits phytosanitaires ou dans la liste de produits biocides suivantes :

- produits phytosanitaires : huile essentielle ; terpènes ; alcool à chaîne courte de C3 à C9 saturé ou insaturé, comme par exemple l'isopropanol, l'iso-octanol, le 2-éthylhexanol ; produits de synthèse volatiles, comme par exemple le glutaraldéhyde, l'hexanal, le diméthylnaphtalène et le 3-décène-2-one ;
- produits biocides : l'huile de girofle, huile de thym, geraniol, alcool éthylique, glutaraldéhyde.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape de stockage de produits végétaux (6) dans l'enceinte fermée (4, 12) pendant une durée de stockage (DS) supérieure ou égale à 3 jours, au moins un des produits étant un produit phytosanitaire.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la durée de traitement (DT) est supérieure ou égale à 50% de la durée de stockage (DS).

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de traitement comporte une seule phase d'injection de durée sensiblement égale à la durée de l'étape de traitement (DT).

8.- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que des pommes de terres sont stockées dans l'enceinte fermée (4), le liquide comprenant au moins 50% en masse de L-carvone, entre 1 et 10 ml de liquide par tonne de pommes de terre étant injectés chaque jour pendant la phase d'injection.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de traitement comprend une pluralité de phases d'injections successives séparées les unes des autres par des phases d'arrêt sans injection de liquide.

10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le liquide est évaporé par mise en contact avec un flux d'air dans une tour à garnissage.

11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou 10, caractérisé en ce que l'atmosphère interne de l'enceinte fermée (2, 4) est maintenue saturée en produit.

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou 10, caractérisé en ce que l'évaporation est réalisée avec un vaporiseur (18) fonctionnant en permanence.

13.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'un analyseur mesure en permanence la concentration de produit dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée (2, 4), l'évaporation étant effectuée par un vaporiseur (18) piloté en fonction de la concentration mesurée pour maintenir la concentration de produit dans une fourchette prédéterminée.

14.- Dispositif de traitement par au moins un produit biocide et/ou phytoprotecteur volatile, de température d'ébullition comprise entre 60 et 280°C, le dispositif (17) comprenant :

- un vaporiseur (18) configuré pour évaporer un liquide contenant le ou chaque produit à une température inférieure à 50°C, et pour injecter le liquide vaporisé à l'intérieur d'une enceinte fermée (2, 4);

- un dispositif électronique (20) de pilotage du vaporiseur (18), programmé pour mettre en œuvre une étape de traitement de durée (DT) supérieure ou égale à 3 jours, l'étape de traitement comprenant au moins une phase d'injection d'une durée supérieure ou égale à 3 jours au cours de laquelle le vaporiseur (18) évapore le liquide et injecte le liquide vaporisé avec une période inférieure à deux jours.

15.- Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que le dispositif électronique (20) est programmé pour que, au cours de la ou chaque phase d'injection, le

liquide soit évaporé et injecté dans des conditions choisies de manière à maintenir une concentration du ou de chaque produit dans une atmosphère interne de l'enceinte fermée (2, 4) comprise dans une fourchette de concentration prédéterminée pour chaque utilisation, comprise entre 50 et 2000 ppm de concentration dans l'atmosphère.

16.- Dispositif selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que des produits végétaux (6) sont stockés dans l'enceinte fermée (4) pendant une durée de stockage (DS) supérieure ou égale à 3 jours, au moins un des produits étant un produit phytosanitaire, le dispositif électronique (20) étant programmé pour que la durée de traitement (DT) soit supérieure ou égale à 50% de la durée de stockage (DS).

17.- Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le dispositif électronique (20) est programmé pour que l'étape de traitement comporte une seule phase d'injection de durée sensiblement égale à la durée (DT) de l'étape de traitement.

18.- Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le dispositif électronique (20) est programmé pour que l'étape de traitement comprenne une pluralité de phases d'injections successives séparées les unes des autres par des phases d'arrêt sans injection.

19.- Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que le vaporiseur (18) comprend une tour (40) comportant un garnissage (42), un dispositif (44) d'injection du liquide au-dessus du garnissage (42), et un dispositif (46) agencé pour créer un flux d'air ascendant à travers le garnissage (42).

20.- Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 ou 19, caractérisé en ce que le dispositif électronique de pilotage (20) pilote le vaporiseur (18) pour maintenir l'atmosphère interne de l'enceinte fermée (24) saturée en produit.

21.- Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 ou 19, caractérisé en ce que le dispositif électronique de pilotage (20) fait fonctionner le vaporiseur (18) en permanence.

22.- Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend un analyseur mesurant en permanence la concentration de vapeur de produit dans l'atmosphère interne de l'enceinte fermée (2, 4), le dispositif électronique de pilotage (20) pilotant le vaporiseur (18) en fonction de la concentration mesurée pour maintenir la concentration de produit dans une fourchette prédéterminée.

23.- Ensemble comprenant une enceinte fermée (2, 4) et un dispositif de traitement (17) selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, le vaporiseur (18) étant configuré pour injecter le liquide vaporisé dans l'enceinte fermée (2, 4), des produits végétaux (6) étant de préférence stockés dans l'enceinte fermée (4).

1/5

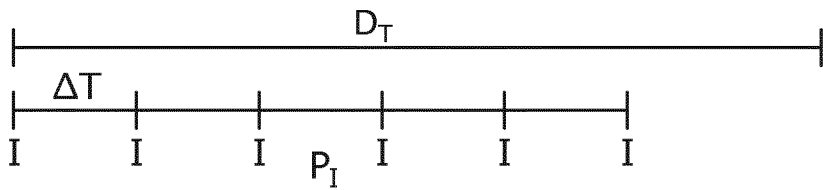


FIG.1

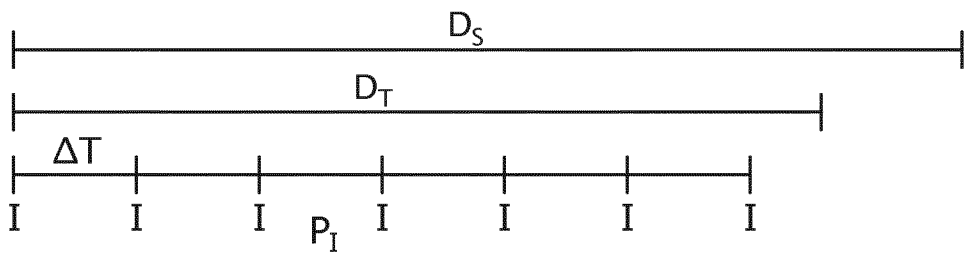


FIG.2

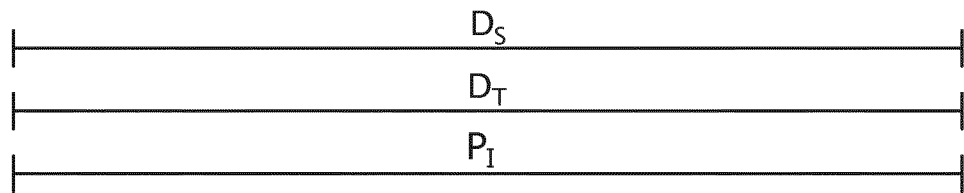


FIG.3

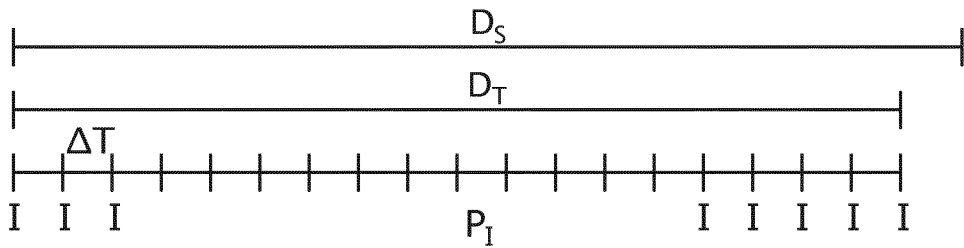


FIG.4

2/5

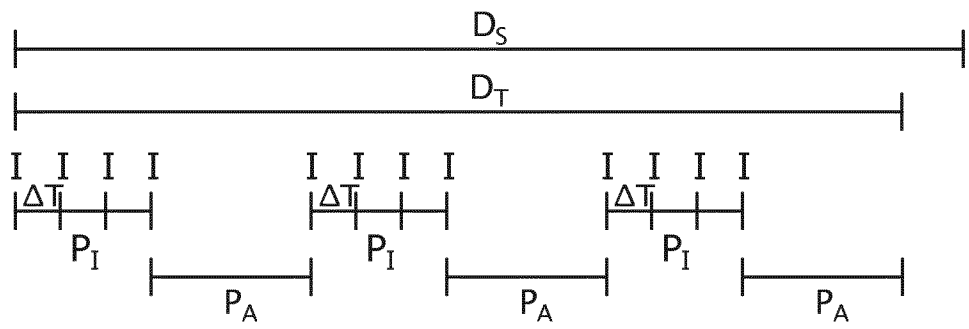


FIG.5

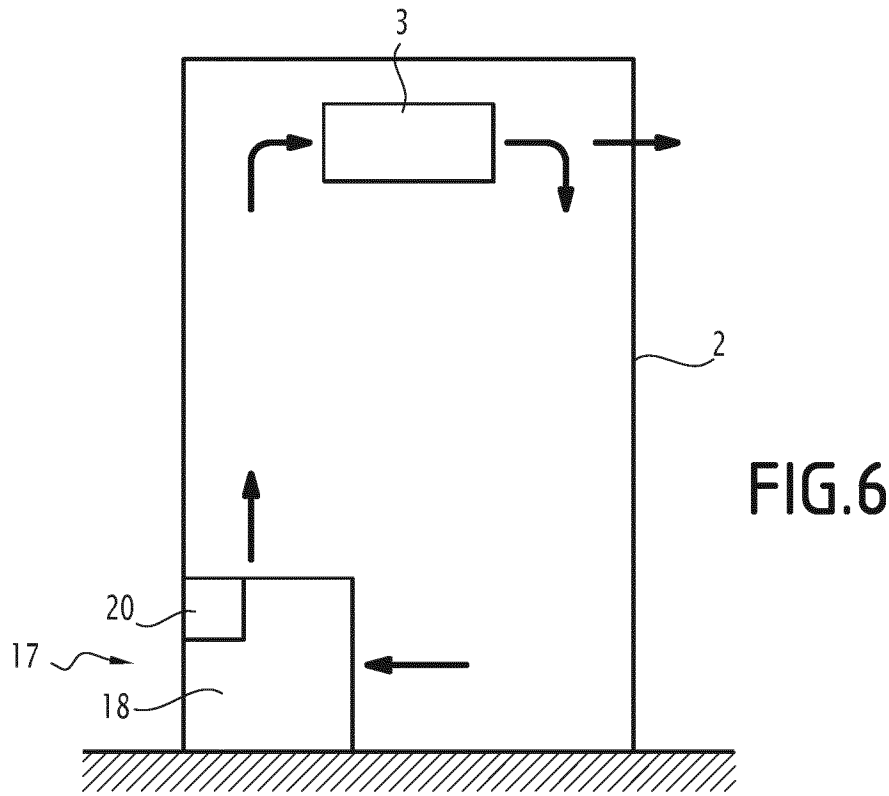


FIG.6

3/5

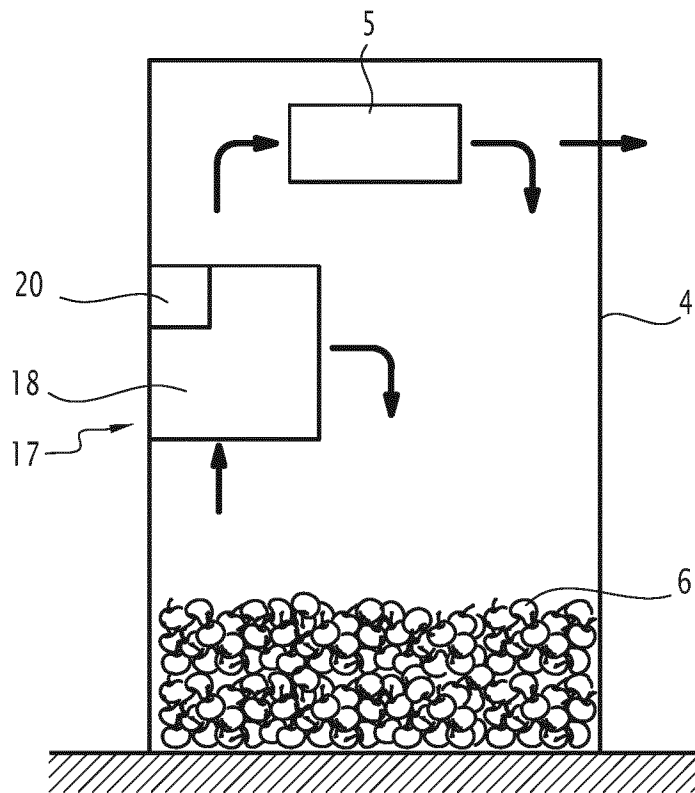


FIG. 7

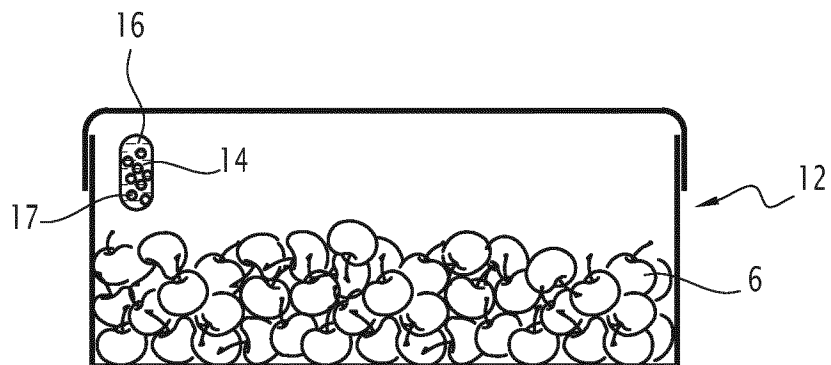


FIG. 8

4/5

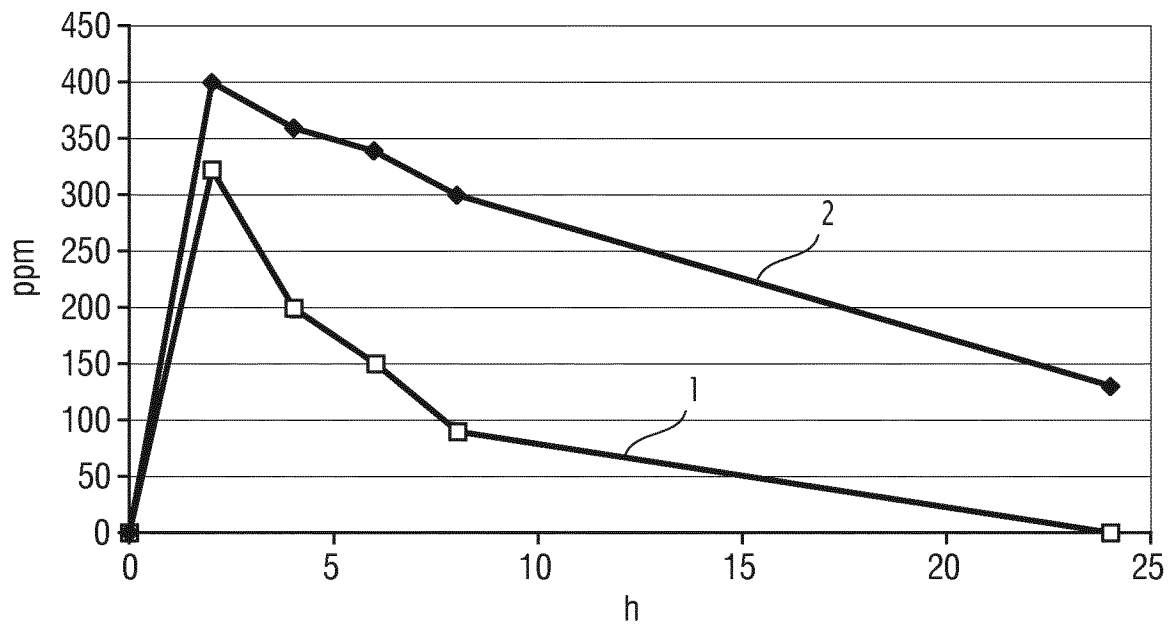


FIG.9

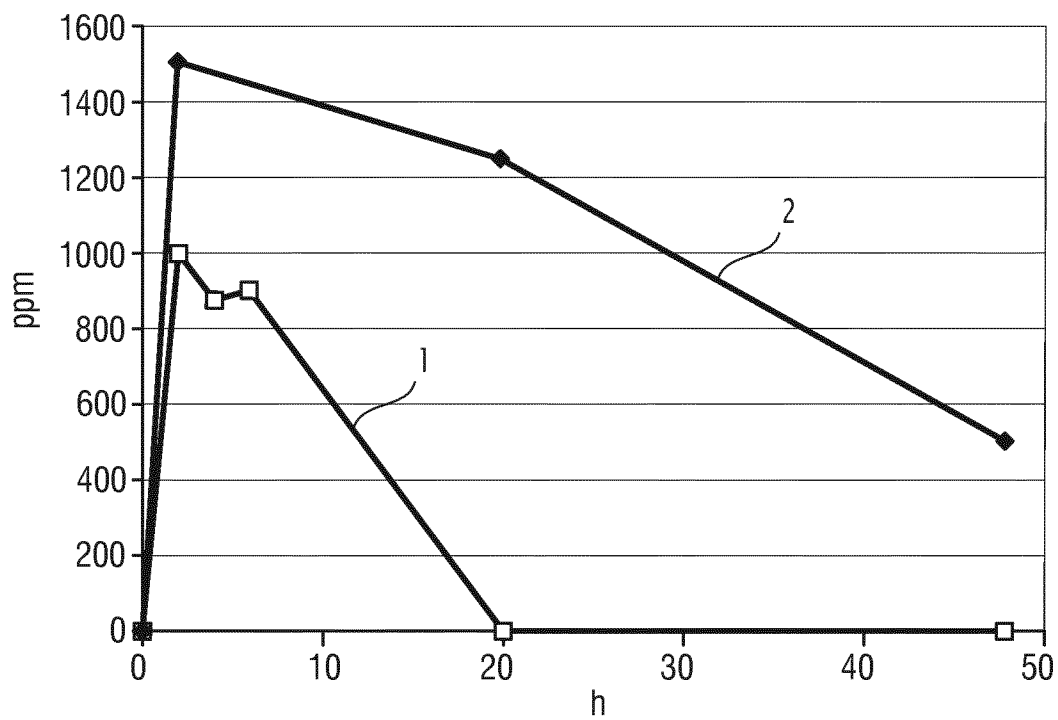
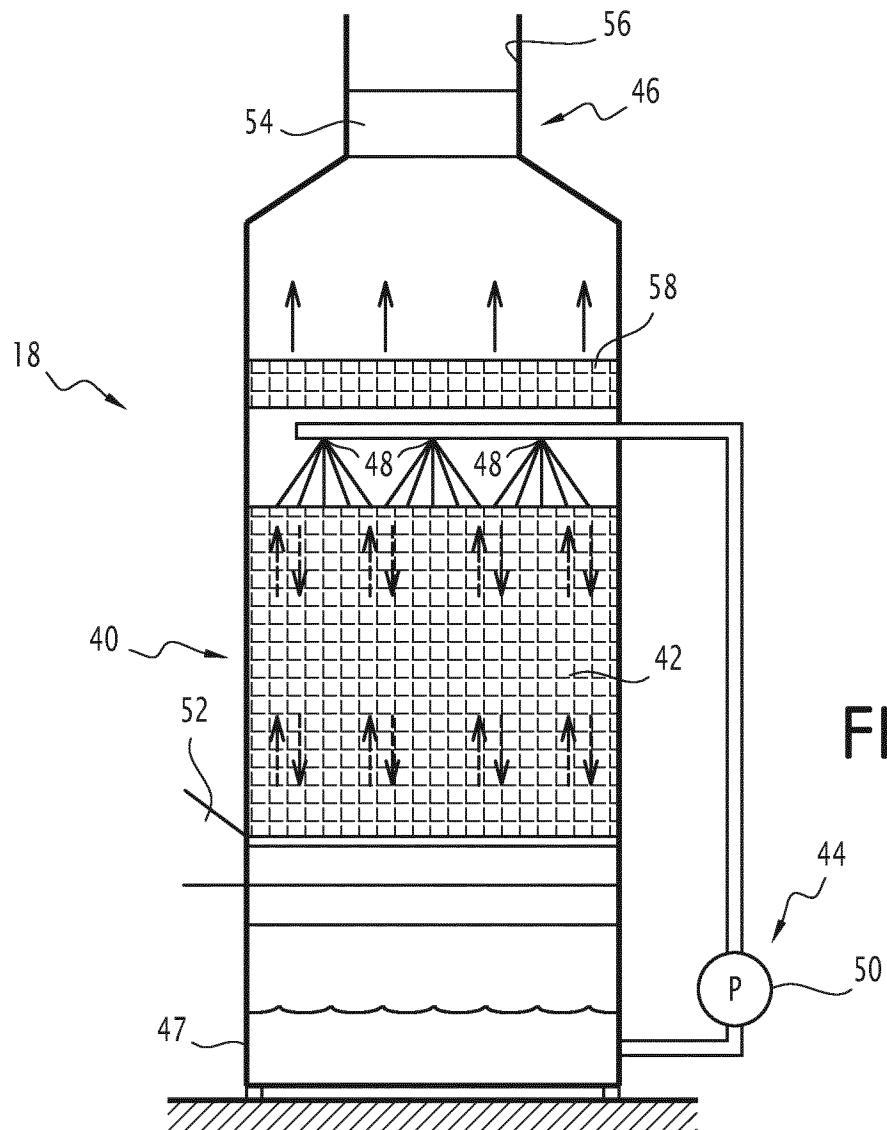
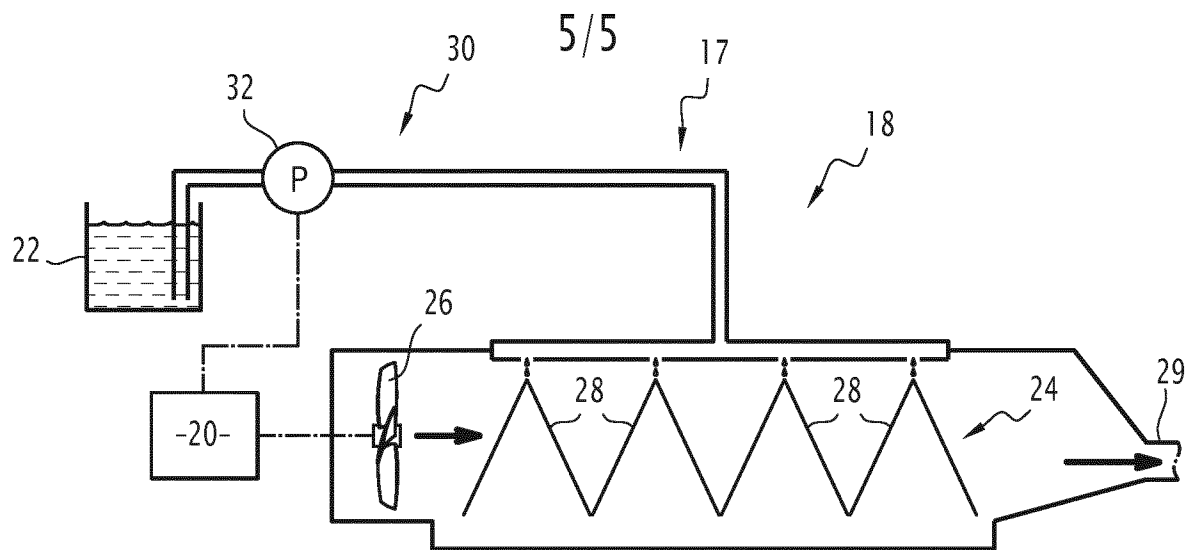


FIG.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/065138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A23L3/3409 A23B7/144 B65D81/28
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A23L A23B B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 375 999 B1 (FORSYTHE DAROL [US] ET AL) 23 April 2002 (2002-04-23) the whole document	1-23
Y	WO 2014/001201 A1 (XEDA INTERNAT S A [FR]) 3 January 2014 (2014-01-03) cited in the application the whole document	1-23
X	US 5 918 537 A (FORSYTHE DAROL [US] ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) the whole document	1,4,7
X	WO 2014/160274 A1 (MULTISORB TECH INC [US]) 2 October 2014 (2014-10-02) paragraph [0018]; claim 1; figures	1,4,7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2017

Date of mailing of the international search report

31/08/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Franck

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/065138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6375999	B1	23-04-2002	NONE
WO 2014001201	A1	03-01-2014	AR 092340 A1 15-04-2015
			AU 2013283587 A1 22-01-2015
			CA 2876360 A1 03-01-2014
			CL 2014003420 A1 10-07-2015
			CN 104582809 A 29-04-2015
			EP 2864009 A1 29-04-2015
			FR 2992225 A1 27-12-2013
			JP 2015527897 A 24-09-2015
			MA 20150293 A1 31-08-2015
			NZ 703034 A 26-08-2016
			RU 2015101992 A 10-08-2016
			US 2013341809 A1 26-12-2013
			WO 2014001201 A1 03-01-2014
US 5918537	A	06-07-1999	US 5918537 A 06-07-1999
			US 2001021406 A1 13-09-2001
WO 2014160274	A1	02-10-2014	EP 2969833 A1 20-01-2016
			JP 2016513606 A 16-05-2016
			US 2014272021 A1 18-09-2014
			WO 2014160274 A1 02-10-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/065138

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. A23L3/3409 A23B7/144 B65D81/28
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
A23L A23B B65D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 6 375 999 B1 (FORSYTHE DAROL [US] ET AL) 23 avril 2002 (2002-04-23) le document en entier -----	1-23
Y	WO 2014/001201 A1 (XEDA INTERNAT S A [FR]) 3 janvier 2014 (2014-01-03) cité dans la demande le document en entier -----	1-23
X	US 5 918 537 A (FORSYTHE DAROL [US] ET AL) 6 juillet 1999 (1999-07-06) le document en entier -----	1,4,7
X	WO 2014/160274 A1 (MULTISORB TECH INC [US]) 2 octobre 2014 (2014-10-02) alinéa [0018]; revendication 1; figures -----	1,4,7



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 août 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/08/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertrand, Franck

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/065138

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6375999	B1	23-04-2002	AUCUN	
WO 2014001201	A1	03-01-2014	AR 092340 A1	15-04-2015
			AU 2013283587 A1	22-01-2015
			CA 2876360 A1	03-01-2014
			CL 2014003420 A1	10-07-2015
			CN 104582809 A	29-04-2015
			EP 2864009 A1	29-04-2015
			FR 2992225 A1	27-12-2013
			JP 2015527897 A	24-09-2015
			MA 20150293 A1	31-08-2015
			NZ 703034 A	26-08-2016
			RU 2015101992 A	10-08-2016
			US 2013341809 A1	26-12-2013
			WO 2014001201 A1	03-01-2014
US 5918537	A	06-07-1999	US 5918537 A	06-07-1999
			US 2001021406 A1	13-09-2001
WO 2014160274	A1	02-10-2014	EP 2969833 A1	20-01-2016
			JP 2016513606 A	16-05-2016
			US 2014272021 A1	18-09-2014
			WO 2014160274 A1	02-10-2014