

FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21 Numéro de dépôt : 1202400225
PCT/FR2022/052377

22 Date de dépôt : 15/12/2022

30 Priorité(s) :
FR n° 2113693 du 16/12/2021

24 Délivré le : 26/11/2024

45 Publié le : 18.12.2024

73 Titulaire(s) :

COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS
MICHELIN,

23, Place des Carmes-Déchaux,
63000 CLERMONT-FERRAND (FR)

72 Inventeur(s) :

SUTTER Marc (FR);
NIZOU Solene (FR);
DRONET Séverin (FR);
JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE François (FR);
GRANET Françoise (FR)

74 Mandataire : Cabinet CAZENAVE SARL,
B.P. 500, YAOUNDE (CM).

54 Titre : Dispositifs contenant des ingrédients actifs vis-à-vis des plantes appliqués sur le sol ou les parties aériennes des plantes.

57 Abrégé :

La présente invention concerne une formulation à libération contrôlée comprenant un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol, et un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant et un procédé de traitement des plantes comprenant l'application sur au moins une partie des plantes ou sur le sol d'une formulation selon l'invention.

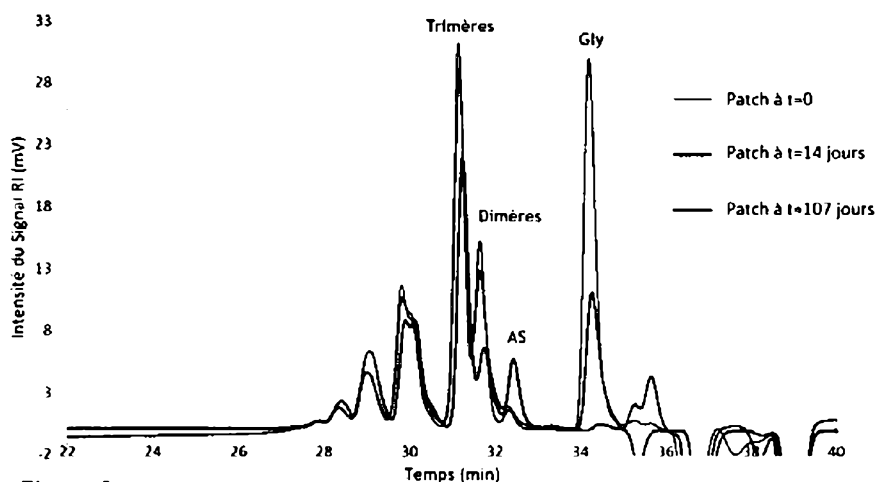


Figure 3

Planche Unique - Fig. 3

Dispositifs contenant des ingrédients actifs vis-à-vis des plantes appliqués sur le sol ou les parties aériennes des plantes

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 Le domaine de la présente invention est celui des dispositifs contenant des ingrédients actifs vis-à-vis des plantes appliqués sur le sol ou les parties aériennes (système foliaire ou tronc) comme par exemple des stimulants, des fertilisants, des pesticides, des fongicides ou encore des nutriments.
- 10 L'utilisation inadéquate de ces produits sous forme liquide ou solide provoque des effets néfastes sur les plantes, des contaminations de l'environnement, une diminution de la fertilité des sols et des atteintes à des organismes non ciblés en raison de processus de ruissellement, de lessivage ou encore de volatilisation.
- 15 La réduction de la consommation en fertilisants est un axe important, alliée à une utilisation raisonnée et ciblée sur les plantes visées. Trouver des stratégies efficaces de libération contrôlée de molécules actives sur les plantes, avec une mise en forme adaptée, est donc une préoccupation majeure afin de limiter les impacts environnementaux (contaminations, fertilité des sols, réchauffement climatique (moins de libération de NO_x (N₂O et NO)) tout
- 20 en optimisant les dépenses en molécules bio-actives (réduction des coûts) et en améliorant les rendements, le potentiel commercial.

- Parmi les nombreux systèmes à libération contrôlée de produits actifs vis-à-vis des plantes (Trenkel, M.E., Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers : An Option for
- 25 Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture, Second Edition, IFA, Paris, 2010), il est possible de citer les engrais enrobés dans des polymères. Néanmoins ce type d'engrais est connu pour des problèmes de relargage, en effet généralement 15 à 30 % de l'engrais enrobé n'est pas relargué en raison de la présence de gradients de concentration dans le polymère. Des systèmes à base de polymères dégradables ont alors été mis au point. Cependant de
- 30 nombreux problèmes subsistent comme la toxicité des produits de dégradation, la vitesse de cette dernière ou alors la complexité des systèmes développés à base de mélanges de polymères (Majeed et al., Rev. Chem. Eng. 2015, 31(1), 69-95). Des engrais mettant en œuvre des nanoparticules de nutriments ont également été envisagés (Gomes, D. G. et al., Advances in Nano-Fertilizers and Nano-Pesticides in Agriculture, Woodhead Publishing, 2021,
- 35 chap. 5, Pages 111-143).

A titre de produits actifs vis-à-vis des plantes, on peut aussi citer en particulier les agents de stimulation des plantes pour une application agricole, en particulier des Hévées, comme *Hevea brasiliensis*.

- 5 Le latex des Hévées, comme *Hévéa brasiliensis*, est produit par l'écorce de l'arbre, en particulier les vaisseaux laticifères. L'incision de l'écorce selon un procédé appelé une saignée, permet de faire suinter le latex, ce qui permet de le récolter et de l'utiliser comme matière première pour la production de caoutchouc naturel. Ce dernier est ensuite transformé pour être employé dans des formulations d'articles caoutchoutiques, en
- 10 particulier des pneumatiques. La quantité de latex récoltée dépend de la fréquence des saignées, du débit de production de latex par l'arbre et la vitesse de régénération du latex de l'arbre. La bonne santé de l'arbre, dont découle la qualité de l'écorce et donc la qualité et la quantité de latex produit est donc capitale.
- 15 Par conséquent, une préoccupation importante est de viser une exploitation durable des Hévées afin d'assurer la pérennité des champs en limitant le stress sur les arbres lié aux saignées, tout en garantissant une préservation de la biodiversité et des populations locales qui vivent de cette culture. La diminution de la fréquence des saignées est une pratique maintenant largement adoptée, qui entraîne néanmoins une chute de rendement en latex.
- 20 Pour compenser cette chute de rendement, des stimulants chimiques sont appliqués. Le plus connu et répandu est un générateur d'éthylène, l'acide 2-chloroethyl phosphonique, connu sous le nom Ethephon (acide 2-chloroéthylphosphonique), que l'on peut par exemple trouver sous le nom d'Ethrel® (Bayer), formulé en solution aqueuse.

25 ETAT DE LA TECHNIQUE

- Les documents GB1281524 (1972), GB1320870 (1973), US4144046 (1974), GB1498948 (1978) ou encore BR7506379 (1975), décrivent des formulations liquides aqueuses contenant de l'éthéphon et optionnellement des additifs (huile de palme, éthanol, propylène glycol, anhydride acétique, alcools gras...) jouant le rôle de stabilisants. Ces solutions, appliquées
- 30 généralement à la brosse sur l'écorce des troncs des hévéas, en particulier dans la zone de saignée (en-dessous ou au-dessus) permettent des gains significatifs en rendement en latex de 22 % (document GB1281524 (1972)) à 64 % (document GB1498948 (1978)) sur une période de 12 mois comparativement aux contrôles.
- GB1320870 (1973) décrit plus précisément une composition contenant environ 12 %
- 35 d'éthéphon, 0,08 % d'épaississant, 1,6 % d'éthanol, 75 % d'eau et de l'huile de palme (10 %), tandis que BR7506379 (1975) décrit une formule composée à 10 % d'éthéphon et 90 % d'un

mélange d'huile d'amande, de graisse, de propylène glycol et d'anhydride acétique. La majorité des formulations existantes appliquées sur les arbres consistent à diluer les solutions commerciales concentrées en éthéphon dans l'eau à des teneurs de l'ordre du %.

- 5 Il est également connu que pour obtenir des rendements optimums en latex, la fréquence de stimulation et la concentration en stimulant doit être modulée en fonction de la période de l'année, de variété et de l'âge de l'arbre et du procédé de saignées.

10 Les solutions d'éthéphon à appliquer sur les troncs des Hévées souffrent de plusieurs inconvénients, à la fois sur la mise en œuvre et l'effet sur les arbres.

Il est nécessaire de diluer dans l'eau des solutions concentrées en éthéphon commerciales avant une application à la brosse sur l'arbre. Cette dilution est à réaliser sur place juste avant l'application afin de limiter une dégradation prématurée du stimulant en milieu dilué, ce qui expose les opérateurs à la toxicité et à la corrosivité du produit. Le contrôle de la quantité de produit appliqué sur l'écorce est également difficile avec une technique par application à la brosse ou au spray, ce qui entraîne aussi des pertes de produit dans l'environnement. Enfin, les solutions existantes ne permettent pas un relargage contrôlé du principe actif dans le temps dans l'arbre, mais selon un procédé par stimulation aigue sur une période de temps courte. En conséquence, la période de stimulation annuelle effective des arbres est faible, ce qui nécessite une fréquence d'application de stimulant très régulière dans l'année (évaluée à environ une vingtaine de fois dans l'année). De plus, le climat dans les régions tropicales et intertropicales très humide et pluvieux lixivie régulièrement les troncs, occasionnant des pertes de solution de stimulant dans l'environnement, entraînant d'une part un effet de stimulation réduit mais aussi d'autre part une contamination de l'environnement proche. Les impacts à long terme des produits chimiques constituant les solutions d'éthéphon toxiques et corrosives sur la nature environnante, l'écosystème local, les utilisateurs et les riverains ne sont pas à négliger.

30 EXPOSE DE L'INVENTION

Le demandeur a mis au point une formulation comprenant d'une part un polymère biosourcé, biodégradable, biocompatible, montrant une certaine activité anti-microbienne et d'autre part de stimulant, en particulier d'éthéphon. Le matériau utilisé est le poly(glycérol sébacate) ou PGS. Le matériau PGS est inoffensif pour l'arbre et l'environnement. Cette formulation contient une concentration précise en éthéphon et permet d'appliquer d'une manière ciblée une quantité définie de stimulant sur l'arbre, en limitant les pertes dans

l'environnement dues aux techniques d'application et aux conditions climatiques. Cette formulation permet aussi un relargage contrôlé du stimulant dans le temps, garantissant une stimulation continue et régulière dans l'année, ce qui limite non seulement les fréquences de saignées, mais aussi les fréquences de stimulation d'une manière significative. Enfin, le relargage contrôlé permet une stimulation des hévéas continue dans l'année, ce qui permet un gain significatif en productivité des parcelles par rapport aux parcelles stimulées avec les solutions aqueuses existantes.

DESCRIPTION DES FIGURES

- 10 Figure 1 : Photographies prises pendant l'essai de l'exemple 1 (a. Composition après 5 jours, b. Composition après 90 jours)

Figure 2 : Photographies prises pendant l'essai de l'exemple 1 (a. Arbuste non traité, b. Arbuste traité avec 2 g de la composition)

- 15 Figure 3 : Chromatogrammes SEC sur des échantillons de formulations prélevés durant l'essai
Gly = glycérol libre, AS = Acide Sébacique. Les dimères et trimères sont des oligomères d'acide sébacique et de glycérol, formés de respectivement d'un enchaînement de 2 unités et 3 unités monomériques.

DEFINITIONS

- 20 On entend par « biocompatible » : qui est toléré par l'organisme, ici en particulier qui est toléré par les plantes.

On entend par « biodégradable » : susceptible d'être décomposé par des organismes vivants.

- 25 Au sens de la présente invention, on entend par « copolyester biodégradable » un copolyester biodégradable dans les conditions de culture, en particulier de température et d'humidité, des plantes dont le traitement s'inscrit dans le domaine de la présente invention. De préférence et dans ces conditions, on entend par « copolyester biodégradable » un copolyester biodégradable à plus de 80 % en un an.

- 30 De préférence, au sens de la présente invention, on entend par « copolyester biodégradable » un copolyester biodégradable selon la norme EN13432.

- 35 Un produit phytosanitaire, produit de protection des plantes ou produit phytopharmaceutique, est une substance ou un mélange de substances de nature chimique ou biologique (d'origine naturelle ou de synthèse) utilisé en agriculture, horticulture ou

sylviculture pour protéger les plantes cultivées contre les bioagresseurs (ravageurs animaux, agents phytopathogènes, plantes parasites, plantes adventices) ou pour optimiser les cultures en favorisant la croissance des plantes cultivées et en traitant leur environnement (notamment les sols).

5

On entend par « biostimulant » une substance qui stimule les processus de nutrition des végétaux indépendamment des nutriments qu'elle contient dans le but d'améliorer une ou plusieurs des caractéristiques suivantes des végétaux ou de leur rhizosphère : l'efficacité d'utilisation des nutriments, la tolérance au stress abiotique, les caractéristiques qualitatives, la disponibilité des éléments nutritifs confinés dans le sol ou la rhizosphère (conformément au Règlement UE 2019/1009).

10

Les biostimulants peuvent être certaines préparations naturelles peu préoccupantes (PNPP). Les PNPP sont :

- 15 - Soit des substances naturelles à usage biostimulant (SNUB).
- Soit des substances de base.

Les substances de base sont définies par l'article 23 du Règlement (CE) 1107/2009. Ce sont des substances à intérêt phytosanitaire mais dont l'utilisation principale est autre que la protection des plantes (par exemple les denrées alimentaires).

20

RESUME DE L'INVENTION

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention concerne une formulation à libération contrôlée comprenant un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol, et un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant.

25

Co-polyesters

La formulation selon l'invention comprend un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenue par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol.

30

Par le terme « polyol », il faut comprendre au sens de la présente invention une molécule organique comprenant au moins deux fonctions alcools.

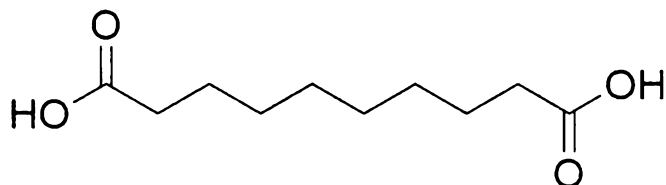
Les copolyesters selon l'invention sont des polyesters composés d'au moins deux motifs diacide et polyol différents.

35

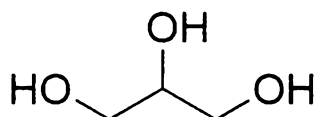
Selon un mode de réalisation préféré, le diacide est choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques, de préférence les (C₃-C₂₀)alkyldiacides, plus préférentiellement les (C₈-C₁₅)alkyldiacides.

- 5 Les diacides sont préférentiellement choisis parmi les diacides ayant deux fonctions acides carboxyliques terminales.

De préférence, le diacide est l'acide sébacique.

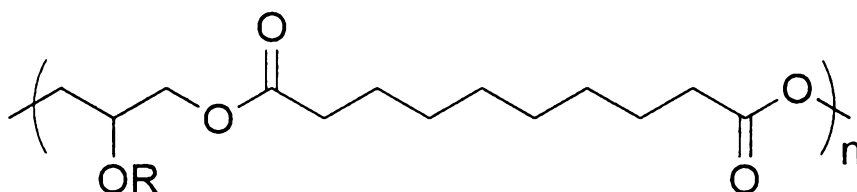


- 10 Selon un mode de réalisation préféré, le polyol est choisi parmi les diols et les triols, de préférence parmi les triols, préférentiellement le polyol est le glycérol.



Le copolyester biocompatible et biodégradable est avantageusement le poly(glycérol sébacate) (PGS) et ses dérivés, plus préférentiellement le poly(glycérol sébacate) de formule générale ci-dessous.

15



Le ratio monomère polyol:monomère diacide est avantageusement compris entre 0,3:1 et 1:0,3.

- 20 Le poly(glycérol sébacate) peut être obtenu à l'aide d'une synthèse en deux étapes : une première étape d'estérification et une seconde étape de polycondensation, et éventuellement une 3^{ème} étape de réticulation. La première étape consiste en une réaction d'estérification entre une fonction acide de l'acide sébacique et une fonction alcool du glycérol. Les fonctions alcools terminales réagissent préférentiellement. La seconde étape
- 25 consiste à faire croître les chaînes pour obtenir une résine de PGS.

Ensuite, différentes stratégies peuvent être utilisées pour régler les propriétés du polymère, comme une réticulation thermique longue par estérification des fonctions alcool secondaires

pendantes (souvent à haute température et basse pression), ou une réticulation *via* une post-fonctionnalisation (comme par exemple une fonctionnalisation de la matrice polymérique, comme par exemple des fonctions acrylates ou méthacrylates, puis réticulation radicalaire ou réticulation avec des isocyanates, comme par exemple le diisocyanate d'hexaméthylènediamine). Il est également possible de réaliser une copolymérisation du PGS avec des blocs d'autres polymères linéaires, par exemple avec l'acide polylactique (PLA), le poly(lactique-co-glycolique) (PLGA), la polycaprolactone (PCL) ou le poly(succinate de butyle) (PBS).

- 10 Au sens de la présente invention, l'ensemble de ces composés est regroupé sous l'appellation le poly(glycérol sébacate) et ses dérivés.

De préférence, le copolyester biocompatible et biodégradable est biosourcé. Dans ce cas, il peut être obtenu à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

- 15 La formulation selon l'invention comprend avantageusement 1 % à 99 % en poids, de préférence 2 % à 98 % en poids, de préférence encore 3 % à 96 %, de manière particulièrement préférée 5 % à 95 % en poids, d'un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol.

- 20 Dans un mode de réalisation de l'invention, le copolyester biocompatible et biodégradable est sous forme élastomérique, *i.e.* qui présente des propriétés élastiques après réticulation.

- 25 Dans un mode de réalisation de l'invention, la formulation comprend avantageusement des monomères résiduels qui n'ont pas été intégrés dans les chaînes du copolyester biocompatible et biodégradable (diacide et/ou polyol), à des teneurs < 90 % en poids, de préférence encore < 80 % en poids, de manière préférée < 70 % en poids.

Produits phytosanitaires

- 30 De préférence, la formulation selon l'invention comprend un principe actif phytosanitaire et/ ou un biostimulant choisi dans le groupe constitué des stimulants, des fertilisants, des pesticides, des fongicides, des nutriments, des bactéricides, des insecticides, des régulateurs de croissance.
- 35 De préférence, la formulation selon l'invention comprend un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant qui est un précurseur de l'éthylène, préférentiellement l'éthéphon.

Avantageusement, la formulation selon l'invention concerne une formulation dans laquelle le copolyester biocompatible et biodégradable est le poly(glycérol sebacate) (PGS) et le principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant est l'éthéphon.

- 5 La formulation selon l'invention comprend avantageusement de 1 % à 99 % en poids, de préférence de 2 % à 98 % en poids, de manière particulièrement préférée 5 % à 95 % en poids, d'un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant.

La formulation selon l'invention comprend avantageusement 5 % à 95 % en poids d'éthéphon.

- 10 La formulation selon l'invention comprend avantageusement de 0,1 % à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée 1 % à 90 % en poids d'eau.

15 Additifs

La formulation selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs additifs choisi(s) dans le groupe constitué des stabilisants, des agents compatibilisants, des agents de mise en forme, des régulateurs de libération du principe actif, des antioxydants.

20 Forme

La formulation selon l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de patch, de granulés ou de solution à propulser, de préférence sous forme de pâte.

- 25 Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme d'une pâte, la formulation selon l'invention comprend avantageusement 20 % à 80 % en poids, de préférence 30 % à 70 % en poids, de préférence encore 40 % à 70 % en poids d'un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol.

- 30 Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme d'une solution à propulser, la formulation selon l'invention comprend avantageusement 1 % à 50 % en poids, de préférence 2 % à 40 % en poids, de préférence encore 3 % à 30 % en poids d'un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol.

35

Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme de granulés, la formulation selon l'invention comprend avantageusement 50 % à 99 % en poids, de préférence 60 % à 98 % en poids, de préférence encore 70 % à 97 % d'un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol.

Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme d'une pâte, elle comprend avantageusement de 1 % à 50 % en poids, de préférence de 2 % à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée 3 % à 30 % en poids d'eau.

Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme d'une solution à propulser, elle comprend avantageusement de 50 % à 99 % en poids, de préférence de 60 % à 98 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 % à 97 % en poids d'eau.

Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme de granulés, elle comprend avantageusement de 0,1 % à 30 % en poids, de préférence de 0,2 % à 20 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,3 % à 10 % en poids d'eau.

Procédé de préparation

Divers procédés de formulation du copolyester avec le principe actif phytosanitaire et/ou le biostimulant stimulant peuvent être employés. On peut citer, sans limitation, un mélange de copolyester fondu avec le principe actif phytosanitaire et/ou le biostimulant en solution, par exemple en solution aqueuse.

Ce mélange peut être réalisé en réacteur classique agité à des températures relativement douces pour limiter les risques de dégradation du principe actif phytosanitaire et/ou du biostimulant, de préférence <120°C, de préférence <110°C, de préférence <100°C, en utilisant des mobiles classiques ou des mobiles de type ultraturax cisailant en limitant le temps de contact. Le procédé de mélangeage peut être batch, semi-batch ou continu.

Procédé d'application

Selon un mode de réalisation, la formulation selon l'invention est destinée à être appliquée sur le tronc des arbustes et des arbres, en particulier lorsqu'elle se présente sous forme de pâte, de patch ou de solution à propulser.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de traitement des plantes comprenant l'application sur au moins une partie des plantes, de préférence une ou plusieurs partie(s) aérienne(s), ou sur le sol d'une formulation selon l'invention.

- 5 Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme d'une pâte, d'un patch ou d'une solution à propulser, elle est préférentiellement appliquée sur au moins une partie des plantes, de préférence une ou plusieurs partie(s) aérienne(s).

10 Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement des plantes selon l'invention concerne des arbres ou des arbustes et la formulation est appliquée sur le tronc.

Les arbres ou les arbustes sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué des hévéas, de la vigne, des oliviers, des arbres fruitiers et des plantes ornementales, de préférence des hévéas.

- 15 Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme d'une pâte, elle est préférentiellement collante et peut être étalée à la spatule ou avec un dispositif d'application de type pistolet à mastic, permettant une application d'une masse contrôlée sur la plante.

20 Un dispositif composé d'une couche « dure » au contact d'une couche « collante » de type patch prédécoupé selon des dimensions adéquates peut également être envisagé. Il peut être fixé sur une ou plusieurs partie(s) aérienne(s) de plante, par exemple sur le tronc ou par exemple sur les feuilles ou les fruits.

- 25 Lorsque la formulation selon la présente invention se présente sous la forme de granulés, elle sera appliquée sur le sol.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

30

Exemples

Méthode d'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

- 35 Les échantillons de PGS ont été solubilisés à une concentration d'environ 1,5 g.L⁻¹ dans du THF, puis agités pendant 2 heures avant d'être injectés.

Les conditions analytiques utilisées sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Eluant	THF
Volume d'injection	100 μ L
Concentration	~ 1.5 g/L
Température	35 °C
Détecteur	RI Waters
Débit de la phase mobile	1 mL/min
Colonnes	2 Mixed D + 2 Mixed E
Etalonnage	Polystyrène (PS)

Le domaine de masse analysable se situe entre 162 g/mol et 7 500 000 g/mol. La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) est exprimée en g/mol en équivalent PS, de même la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) est exprimée en g/mol en équivalent PS. La dispersité $\bar{D}$ est définie par la relation M_w/M_n .

Méthode de mesure de l'éthéphon libre dans la composition

- 10 L'éthéphon libre est analysé par RMN ^{13}C . Un spectromètre Bruker AVANCE III 500MHz muni d'une sonde cryogénique BBFO 5 mm z-gradient permet l'acquisition des échantillons solvatés dans l'acétone- d_6 avec calibration à 29,9 ppm. Les signaux de l'éthéphon libre sont mesurés à 38,2 ppm (ClCH_2 , s), et à 31,7 ppm (CH_2P , d, $^1J = 133$ Hz).
- 15 Tous les monomères (glycérol (99,5 %) et acide sébacique (99 %)) et le stimulant (éthéphon) sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans purification supplémentaire. La solution d'éthéphon utilisée est une solution commerciale aqueuse concentrée (Ethrel®) autour de 480 g/L en éthéphon, soit environ 42 %massique d'éthéphon.
- 20 EXEMPLE 1 : test de vieillissement de la formulation selon l'invention sans principe actif sur hévéas (*Hevea brasiliensis*)

Synthèse du PGS :

- 25 Un échantillon de PGS a été préparé en mélangeant 3 équivalents molaires de glycérol (230 g) avec 1 équivalent molaire d'acide sébacique (169 g) et de l'eau (72 g) dans un réacteur de 500 mL surmonté d'une colonne de distillation et un condenseur relié à une recette de distillats. Le mélange est porté à 130°C pendant 24 h à pression atmosphérique sous atmosphère inerte (N_2), l'eau est récupérée dans la recette de distillats. Le milieu est

finalement porté sous vide (5 mbar) à la même température pendant une heure. Le PGS obtenu présente les caractéristiques suivantes : $M_n = 860 \text{ g/mol}$, $M_w = 1020 \text{ g/mol}$, $D = 1.2$.

Formulation et mise en œuvre d'une composition sans principe actif sur tronc d'Hévéa :

- 5 Le PGS obtenu est soit utilisé tel quel, soit mélangé avec de l'eau dans un réacteur agité à 30°C , pendant 15 min. Des préparations avec des teneurs en eau de 0,1 % et 5 % ont ainsi été obtenues. La composition se présente sous forme d'une pâte à température ambiante. Environ 2 g de la composition ont finalement été déposés sur le tronc d'un Hévéa à l'aide d'une spatule en milieu représentatif (température, hygrométrie, arrosage).

10

Essai de vieillissement de la composition :

- Le suivi d'une composition sans eau additionnelle a été réalisé sur 3 mois avec prises de photographies, des prélèvements et des analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour vérifier l'évolution du matériau en conditions réelles et son caractère
- 15 biodégradable.

Comme visible sur les photographies de la Figure 1, on note une évolution significative de l'aspect du patch entre 90 jours et 5 jours d'essai, avec la disparition d'une quantité significative de matière.

20

- Comme visible sur la superposition des chromatogrammes SEC (Figure 3) de 3 prélèvements réalisés à $t = 0$ jour (état initial), 14 jours et 107 jours, on note une diminution significative du taux de glycérol libre, l'apparition d'acide sébacique et la diminution des signaux des oligomères dimères et trimères, confirmant une hydrolyse (et une lixiviation) du
- 25 copolyester. En conclusion, on constate une tenue de la couche après 3 mois associé à un phénomène de biodégradation.

EXEMPLE 2 : essai de stimulation de calamondins (*Citrus microcarpa*) avec une formulation selon l'invention comprenant de l'éthéphon

30

Synthèse du PGS :

- Un échantillon de PGS a été préparé en mélangeant 3 équivalents molaires de glycérol (230 g) avec 1 équivalent molaire d'acide sébacique (169 g) et de l'eau (72 g) dans un réacteur de 500 mL surmonté d'une colonne de distillation et un condenseur relié à une recette de
- 35 distillats. Le mélange est porté à 130°C pendant 24 h à pression atmosphérique sous atmosphère inerte (N_2), l'eau est récupérée dans la recette de distillats. Le milieu est

finalement porté sous vide (5 mbar) à la même température pendant une heure. Le PGS obtenu présente les caractéristiques suivantes : $M_n = 860$ g/mol, $M_w = 1020$ g/mol, $\bar{D} = 1,2$.

Formulation de la composition :

- 5 Le PGS obtenu (9,1 g) est engagé dans un réacteur porté à 30 °C, pendant 15 min sous agitation. Une solution aqueuse d'éthéphon concentré à 480 g/L, soit 42 %massique d'éthéphon, est additionnée au goutte à goutte dans le milieu (1,9 mL, soit 0,9 g d'éthéphon). La composition est agitée durant 5 minutes supplémentaires afin d'obtenir une
- 10 pâte homogène, contenant 8 %massique d'éthéphon, 11 %massique d'eau et 81 %massique de PGS.

Application de la composition sur la plante :

- La composition est finalement appliquée avec des quantités différentes sur les troncs des calamondins portants des fruits verts avec une spatule (2 g, soit 160 mg d'éthéphon environ
- 15 et 5 g, soit 400 mg d'éthéphon environ).

Deux témoins ont été réalisés :

Témoin 1 = arbuste sans traitement, Témoin 2 = composition ci-dessus déposée sur une surface inerte (plaque en aluminium).

20

Objectifs :

- Noter une stimulation de la maturation des fruits
- Prélever des échantillons au cours du temps pour mesurer le taux d'éthéphon dans la pâte
- 25 - Suivi de l'activité de stimulation des plantes

Résultats :

Comme visible sur la figure 2, au bout de 15 jours :

- Arbuste non traité (témoin 1) : pas d'évolution significative
- 30 - Arbuste traité avec 2 g : tous les fruits sont orange (mûrs)

La teneur en éthéphon diminue significativement au bout de 15 jours dans la pâte appliquée sur les arbustes (diminution de la concentration de plus de 80 %), beaucoup moins dans le Témoin 2 (composition déposée sur surface inerte, avec une diminution de la concentration en éthéphon inférieure à 50 %).

35

REVENDICATIONS

1. Formulation à libération contrôlée comprenant un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol,
5 et un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant.

2. Formulation selon la revendication précédente dans laquelle le diacide est choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques, de préférence les (C₃-C₂₀)alkyldiacides, plus préférentiellement les (C₈-C₁₅)alkyldiacides.

3. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le copolyester biocompatible et biodégradable est le poly(glycérol sebacate) (PGS).

4. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes destinée à
15 être appliquée sur le tronc des arbustes et des arbres.

5. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le principe actif phytosanitaire et/ou biostimulant est choisi dans le groupe constitué des stimulants, des fertilisants, des pesticides, des fongicides et des nutriments.

6. Formulation selon la revendication 5, dans laquelle le principe actif phytosanitaire et/ou biostimulant est de l'éthéphon.

7. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
25 laquelle le copolyester biocompatible et biodégradable est le poly(glycérol sebacate) (PGS) et le principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant est de l'éthéphon.

8. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs additifs choisi(s) dans le groupe constitué des stabilisants, agents
30 compatibilisants, agents de mise en forme, régulateurs de libération du principe actif, des antioxydants.

9. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes sous forme de pâte, de patch, de granulés ou de solution à propulser.

5 10. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant 1 % à 99 % en poids d'un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol.

10 11. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de 1 % à 99 % en poids, de préférence de 2 % à 98 % en poids, d'un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant.

12. Formulation selon la revendication 11 comprenant 5 % à 95 % en poids d'éthéphon.

15 13. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de 0,1 % à 99 % en poids d'eau, de préférence de 0,5 % à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée 1 % à 90 % en poids d'eau.

20 14. Procédé de traitement des plantes comprenant l'application sur au moins une partie des plantes ou sur le sol d'une formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes.

25 15. Procédé de traitement des plantes selon la revendication 14 caractérisé en ce que les plantes sont des arbres ou des arbustes et la formulation est appliquée sur le tronc, de préférence les arbres ou les arbustes étant choisis dans le groupe constitué des hévées, de la vigne, des oliviers, des arbres fruitiers et des plantes ornementales, de préférence des hévées.

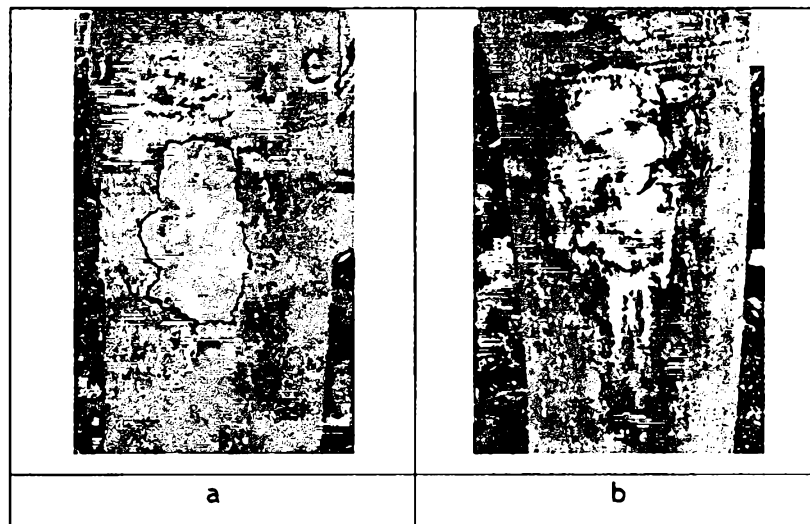


Figure 1



Figure 2

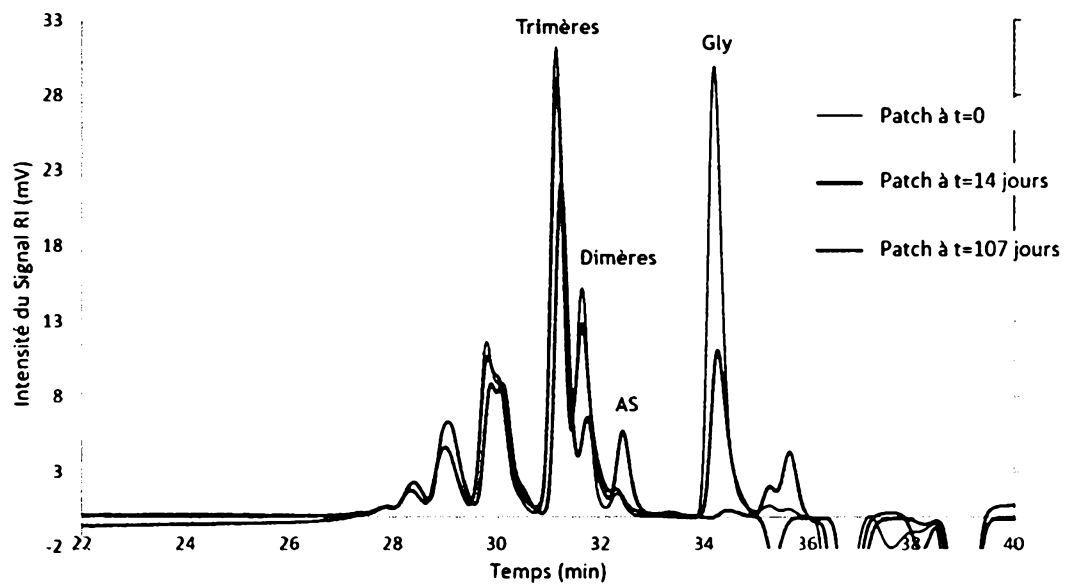


Figure 3

ABREGE

La présente invention concerne une formulation à libération contrôlée comprenant un copolyester biocompatible et biodégradable susceptible d'être obtenu par la polycondensation d'un diacide et d'un polyol, et un principe actif phytosanitaire et/ou un biostimulant et un procédé de traitement des plantes comprenant l'application sur au moins une partie des plantes ou sur le sol d'une formulation selon l'invention.