

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 114 100**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **20 09431**

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 D 201/02** (2019.12), C 09 D 133/06, 7/60, 7/65,
A 01 N 25/10, 63/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.09.20.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.03.22 Bulletin 22/11.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : MELCHIOR MATERIAL AND LIFE
SCIENCE FRANCE Société par actions simplifiée
(SAS) — FR.

⑦② Inventeur(s) : ESCUDIE Yannick, DURAND Patrick
et GUERRET Olivier.

⑦③ Titulaire(s) : MELCHIOR MATERIAL AND LIFE
SCIENCE FRANCE Société par actions simplifiée
(SAS).

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤④ COMPOSITION FLUIDE POUR REVETEMENT DE SURFACE POUR ABSORPTION ET DIFFUSION DE
COMPOSES VOLATILS.

⑤⑦ L'invention concerne une composition liquide, de type
peinture ou encre, qui est appliquée sur tout support et
forme un revêtement de surface solide et qui peut être char-
gé par un composé sémiochimique puis qui peut diffuser
progressivement ledit composé sur de longues périodes

FR 3 114 100 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION FLUIDE POUR REVÊTEMENT DE SURFACE POUR ABSORPTION ET DIFFUSION DE COMPOSES VOLATILS

- [0001] Les substances sémiochimiques (phéromones, kairomones, allomones et synomones), sont des substances volatiles de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines que ce soit, par exemple, pour contrôler le comportement des animaux ou pour réguler les populations d'insectes ravageurs.
- [0002] Par ailleurs, ces substances sémiochimiques sont des molécules sensibles chimiquement et plus particulièrement sensibles à l'oxydation (notamment en présence d'UV ou de radicaux libres) ou aux températures car présentant des liaisons chimiques insaturées (double ou triple liaisons), des groupes alcool ou des cycles éther tendus. Or la formation d'impuretés par des processus d'oxydation peut avoir des effets catastrophiques sur l'efficacité des sémiochimiques (un attractant peut par exemple devenir un répulsif ou bien la phéromone d'un insecte en particulier peut se transformer en la phéromone d'un autre insecte).
- [0003] Un des problèmes majeurs qui se pose pour pouvoir utiliser de manière optimale ces substances sémiochimiques est la possibilité de les stocker et de les relarguer à l'aide de matériaux permettant non seulement la préservation de la pureté des sémiochimiques pendant la fabrication du dispositif et pendant le temps d'utilisation, mais aussi un relargage contrôlé à des taux suffisants sur de longues périodes. Un autre problème est de pouvoir charger plusieurs fois les matériaux afin d'éviter de devoir fabriquer et utiliser un nouvel article à chaque nouvelle utilisation souhaitée.
- [0004] Il existe des compositions liquides ou fluides, de type peintures, comprenant un composé actif tel qu'un insecticide par exemple, destinées à être appliquées sur des supports, tel que des murs par exemple, afin de permettre la diffusion dudit composé dans l'air ambiant. Cependant, une fois la diffusion terminée par épuisement du composé contenu dans le revêtement, il n'est plus possible de reproduire la diffusion sauf à répéter l'application d'une nouvelle couche de composition, c'est à dire à remettre une couche de peinture contenant le composé actif à diffuser.
- [0005] Cela est lourd et revient cher car implique des applications répétitives de la composition de type peinture et une superposition de couches sur le support, ce qui n'est pas souhaitable sur le long terme.
- [0006] L'utilisation de matrices polymériques pour le relargage de substances actives, notamment des substances sémiochimiques est connue depuis longtemps puisque déjà évoquée par exemple dans la revue de Campion (D.G. Campion, Pestic. Sci. 1978, 9,

434-440). Il est notamment fait référence dans cette publication à l'utilisation de matrices caoutchouteuses (ou élastomériques). Cependant, il y est aussi souligné que de telles matrices ne permettent pas un relargage continu dans le temps et présentent une grande sensibilité aux conditions atmosphériques.

- [0007] Plus tard, d'autres matrices élastomériques ont été proposées : par exemple, en 1987, dans le brevet US4703070. Mais, ces matrices élastomériques nécessitent d'incorporer la substance active avant que la matrice élastomérique ne soit totalement réticulée. Or, à cause de leurs structures chimiques spécifiques (liaison insaturées, présence de fonctions alcool...) peu de substances sémiologiques peuvent supporter sans détérioration soit les hautes températures nécessaires à la fin de la réticulation, soit les composants réactifs du pré-polymère. Or l'activité des substances sémiologiques est fortement influencée par une détérioration même légère de la molécule (comme un changement d'isomérisation par exemple).
- [0008] Une autre matrice thermoplastique pour le relargage de sémiologiques a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 1996 (US005504142). Dans ce cas, la matrice est un copolymère de type PEBAX®. Le Pebax® est un élastomère thermoplastique ou un polyamide flexible sans plastifiant composé d'une chaîne linéaire régulière de segments polyamides rigides et de segments polyéther flexibles. Cependant ce type de matrice peut nécessiter l'utilisation d'un solvant servant de vecteur à la substance active pour pénétrer dans la matrice copolymère. Ces solvants nécessaires à la mise en œuvre du procédé décrit dans cette invention sont potentiellement nocifs pour l'environnement ou peuvent avoir une interaction négative avec les animaux. La présence de tels solvants (dérivés de l'acide undécylénique aux propriétés biocides bien connues de l'homme du métier) est donc rédhibitoire pour une utilisation d'une telle matrice pour stocker et relarguer des substances sémiologiques.
- [0009] Une autre grande famille de matrices copolymères a ensuite été proposée à base de polyéthylène glycol (PEG). En 2005 par exemple, Brown et al (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11238-11239), proposaient d'utiliser un copolymère à base de polyéthylène glycol (PEG) et d'un fluoropolymère hydrophobe hyperbranché pour stocker et relarguer un alcool terpénique insaturé (le géraniol). Bien que montrant de grandes capacités à stocker cette molécule, un tel copolymère conduisait à des temps de relargage de la substance active très réduits ce qui est incompatible avec les relargages sur des longues durées nécessaires dans l'utilisation des sémiologiques dans l'agriculture. En 2010, Shakil et al (p228 de la revue de M. Kah dans Environment International 63 (2014) 224-235) proposaient des formulations aqueuses à base de copolymères amphiphiles contenant des blocs PEG pour relarguer des insecticides. Cependant ces formulations aqueuses présentent l'inconvénient de ne pas être solides et de la présence d'eau peut induire des modifications chimiques des sémiologiques.

- [0010] Les matrices copolymères d'éthylène et de vinyl acétate ont aussi été testées pour délivrer des composés bioactifs tels que des attractants alimentaires, des pesticides, comme décrit dans le brevet US5135744.
- [0011] Cependant, le mélange du copolymère et du composé bioactif et la mise en forme finale (extrusion) doivent se faire à des températures élevées (entre 80 et 110°C) ce qui n'est pas réalisable avec la plupart des substances sémiachimiques qui soit ne supportent pas ces conditions de transformation soit s'évaporent rapidement à la sortie de l'extrudeuse ce qui rend la charge de substance sémiachimique dans le plastique difficilement contrôlable.
- [0012] D'autres copolymères ont aussi été proposés par exemple dans WO2012/095444, qui revendique la formation de microcapsules composées de plusieurs polymères dont des C1-C24-alkyl ester d'acide acrylique. Ce type de matrice ne peut être utilisé que pour des substances sémiachimiques ne présentant pas de sensibilité aux peroxydes qui sont nécessaires à la polymérisation de la matrice, c'est-à-dire pour un nombre restreint de substances sémiachimiques. De même, le brevet WO2013156249A1 décrit une composition comprenant un pesticide et un copolymère statistique qui contient sous forme polymérisée de l'acide acrylique ou méthacrylique (monomère A), un mono poly(C2-6 alkylène alcool)(méth)acrylate terminé par un alkyle C12-C22(monomère B), et un méthacrylate d' alkyle C1-C6 (monomère C). Cependant ce type de copolymère statistique est obtenu une fois encore par polymérisation avec un générateur de radical (dans les exemples de ce brevet du tert.-butylperpivalate) qui comme déjà souligné représente un danger de détérioration des substances sémiachimiques courantes. Par exemple, il est bien connu que la (E,Z)-7,9 dodécadiénylacétate (phéromone sexuelle de l'eudémis, tordeuse de la vigne) se transforme en (E,E)-7,9 dodécadiénylacétate qui n'a aucun effet sur l'insecte.
- [0013] De même le document EP0338732 décrit une matrice pour le relargage et la diffusion de substances actives telles que des parfums et des phéromones dans l'atmosphère. La matrice est perméable aux substances actives et est formée d'un copolymère qui peut être suffisamment ramolli à une température comprise entre 45°C et 160°C pour y incorporer les substances. La matrice est formée d'un copolymère séquencé sensiblement linéaire qui est un produit de réaction d'un polydiorganosiloxane qui forme des segments mous dans ledit produit de réaction et un diisocyanate qui forme des segments durs, lesdits segments mous comprenant de 70 à 99 % en poids, sur la base du poids dudit copolymère. Le problème avec une telle matrice est que sa fabrication implique des températures élevées non compatibles avec certaines phéromones. En outre, une fois la phéromone diffusée, il n'est pas possible de recharger la matrice.
- [0014] Le document WO0150859 décrit aussi une composition insectifuge à libération lente comprenant un insectifuge, un produit chimique oléophile soluble dans l'insectifuge et

une matrice de type polysaccharidique dans laquelle la combinaison de l'insectifuge et du produit chimique oléophile est piégée dans la matrice de telle sorte que le répulsif soit libéré de la matrice, un substrat de tissu contenant la composition et un procédé de préparation de la composition. Le problème avec ce type de composition est que la solidification passe par une étape de séchage à des températures incompatibles avec des composés de type phéromones qui sont très sensibles à la chaleur et qui vont s'évaporer lors de cette étape. De plus, comme indiqué pour d'autres supports, une fois le composé insectifuge complètement diffusé, la composition ne peut pas être rechargée.

[0015] FR3032972 décrit une composition comprenant une phase élastomère polymère sous la forme d'un copolymère séquencé acrylique et un composé actif odorant, des méthodes d'absorption du composé actif odorant et de libération dudit composé actif odorant pendant une période de temps donnée. Ce document décrit aussi des objets ou des articles comprenant une phase élastomère polymère sous la forme d'un copolymère séquencé acrylique et un composé actif odorant. Ce document ne décrit cependant pas des compositions liquides ou fluides mais des compositions obtenues par moulage par injection, extrusion, co-extrusion ou moulage par extrusion/soufflage menant à la préparation de parties ou d'éléments profilés, de blocs, de tubes, de feuilles ou encore de films.

[0016] La présente invention propose donc un nouveau type de composition liquide, de type peinture ou encre, qui est appliquée sur tout support et forme un revêtement de surface solide – ou à tout le moins cohésif - et qui peut être chargé par un composé sémi-chimique puis qui peut diffuser progressivement ledit composé sur de longues périodes. En outre, une fois la diffusion dudit composé terminée, le revêtement peut être rechargé avec la substance sémi-chimique par simple mise en contact de ladite substance avec le revêtement. Cela permet d'atteindre l'objectif d'adsorption, de protection, de relargage contrôlé, et ce de manière répétée, de ladite substance sémi-chimique sur de longues durées.

[0017] Ainsi la présente invention vise, en premier lieu, une méthode de diffusion d'une substance sémi-chimique comprenant les étapes suivantes :

- [0018] – a. fourniture d'une composition solide comprenant une résine polymérique, une charge optionnelle et un pigment optionnel,
- b. Mise en contact d'une composition comprenant une substance sémi-chimique avec la composition solide,
- c. Imprégnation de la composition solide par la composition comprenant la substance sémi-chimique,
- d. Diffusion de ladite substance sémi-chimique depuis la composition solide,
- e. optionnellement, répétition des étapes b à d.

- [0019] Selon un mode de réalisation, la méthode selon l'invention est caractérisée en ce que la composition solide comprenant une résine polymérique comprend en outre au moins un copolymère à blocs acryliques, ledit copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle ; le dit copolymère étant dispersé et immobilisé dans la résine polymérique.
- [0020] Typiquement l'alkyle est un alkyle en C1-C10, en particulier C1-C8, linéaire ou branché.
- [0021] Selon un mode de réalisation particulier, la méthode selon l'invention est caractérisée en ce que l'étape a) est précédée des étapes $\alpha 1$) à $\alpha 3$) ; l'étape $\alpha 1$) comprenant la fourniture d'une composition liquide comprenant au moins une résine polymérique, au moins un solvant, optionnellement au moins un pigment, optionnellement au moins une charge et optionnellement au moins un copolymère à blocs acryliques, ledit copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle ; l'étape $\alpha 2$) comprenant l'application de la composition liquide sur un support et l'étape $\alpha 3$) comprenant l'évaporation du solvant. Typiquement l'alkyle est un alkyle en C1-C10, en particulier C1-C8, linéaire ou branché.
- [0022] Par l'expression « composition solide », on entend ici, par opposition à une « composition liquide », une composition qui ne coule pas sous l'effet de son propre poids et n'est pas déformable par l'effet de son propre poids ; une composition solide peut être ainsi semi-rigide ou souple. A contrario, une « composition liquide » (ou fluide) est une composition pouvant s'écouler sous son propre poids, être versée, transvasée. Une composition liquide (ou fluide) correspond, dans le cadre de la présente invention à une composition de type peinture ou encre, par exemple.
- [0023] Une « charge » est un ingrédient inerte vis-à-vis des composés sémi-chimiques, en général il s'agit d'une substance minérale d'origine naturelle blanche ou légèrement colorée sous forme de particules très fines, particules qui sont pratiquement insolubles dans le milieu de la composition. La charge sert par exemple à épaissir la composition, à améliorer son accroche, donner un aspect esthétique ou encore limiter le retrait un fois le solvant évaporé et la composition solidifiée. La charge peut être choisie dans le groupe constitué par le talc, les carbonates, les argiles, ainsi que leurs mélanges.
- [0024] Par résine polymérique on entend ici des résines usuellement utilisées dans les compositions de type encre de sérigraphie par exemple et peut comprendre les résines cellulosiques, les résines vinyliques ou encore les résines polyuréthanes, mono ou bi-composants. Les résines cellulosiques comprennent typiquement des résines nitrocellulosiques d'éthylcellulose, d'acetobutyrate ou acétopropionate de cellulose et peuvent être associées à d'autres résines de type alkydes, polyesters, polyuréthane ou polyamides. Les résines vinyliques comprennent typiquement des acétates de polyvinyle,

des polychlorures de vinyle, des copolymères d'acétate de vinyle/chlorure de vinyle ou des éthers polyvinyliques.

- [0025] Une couche mince, dans le cadre de la présente invention, s'entend d'une couche dont l'épaisseur est comprise entre de 5 et 500 μm , en particulier de 10 et 400 μm , voire de 20 et 300 μm , voire encore entre 50 et 250 μm . Cette épaisseur pourra varier en fonction de la viscosité et de la composition, de la nature du support ainsi que du nombre d'applications sur ledit support.
- [0026] La méthode selon l'invention est aussi caractérisée en ce que la composition solide est solidaire d'un support, en particulier sous la forme d'une couche mince qui adhère audit support sur lequel elle a été appliquée et a durci.
- [0027] Selon un mode de réalisation particulier, le support est en une matière choisie dans le groupe comprenant verre, textile, papier, carton, plastique, brique, bois, cuir, fibres végétales, métal et céramique.
- [0028] Par l'expression support, on entend ici tout élément matériel qui est revêtu en totalité ou partiellement par la composition solide selon l'invention.
- [0029] Un support peut comprendre ou consister en une surface continue plus ou moins étendue et plus ou moins plane comme une paroi, opaque ou transparente, par exemple un mur, un sol ou une étendue vitrée telle qu'une fenêtre.
- [0030] Un support peut aussi comprendre un article, c'est-à-dire un objet discret ou individualisé, dont la surface sera revêtue, en totalité ou en partie, par la composition solide selon l'invention.
- [0031] L'invention vise ainsi un article comprenant une composition solide selon l'invention.
- [0032] L'article selon l'invention peut être en verre, textile, papier, carton, plastique, brique, bois, cuir, fibres végétales, métal ou céramique.
- [0033] Un article selon l'invention se présente sous la forme d'un piquet, tuteur, clôture, palissade, agrafe, crochet, plaque en carton, plaque en verre, plaque en plastique, plaque métallique, chiffon, bâche, t-shirt par exemple. Selon un mode avantageux de réalisation, lorsque la composition solide comprenant une résine polymérique comprend en outre au moins un copolymère à blocs acryliques, la méthode selon l'invention est caractérisée en ce que le copolymère à blocs acryliques est un copolymère bi-blocs ou un copolymère tri-blocs.
- [0034] Plus particulièrement, le copolymère tri-blocs comprend au plus 2 blocs identiques.
- [0035] De manière avantageuse le polyméthacrylate d'alkyle est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).
- [0036] Avantageusement encore, le polyacrylate d'alkyle est choisi dans le groupe constitué par le polyacrylate de butyle (PABu) et un copolymère d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthyl-héxyl.

- [0037] Plus particulièrement, le copolymère à blocs acryliques est un copolymère tri-blocs du type PMMA-PABu-PMMA.
- [0038] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « polymère à blocs » représente un polymère dont les macromolécules sont constituées de blocs enchaînés linéairement. Les blocs peuvent être assemblés directement ou par l'intermédiaire d'une unité constitutive qui ne fait pas partie intégrante des blocs.
- [0039] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « copolymère à blocs » représente un copolymère à blocs issu de plusieurs espèces de polymères.
- [0040] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « bloc » représente la partie d'une macromolécule comprenant une pluralité d'unités constitutives et qui possède au moins une particularité de constitution ou de configuration qui n'apparaît pas dans les parties adjacentes.
- [0041] L'expression « substance sémiachimique » qualifie une substance chimique émise par une plante ou un animal dans l'environnement et qui a valeur de signal entre les êtres vivants.
- [0042] L'expression « composition comprenant une substance sémiachimique » fait référence à une composition, typiquement une composition liquide qui comprend, ou consiste en, une ou plusieurs substances sémiachimiques, éventuellement solubilisée(s) dans un solvant.
- [0043] Les substances sémiachimiques sont classées en phéromones - qui permettent la communication entre des individus de la même espèce - et allomones, kairomones et synomones qui sont échangées entre des animaux ou des plantes appartenant à des espèces différentes. Les substances sémiachimiques peuvent être perçues par différents organes pour les composés volatils, ou pour les composés non volatils. Les informations portées par les sémiachimiques peuvent permettre la localisation et la reconnaissance d'un partenaire sexuel, par exemple.
- [0044] Les substances sémiachimiques et plus particulièrement les phéromones sont des composés chimiques dont un grand nombre d'exemples (8000) est donné dans la base de données accessible en ligne Pherobase (www.pherobase.com).
- [0045] Selon un mode de réalisation de l'invention la substance sémiachimique est une substance sémiachimique volatile, en particulier une substance sémiachimique volatile à chaîne grasse, et est avantageusement choisie dans le groupe des phéromones, en particulier les phéromones d'insectes.
- [0046] De manière particulièrement préférée, la substance sémiachimique volatile est lipophile et est une phéromone à chaîne grasse.
- [0047] Par l'expression « chaîne grasse », il est entendu au sens de la présente invention, une chaîne aliphatique hydrocarbonnée linéaire ou ramifiée, éventuellement insaturée, comportant 5 à 18, 6 à 16 ou 5 à 16 atomes de carbone, conférant ainsi un caractère

lipophile à la substance sémiachimique.

- [0048] L'expression « volatile » fait référence à l'aptitude de la substance sémiachimique à passer de l'état liquide à l'état gazeux, dans certaines conditions, c'est-à-dire aux environ 20°C et 760 mm de Hg. Un liquide « volatil » étant un liquide dont la pression de vapeur saturante à 20°C est supérieure à 0,01 mm de Hg, préférentiellement elle est comprise entre 0,01 et 20, de manière plus préférentielle entre 0,01 et 10, plus préférentiellement entre 0,01 et 5.
- [0049] Parmi les exemples de phéromones à chaîne grasse, des phéromones connues et utilisables selon la présente invention sont : les alcanols et alkénols volatiles ayant de 5 à 18 carbones, les alcanals et alkénals volatiles ayant de 5 à 18 carbones, les alkanones ayant de 6 à 18 carbones, le 1,7-dioxaspiro-nonane, le 3-ou 4-hydroxy-1,7-dioxaspiro-undecane, l'alcool benzytique, le Z-(9)-tricosène (muscatore), hénecosène, les acides diacetyl ou alcanoniques ayant de 5 to 16 carbones tels que l'acide caprylique, l'acide laurylique, le pinène, le méthyleugenol, l'éthyldodécanoate, le tert-butyl 4-(or 5-)chloro-2-éthylcyclohexane-carboxylate, la mycrénone, la cucurbitacine, le trimédure et le (E,E)-8,10-dodécadien-1-ol (codlémone).
- [0050] De manière avantageuse la substance sémiachimique volatile peut être choisie parmi le ferruginéol, la ferruginéone ou un mélange ferruginéol-ferruginéone.
- [0051] D'autres exemples de phéromones à chaîne grasse connues sont : le Z-5-Décényl acétate, le dodécanyl acétate, le Z-7- dodécényl acétate, le E-7-dodécényl acétate, le Z-8-dodécényl acétate, le E-8-dodécényl acétate, le Z-9- dodécényl acétate, le E-9-dodécényl acétate, le E-10-dodécényl acétate, le 11-dodécényl acétate, le Z-9,11-dodécadiényl acétate, le E-9,11-dodécadiényl acétate, le Z-11-tridécényl acétate, le E-11-tridécényl acétate, le tétradécényl acétate, le E-7-tétradécényl acétate, le Z-8-tétradécényl acétate, le E-8-tétradécényl acétate, le Z-9-tétradécényl acétate, le E-9-tétradécényl acétate, le Z-10-tétradécényl acétate, le E-10-tétradécényl acétate, le Z-11-tétradécényl acétate, le E-11-tétradécényl acétate, le Z-12- pentadécényl acétate, le E-12-pentadécényl acétate, l'hexadécanyl acétate, le Z-7-hexadécényl acétate, le Z-11-hexadécényl acétate, le E-11-hexadécényl acétate, l'octadécanyl acétate, le E,Z-7,9-dodécadiényl acétate, le Z,E-7,9-dodécadiényl acetate, le E,E-7,9-dodécadiényl acétate, le Z,Z-7,9-dodécadiényl acétate, le E,E-8,10-dodécadiényl acetate, le E,Z-9,12-dodécadiényl acétate, le E,Z-4,7- tri-décadiényl acétate, le 4-méthoxy-cinnamaldéhyde, la [béta]-ionone, l'estragol, l'eugenol, l' indole, le 8-méthyl-2-décyl propanoate, le E,E-9,11-tétradécadiényl acétate, le Z,Z-9,12-tétradécadiényl acétate, le Z,Z-7,11-héxadécadiényl acétate, le E,Z-7,11-héxadécadiényl acetate, le Z,E-7,11-héxadécadiényl acétate, le E,E-7,11-héxadécadiényl acétate, le Z,Z-11,13-héxadécadiényl acétate le

Y,Z-11,13-hexadécadiényl acetate, le Z,E-3,13-octadécadiényl acétate, le
 E,Z-3,13-octadécadiényl acétate, le E,E-3,13-octadécadiényl acétate, l'hexanol,
 l'heptanol, l'octanol, le décanol, le Z-6-nonéno, le E-6-nonéno, le 4méthyl 5nonanol,
 la 4 méthyl 5 nonanone, le dodécanol, le 11-dodécéno, le Z-7-dodécéno, le E-
 7-dodécéno, le Z-8-dodécéno, le E-8-dodécéno, le E-9-dodécéno, le Z-9-dodécéno,
 le E-9,11-dodécadiéno, le Z-9,11-dodécadiéno, le Z,E-5,7-dodécadiéno, le
 E,E-5,7-dodécadiéno, le E,E-8,10-dodécadiéno, le E,Z-8,10-dodécadiéno, le
 Z,Z-8,10-dodécadiéno, le Z,E-8,10-dodécadiéno, le E,Z-7,9-dodécadiéno, le
 Z,Z-7,9-dodécadiéno, le E-5-tétradécéno, le Z-8-tétradécéno, le Z-9-tétradécéno, le
 E-9-tétradécéno, le Z-10- tétradécéno, le Z-11-tétradécéno, le E-11-tétradécéno, le
 Z-11-hexadécéno, le Z,E-9, 11-tétradécadiéno, le Z,E-9,12-tétradécadiéno, le
 Z,Z-9,12-tétradécadiéno, le Z,Z-10,12-tétradécadiéno, le Z,Z-7,11-hexadécadiéno,
 Z,E-7,11-hexadecadiéno, (E)-14-méthyl-8-hexadécén-1-ol, le
 (Z)-14-méthyl-8-hexadécén-1-ol, le E,E-10,12-hexadécadiéno, le
 E,Z-10,12-hexadécadiéno, le dodécanol, le Z- 9-dodécéno, le tétradécanol, le Z-
 7-tétradécéno, le Z-9-tétradécéno, le Z-11-tétradécéno, le E-11-tétradécéno, le E-
 11,13-tétradécadiéno, le E,E-8,10-tétradécadiéno, le Z, E-9,11-tétradécadiéno, le Z,
 E-9,12-tétradécadiéno, l'hexadécanol, le Z-8-hexadécéno, le Z-9-hexadécéno, le Z-
 10-hexadécéno, le E-10-hexadécéno, le Z-11-hexadécéno, le E-11-hexadécéno, le Z-
 12-hexadécéno, le Z-13-hexadécéno, le (Z)-14-méthyl-8-hexadécéno, le
 (E)-14-méthyl-8-hexadécéno, le Z,Z-7, 11-hexadécadiéno, le
 Z,E-7,11-hexadécadiéno, le Z,E-9, 11-hexadécadiéno, le E,E-10, 12-hexadécadiéno,
 le E,Z-10, 12-hexadécadiéno, le Z, E-10,12-hexadécadiéno, le
 Z,Z-10,12-hexadécadiéno, le Z,Z-11, 13-hexadécadiéno, l'octadécanol, le Z-
 11-octadécéno, le E-13-octadécéno, le Z-13-octadécéno, le Z-5-décényl-3-méthyl
 butanoate, la disparlure: (+) cis-7,8-epoxy-2-methyloctadecane, le seudéno: 3- methyl-
 2-cyclohexen-1-ol, le sulcatol: 6-methyl-5-hepten-2-ol, l'ipséno: 2-
 methyl-6-methylene-7- octen-4-ol, l'ipsdiéno: 2-methyl-6-methylene-2,
 7-octadien-4-ol, la grandiure I : cis-2-isopropenyl-1-methylcyclobutane-ethanol, la
 grandiure II : Z-3,3-dimethyl-1-cyclohexane-ethanol, la grandiure III : Z-
 3,3-dimethyl-1-cyclohexane-acataldéhyde, la grandiure IV: E-
 3,3-diméthyl-1-cyclohexane- acétaldéhyde, cis-2-ver-benol: cis-
 4,6,6-triméthylbicyclo[3, 1,1]hept-3-en-2-ol, la cucurbitacine, 2- méthyl-3-buten-2-ol,
 4-méthyl-3-heptanol, la cucurbitacine, 2-méthyl-3-buten-2-ol, 4-méthyl-3- heptanol,
 l'[alpha]-pinène: 2,6,6-triméthylbicyclo[3, 1,1]hepten-2-ène, l'[alpha]-caryophyllène: 4,
 11,11-triméthyl-8-méthylène-bicyclo[7,2,0]undécane, le Z-9-tricosène,
 l'[alpha]-multistriatine, le 2-(2-endo,4-endo)-5-éthyl-2,4-diméthyl-6,8-dioxabicyclo
 [3,2,1] octane, le méthyleugéno: 1,2- dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol, la linéatine:

3,3,7-triméthyl-2,9-dioxatricyclo [3,3, 1,0] nonane, le chalcogran :
 2-éthyl-1,6-dioxaspiro[4,4]nonane, la frontaline : 1,5-diméthyl-6,8-dioxabicyclo[3,2, 1]octane, l'endo-brevicomine : endo-7-éthyl-5-méthyl-6,8-dioxabicyclo[3,2,1]octane, l'exo-brévicomine : exo-7-éthyl-5-méthyl-6,8-dioxabicyclo[3,2,1]octane, la (Z)-5-(1-décényl)dihydro-2-(3H)-furanone, le farnésol : 3,7,11-triméthyl-2,6, le 10-dodécatrien-1-ol, le nérolidol 3,7-11-triméthyl-1,6,10-dodécatrién-3-ol, le 3-méthyl,6-(1-méthyléthényl)-9-décen-1-ol acétate, le (Z)-3-méthyl-6-(1-méthyléthényl)-3, le 9-décadién-1-ol acétate, le (E)-3,9-méthyl-6-(1-méthyl-éthényl)-5,8-décadién-1-ol acétate, le 3- méthylène-7-méthyl-octen-1-ol propionate, le (Z)-3,7-diméthyl-2,7-octadién-1-ol propionate, (Z)-3,9-diméthyl-6-(1-méthyl-éthényl)-3,9-décadién-1-ol.

- [0052] Comme indiqué, selon un mode de réalisation, la substance sémi chimique est choisie dans le groupe des phéromones, en particulier parmi les phéromones sexuelles d'insectes, en particulier les phéromones sexuelles d'insectes à chaîne grasse, et plus particulièrement encore dans le groupe constitué par les phéromones des papillons des processionnaires du pin, les phéromones des papillons des processionnaires du chêne, les phéromones de la pyrale du buis, les phéromones des bombyx, les phéromones des carpocapses, les phéromones de la mouche du pêcher, les phéromones de la sésamie du maïs, les phéromones de l'eudémis, les phéromones de la batrachédra, les phéromones de la miride du cacaoyer, les phéromones des charançons des palmiers ou du bananier, les phéromones de l'eudémis et les phéromones de la cochylis de la vigne ainsi que leurs mélanges.
- [0053] Comme évoqué plus avant et selon un mode de réalisation préféré, la substance sémi chimique, en particulier volatile, en particulier encore à chaîne grasse, peut-être une phéromone sexuelle d'insectes.
- [0054] Ainsi, selon un mode de réalisation de l'invention, la méthode selon l'invention est caractérisée en ce que l'étape d.) de diffusion de ladite substance sémi chimique depuis la composition solide imprégnée est réalisée dans le lieu de mise à disposition, en particulier une parcelle agricole, et que la méthode permet de protéger ladite parcelle contre les insectes ravageurs.
- [0055] Avantagement la composition solide est solidaire d'un support pour faciliter la mise à disposition dans une parcelle. Cette mise à disposition peut être temporaire ou pour une plus longue durée.
- [0056] Ainsi, avantagement, pour la protection des parcelles, un support comprend un article qui peut être choisi dans le groupe comprenant un piquet, un tuteur, une clôture, une palissade, agrafe, crochet, une plaque, par exemple, qui pourra être fixé en un ou plusieurs points de la parcelle, et y demeurant pour la saison voire plus. De tels articles et supports peuvent être revêtus de la composition solide selon l'invention et servir de

diffuseur du composé sémiochimique au sein de la parcelle. Ces articles pourront être récupérés pour rechargement ou recyclage ou entreposage en fin de saison.

[0057] Aussi, un support comprend un article qui peut être choisi dans le groupe comprenant plaque en carton, plaque en verre, plaque en plastique, plaque métallique, chiffon, bâche, t-shirt ou tissu, par exemple. Ainsi, un tel support, par exemple un article sous forme de cartonnnette ou plaque, revêtu de la composition solide selon l'invention peut être disposé à intervalle régulier au sein de la parcelle et réaliser la diffusion ; et pourra être récupéré pour rechargement ou recyclage ou entreposage en fin de saison.

[0058] Les phéromones selon l'invention sont des phéromones naturelles ou de synthèse.

[0059] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la substance sémiochimique pourra être protégée contre l'action de la lumière et/ou celle de l'oxygène. En effet, lorsque les articles diffuseurs selon l'invention sont utilisés dans des cultures pendant plusieurs mois, il pourra être préférable de protéger la substance sémiochimique d'une altération dans le temps. L'homme du métier a l'habitude d'ajouter des anti-oxydants et des anti-UV aux substances sémiochimiques pour remplir cette fonction. Un avantage du procédé selon l'invention est que les stabilisants UV ou les anti-oxydants peuvent être déjà contenus dans la composition liquide avant son application sur un support ou son imprégnation par le composé sémiochimique ou bien ajoutés à la composition comprenant la substance sémiochimique avant que celle-ci ne soit incorporée/adsorbée dans/par la composition polymérique. Ces deux méthodes assurent une protection intime de la substance sémiochimique jusqu'à sa diffusion dans le milieu extérieur.

[0060] Les antioxydants peuvent être choisis dans le groupe constitué par la vitamine E, l'hydroxyanisole butylé(BHA), l'hydroxytoluène butylé (BHT) utilisés seuls ou en mélange. Ces antioxydants protègent la substance sémiochimique de la dégradation et peuvent être ajoutés dans des quantités, en pourcentage en poids de la composition liquide ou solide, allant de 0,1% environ à 3% environ, particulièrement entre 0.5 et 2%.

[0061] Les additifs anti-UV peuvent être choisis dans le groupe constitué par le bêta-carotène, l'acide p-aminobenzoïque, les amines encombrées et les alkoxyamines encombrées utilisés seuls ou en mélange. Ces anti-UV protègent les sémiochimiques de la dégradation par la lumière et peuvent être ajoutés dans des quantités, en pourcentage en poids de la composition, allant de 0,1% environ à 3% environ, particulièrement entre 0.5 et 2%.

[0062] La présente invention vise aussi une composition liquide comprenant au moins une résine polymérique, au moins un solvant, optionnellement au moins un pigment, optionnellement au moins une charge, optionnellement au moins une substance sémiochimique et au moins un copolymère à blocs acryliques, ledit copolymère à blocs

acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle.

- [0063] Une telle composition liquide se présente ainsi sous la forme d'une composition de type peinture ou encre pour revêtement de surface qui permet l'enduction d'un support.
- [0064] Par enduction on entend ici, que la composition liquide est appliquée sur un support solide qui va être revêtu en partie ou totalement par la composition liquide qui sera solidifiée suite à l'évaporation du solvant et formera la composition solide.
- [0065] Un autre avantage de la composition selon l'invention est en effet qu'elle peut être appliquée sur toute forme d'objet.
- [0066] En effet son caractère liquide (ou fluide) permet de l'appliquer sur toute surface et de recouvrir tout ou partie d'un support, donné. Ainsi il est possible de l'appliquer sur un support solide ou souple tel qu'un collier, un tissu, un piquet, une barre, une plaque ou une plaquette en tout matériau par exemple, et ce en rapport avec le mode d'utilisation et le lieu de diffusion envisagé.
- [0067] L'application peut être réalisée au rouleau, au pinceau, par pulvérisation, par trempage ou par tout autre moyen adapté permettant de revêtir le support en toute ou partie par la composition fluide.
- [0068] La facilité d'application de la composition liquide selon l'invention permet aussi de l'utiliser comme une peinture ou une encre et réaliser toute application sur tout support, en particulier textile, pour le recouvrir en totalité ou en partie en définissant des logos ou des inscriptions et ce selon la volonté ou le désir de l'utilisateur.
- [0069] Ainsi la composition liquide selon l'invention peut être utilisée dans une méthode d'impression par les techniques de sérigraphie connues de l'homme du métier et ce pour sérigraphier tout support de son choix et ce quel que soit la matière, par exemple sur textile pour obtenir des articles revêtus tels que des vêtements, des jouets ou tout ustensile par exemple.
- [0070] La composition liquide se solidifie ensuite via l'évaporation du solvant ce qui permet d'obtenir une composition solide sous la forme d'un revêtement de surface comprenant, ou constitué de, une phase continue de résine polymérique dans laquelle est dispersé le pigment optionnel, la charge optionnelle, le au moins un copolymère à blocs acryliques optionnel, ledit copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle, ainsi que la substance sémi chimique optionnelle.
- [0071] La composition liquide selon l'invention est aussi caractérisée en ce que la substance sémi chimique représente entre 0 % et 80% en poids de la composition liquide, particulièrement entre 1 et 60%, plus particulièrement encore entre 5 et 50%.
- [0072] Les supports, tels que des articles comme évoqués plus avant, revêtus de la composition solide selon l'invention, si elle ne contient pas déjà le composé sémi-

chimique, peuvent ensuite être imprégnés et chargés par une composition comprenant une substance sémiachimique.

- [0073] Cette imprégnation, ou chargement, peut être réalisée par simple mise en contact de la composition solide selon l'invention avec une composition comprenant un composé sémiachimique. En particulier la composition comprenant ledit composé sémiachimique est sous la forme d'une composition liquide comprenant ledit composé sémiachimique et qui est mise en contact avec la composition solide.
- [0074] Une telle mise en contact peut être réalisée par vaporisation d'une composition liquide comprenant le composé sémiachimique, mais aussi par badigeonnage au pinceau ou au rouleau ou par trempage par exemple.
- [0075] Il va de soi que compte tenu des prix des substances sémiachimiques, on favorisera une application permettant de limiter les pertes et ainsi une application par aspersion, pulvérisation sera plus avantageuse.
- [0076] Un autre avantage particulièrement important de la composition selon l'invention est que la composition solide peut être chargée ou rechargée par une substance sémiachimique, telle qu'une phéromone.
- [0077] En effet, une fois que la quantité initiale de composé sémiachimique, absorbée par la composition solide -ou initialement présente dans la composition liquide - a été relarguée et diffusée, il est possible de récupérer la composition solide ou le support revêtu de la composition solide selon l'invention (et ce quelle que soit sa forme) et de ré-imprégner ladite composition de sémiachimique selon le procédé décrit plus avant. De même, par exemple, un mur recouvert par la composition solide selon l'invention pourra être réimprégné en une composition comprenant une substance sémiachimique par mise en contact comme expliqué plus avant, par exemple par vaporisation.
- [0078] Ainsi c'est aussi un objet de l'invention que de fournir un procédé de fabrication d'une composition solide selon l'invention chargée en une substance sémiachimique, comprenant les étapes suivantes :
- [0079] - fournir une composition solide comprenant une résine polymérique constituant une phase continue dans laquelle est dispersé et immobilisé au moins un copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle, une charge optionnelle et un pigment optionnel ;
- [0080] - mettre en contact ladite composition avec une composition comprenant une substance sémiachimique pendant un temps et à une température permettant l'imprégnation de ladite composition solide par ladite substance,
- [0081] - récupérer ladite composition solide imprégnée de substance sémiachimique.
- [0082] La composition solide selon l'invention est aussi caractérisée en ce qu'une fois imprégnée par la substance sémiachimique, celle-ci représente entre 1% et 80 % en poids de la composition solide, particulièrement entre 1 et 50%, entre 5 et 50%, plus

particulièrement encore entre 5 et 40%, voire encore entre 5 et 30%, ou encore entre 5 et 20%.

- [0083] Une composition solide selon l'invention peut ainsi diffuser et libérer progressivement la substance sémiochimique dans l'environnement jusqu'à épuisement de la quantité de substance sémiochimique contenue. Elle peut ensuite être réutilisée pour un rechargement comme décrit ci-avant, puis une nouvelle diffusion. Et cela peut être répété plusieurs fois.
- [0084] Un tel avantage est très important car il permet de recycler les supports revêtus, par exemple des articles, de la composition solide, ce qui a un sens tant économique qu'écologique.
- [0085] Le copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle se retrouve dispersé au sein de la phase continue de résine sous la forme d'inclusions qui vont contribuer à capter, absorber, retenir et relarguer la substance sémiochimique.
- [0086] L'invention vise ainsi une composition solide selon l'invention, caractérisé en ce que la résine polymérique constitue une phase continue dans laquelle est dispersé et immobilisé le au moins un copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle, la charge optionnelle et le pigment optionnel.
- [0087] Enfin, l'invention concerne enfin l'utilisation d'une composition solide ou liquide selon l'invention comprenant au moins une substance sémiochimique pour la diffusion de ladite substance sémiochimique.
- [0088] L'invention vise enfin l'utilisation d'une composition solide ou liquide selon l'invention pour l'absorption et la diffusion d'une substance sémiochimique.
- [0089] EXEMPLES
- [0090] Matériaux et matières premières :
- [0091] Les matériaux copolymères à blocs sont des matériaux de la gamme nanostrenth® vendu par Arkema comme par exemple le M53, M65 ou le M53F. Les phéromones sont synthétisées par M2i Development ou M2i Salin selon des méthodes déjà reportées dans la littérature. La phéromone de la Lobesia Botrana (Eudémis de la vigne) est le 7E,9Z-dodecadienylacetate (CAS : 54364-62-4) de masse molaire 224,34 g/mol. Le laurate de méthyle (CAS 111-82-0) de masse molaire 214,34 g/mol est un des composants de la composition phéromonale apaisante de l'ADAPTIL®. Les encres commerciales sont achetées chez TIFLEX.
- [0092] Exemple 1 : Démonstration de l'effet de rétention sur des films de copolymères blocs :
- [0093] Une solution de copolymère à bloc M53 dans l'acétate d'éthyle est préparée à 20% poids. Au moyen d'une pipette en verre, 10mL de solution sont déposés dans une

barquette en aluminium de 10 cm de diamètre. La barquette est placée dans une étuve ventilée pendant 24 h. Un film homogène de copolymère à bloc est obtenu. 10 barquettes sont ainsi préparées et numérotées de 1 à 20.

[0094] Sur les barquettes numérotées de 1 à 5 sont déposés 100 mg de phéromone de la lobésia (7E,9Z-dodecadienylacetate). Sur celles numérotées de 6 à 10, sont déposés 100 mg de laurate de méthyle. Les deux actifs sont appliqués sur le film au moyen d'un spray de solution de phéromones diluées à 20% dans le pentane. Les barquettes sont laissées à l'air libre jusqu'à la disparition visuelle de l'actif. Les barquettes sont déposées dans une étuve ventilée maintenue à 40°C (lobesia) ou 30°C (méthyl laurate). Deux barquettes vierges sont chargées avec la même quantité de chaque actif.

[0095] Les barquettes sont régulièrement analysées pour déterminer le taux de phéromone résiduel (par simple pesée ou préférentiellement par chromatographie gazeuse).

[0096] Dans le tableau 1 suivant est reporté le temps de diffusion en étuve nécessaire pour arriver en dessous de 10% d'actif résiduel par rapport à la quantité introduite.

[0097] [Tableaux1]

	Barquette nue (référence)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lobesia (%res)	72h	-	-	-	-	-	720h	696h	744h	720h	672h
Méthyl laurate (%res)	24h	240h	264h	226h	240h	240h	-	-	-	-	-

[0098] Cet exemple montre l'effet de rétention d'une surface traitée par un dépôt de film de copolymères à bloc par rapport à une surface non traitée.

[0099] Exemple 2 : Démonstration de l'effet du copobloc par comparaison d'une encre non-additivée de copolymères blocs avec une encre additivée.

[0100] Des plaques de verre carrées de 10 cm de côté sont imprimées par sérigraphie traditionnelle avec deux encres commerciales de type polyworks (TIFLEX) et vinylique (TIFLEX) de couleur bleue. Une série de plaques est utilisée sans traitement tandis que l'autre série est traitée en sprayant une solution de copolymères blocs M53 à 10%. Une fois séchées, ces plaques ne présentent pas de différence visuelle avec les plaques non traitées.

[0101] Sur les quatre séries de plaques, sont sprayés de la phéromone de lobésia et du laurate de méthyle en solution à 20% dans du pentane. Les plaques sont laissées à l'air

puis mises à diffuser en étuve ventilée respectivement à 30 °C et 40°C pour les plaques imprégnées de phéromone de lobésia et les plaques imprégnées de laurate de méthyle. Les barquettes sont régulièrement analysées pour déterminer le taux de phéromone résiduel (par simple pesée ou préférentiellement par chromatographie gazeuse).

[0102] Dans le tableau 2 suivant est reporté le temps de diffusion en étuve nécessaire pour arriver en dessous de 10% d'actif résiduel par rapport à la quantité introduite.

[0103] [Tableaux2]

	Barquette nue (référence)	Encre Polyworks				Encre vinylique			
		Sans additif copolymère	Avec additif copolymère	Sans additif copolymère	Avec additif copolymère	Sans additif copolymère	Avec additif copolymère	Sans additif copolymère	Avec additif copolymère
Lobésia (%res)	72 h	72h	168h	-	-	72h	168h	-	-
Méthyl laurate (%res)	24 h	-	-	24h	96h	-	-	24h	96h

[0104] Cet exemple montre l'effet de rétention d'une surface enduite d'encre et additivée de copolymères à blocs par rapport à une surface non traitée et une surface enduite d'encre.

Revendications

- [Revendication 1] Méthode de diffusion d'une substance sémi chimique comprenant les étapes suivantes :
- a. fourniture d'une composition solide comprenant une résine polymérique, une charge optionnelle et un pigment optionnel,
 - b. Mise en contact d'une composition comprenant une substance sémi chimique avec la composition solide,
 - c. Imprégnation de la composition solide par la composition comprenant la substance sémi chimique,
 - d. Diffusion de ladite substance sémi chimique depuis la composition solide,
 - e. optionnellement répétition des étapes b à d, caractérisé en ce que la composition solide comprenant une résine polymérique comprend en outre au moins un copolymère à blocs acryliques, ledit copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle ; ledit copolymère étant dispersé et immobilisé dans la résine polymérique.
- [Revendication 2] Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape a) est précédée des étapes $\alpha 1$) à $\alpha 3$) ; l'étape $\alpha 1$) comprenant la fourniture d'une composition liquide comprenant au moins une résine polymérique, au moins un solvant, optionnellement au moins un pigment, optionnellement au moins une charge et optionnellement au moins un copolymère à blocs acryliques, ledit copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle ; l'étape $\alpha 2$) comprenant l'application de la composition liquide sur un support et l'étape $\alpha 3$) comprenant l'évaporation du solvant.
- [Revendication 3] Méthode selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la composition solide est solidaire d'un support, en particulier sous la forme d'une couche mince.
- [Revendication 4] Méthode selon la revendication 3, caractérisée en ce que le support est en une matière choisie dans le groupe comprenant verre, textile, papier, carton, plastique, brique, cuir, bois, fibres végétales, métal et céramique.
- [Revendication 5] Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère à blocs acryliques est un copolymère bi-blocs ou un copolymère tri-blocs.
- [Revendication 6] Méthode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le

- copolymère tri-blocs comprend au plus 2 blocs identiques.
- [Revendication 7] Méthode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polyméthacrylate d'alkyle est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).
- [Revendication 8] Méthode selon l'une des revendications à 7, caractérisée en ce que le polyacrylate d'alkyle est choisi dans le groupe constitué par le polyacrylate de butyle (PABu) et un copolymère d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthyl-héxyl.
- [Revendication 9] Méthode selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le copolymère à blocs acryliques est un copolymère tri-blocs du type PMMA-PABu-PMMA.
- [Revendication 10] Méthode selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la substance sémi chimique est une phéromone d'insecte.
- [Revendication 11] Méthode selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'étape d.) de diffusion de ladite substance sémi chimique depuis la composition solide imprégnée est réalisée dans une parcelle agricole et que la méthode permet de protéger ladite parcelle contre les insectes ravageurs.
- [Revendication 12] Méthode selon la revendication 11, caractérisée en ce que la composition solide est solidaire d'un support.
- [Revendication 13] Méthode selon la revendication 12, caractérisée en ce que le support comprend un article choisi dans le groupe comprenant un piquet, un tuteur, une clôture, une palissade, une agrafe et un crochet.
- [Revendication 14] Méthode selon la revendication 12, caractérisée en ce que le support comprend un article choisi dans le groupe comprenant plaque en carton, plaque en verre, plaque en plastique, plaque métallique, chiffon, bâche, t-shirt ou tissu.
- [Revendication 15] Composition liquide comprenant au moins une résine polymérique, au moins un solvant, optionnellement au moins un pigment, optionnellement au moins une charge, optionnellement au moins une substance sémi chimique et au moins un copolymère à blocs acryliques, ledit copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle.
- [Revendication 16] Composition selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite composition est durcie ou solidifiée et que la résine polymérique constitue une phase continue dans laquelle est dispersé et immobilisé le au moins un copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle, la charge optionnelle et le pigment optionnel.
- [Revendication 17] Article comprenant une composition solide selon la revendication 16.

- [Revendication 18] Article selon la revendication 17, caractérisé en ce que la surface de l'article est revêtu en totalité ou en partie par la composition solide.
- [Revendication 19] Article selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce qu'il est en en verre, textile, papier, carton, plastique, brique, cuir, bois, fibres végétales, métal ou céramique.
- [Revendication 20] Article selon les revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un piquet, tuteur, clôture, palissade, agrafe, crochet, plaque en carton, plaque en verre, plaque en plastique, plaque métallique, chiffon, bâche ou t-shirt.
- [Revendication 21] Utilisation d'une composition selon la revendication 15 ou 16 pour la diffusion de ladite substance sémi chimique.
- [Revendication 22] Utilisation d'une composition selon la revendication 16 pour l'absorption et la diffusion d'une substance sémi chimique.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 886370
FR 2009431

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 3 187 046 A1 (MELCHIOR MAT AND LIFE SCIENCE FRANCE [FR]) 5 juillet 2017 (2017-07-05)	1,3-14, 16-22	C09D201/02 C09D133/06 C09D7/60
A	* revendications 1-14 * * alinéa [0016] * * alinéa [0066] *	2	C09D7/65 A01N25/10 A01N63/10
Y	FR 3 012 814 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 8 mai 2015 (2015-05-08)	1,3-14, 16-22	
A	* revendications 1-9 * * page 1, ligne 15 - ligne 18 * * page 8, ligne 11 - ligne 16 * * page 10 * * page 12, alinéa 27 - alinéa 28 * * page 12, ligne 34 - ligne 37 * * page 13, ligne 6 - ligne 21 *	2	
X	WO 2018/002260 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 4 janvier 2018 (2018-01-04)	15-19	
	* revendications 1,9 * * alinéa [0155] * * alinéa [0179] * * alinéa [0182] - alinéa [0197] *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	WO 2017/138379 A1 (TAIYO INK MFG CO LTD [JP]) 17 août 2017 (2017-08-17)	15-19	C08J A61K A01N C08L C09G C09D C09J C08K
	* revendications 1,6 * * alinéa [0160] - alinéa [0175] *		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 juin 2021		Costantini, Nicola	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2009431 FA 886370**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-06-2021**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3187046	A1	05-07-2017	EP 3187046 A1	05-07-2017
			FR 3046334 A1	07-07-2017

FR 3012814	A1	08-05-2015	CN 105873963 A	17-08-2016
			EP 3066138 A1	14-09-2016
			FR 3012814 A1	08-05-2015
			US 2016264704 A1	15-09-2016
			WO 2015067722 A1	14-05-2015

WO 2018002260	A1	04-01-2018	CN 109689776 A	26-04-2019
			EP 3478763 A1	08-05-2019
			FR 3053350 A1	05-01-2018
			US 2019233603 A1	01-08-2019
			WO 2018002260 A1	04-01-2018

WO 2017138379	A1	17-08-2017	JP W02017138379 A1	29-11-2018
			TW 201741411 A	01-12-2017
			WO 2017138379 A1	17-08-2017
