



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.<sup>3</sup>: A 01 N 57/12  
A 01 N 25/10

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

11

618 846

21 Numéro de la demande: 13558/76

22 Date de dépôt: 27.10.1976

30 Priorité(s): 31.10.1975 US 627671

24 Brevet délivré le: 29.08.1980

45 Fascicule du brevet  
publié le: 29.08.1980

73 Titulaire(s):  
A.H. Robins Company, Incorporated,  
Richmond/VA (US)

72 Inventeur(s):  
Jack Greenberg, Richmond/VA (US)

74 Mandataire:  
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

54 Dispositif de lutte contre les insectes.

57 Le dispositif comprend un corps solide formé ayant une surface poreuse capable de libérer du 1,2-dibromo-2,2-dichloroéthylidiméthylphosphate en quantité suffisante pour donner une concentration efficace de l'insecticide pendant une durée prolongée. Il comprend une matrice de résine synthétique, 15 à 35 % en poids de l'insecticide, des particules de silice finement divisés en quantité suffisante pour retarder le suintement de l'insecticide et au moins un acide carboxylique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters. Il est formé d'un mélange des composés sous-mentionnés et d'un agent de réglage de la porosité de surface non réactif dans le mélange et ayant un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement du mélange. Le dispositif est spécialement utile pour combattre la mouche domestique, la mouche à fruits et le moustique.

## REVENDEICATIONS

1. Dispositif de lutte anti-insectes, caractérisé en ce qu'il comprend un corps solide formé ayant une surface poreuse capable de libérer progressivement et en continu du 1,2-dibromo-2,2-dichloroéthylidiméthylphosphate en quantité suffisante pour donner une concentration efficace de l'insecticide, ledit dispositif comprenant:

- a) une matrice de résine synthétique,
- b) 15 à 35% en poids de l'insecticide,
- c) une quantité efficace, pour retarder le suintement de l'insecticide, de particules de silice finement divisée, et
- d) au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters, ledit dispositif étant formé d'un mélange de ladite résine, de l'insecticide, desdites particules de silice, dudit acide carboxylique ou de son sel ou ester et d'un agent de réglage de la porosité de surface qui n'est pas réactif dans le mélange et qui a un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement pour produire des ouvertures de surface en communication avec les pores dudit corps, par vaporisation dudit agent de réglage de la porosité, pour donner la libération de l'insecticide gazeux à une vitesse efficace pour combattre les insectes au voisinage dudit corps, mais insuffisante pour produire le suintement sur le dispositif.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de silice sont présentes en quantité de 10 à 35% en poids dudit dispositif et ledit acide est présent en quantité de 0,25 à 3% en poids dudit dispositif.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite matrice de résine synthétique consiste en chlorure de polyvinyle.

4. Dispositif selon la revendication 1 sous forme d'article moulé, caractérisé en ce que ledit mélange contient une faible quantité d'un agent de réglage de la porosité de surface ayant un point d'ébullition compris entre 77°C et la température de durcissement de la résine de chlorure de polyvinyle.

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit agent de réglage de la porosité de surface est choisi parmi le chloroacétaldéhyde, le dichloroacétaldéhyde, le chloral, le bromoacétaldéhyde, le dibromoacétaldéhyde, le bromal, le bromodichloroacétaldéhyde, le chlorodibromoacétaldéhyde, le bromochloroacétaldéhyde, le 2-bromopropanol et leurs mélanges.

6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit article formé comprend une matrice régulière symétrique de cavités réparties suivant une dimension dudit corps, lesdites cavités ayant des axes sensiblement parallèles et des parois qui définissent une ligne sensiblement droite le long de ladite dimension.

7. Procédé pour la fabrication d'un dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare un article comprenant un mélange d'une résine synthétique, de 15 à 35% en poids de l'insecticide et d'une quantité efficace pour retarder le suintement de l'insecticide de particules de silice finement divisée, d'au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters et d'une quantité d'un agent de réglage de la porosité de surface, qui n'est pas réactif dans le mélange et qui a un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement dudit mélange, ledit mélange étant formé en ledit article à la température de durcissement pour vaporiser ledit agent de réglage de la porosité et pour produire la porosité de surface dans ledit article pour donner une vitesse de libération de l'insecticide efficace pour combattre les insectes dans le voisinage dudit article, mais insuffisante pour former des gouttelettes sur l'article.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit mélange est formé en ledit article à partir d'une dispersion de plastisol liquide contenant du chlorure de polyvinyle en remplissant un moule de coulée préchauffé à une température d'environ 143°C, en augmentant la température du moule à envi-

ron 182°C dans un four à air chaud, pendant environ 2 mn et, ensuite, en refroidissant et en séparant l'article du moule.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit mélange est formé en ledit article par moulage par injection dudit mélange.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 9, caractérisé en ce que l'on prépare un corps de résine synthétique flexible contenant entre 20 et 30% en poids de l'insecticide et une quantité efficace pour retarder le suintement, de 15 à 25% en poids de particules de silice finement divisée et de 0,5 à 1,5% en poids d'au moins un acide carboxylique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters, et de 1 à 3% en poids d'un agent de réglage de la porosité de surface qui n'est pas réactif dans le mélange et qui a un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement de ladite résine, ledit mélange étant chauffé jusqu'à sa température de durcissement pour produire des ouvertures superficielles en communication avec les pores dans ledit corps par vaporisation dudit agent de réglage de porosité, pour donner une libération de l'insecticide gazeux à une vitesse efficace pour lutter contre les insectes dans le voisinage dudit corps, et insuffisante pour former des gouttelettes sur le corps, la résine synthétique étant, par exemple, une résine de chlorure de polyvinyle, les particules de silice ayant de préférence moins de 74 µ et 90% des particules moins de 70 µ, l'acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> étant de préférence l'acide palmitique ou l'acide stéarique.

La présente invention concerne un dispositif de lutte contre des insectes tels que la mouche domestique (*Musca domestica*), la mouche à fruits (*Drosophila melanogaster*), le moustique (*Culex pipiens*), et d'autres insectes semblables.

On a utilisé largement jusqu'à présent des dispositifs de lutte contre les insectes tels que des rubans anti-insectes et analogues, comprenant une résine de PVC contenant une dispersion de diméthyl 2,2-dichlorovinylphosphate, bien connue sous le nom de DDVP ou sous son nom de marque Vapona, afin de combattre les insectes volants tels que mouches domestiques, moustiques et analogues au voisinage du dispositif. Cependant, on a indiqué que le DDVP présente un effet dépresseur nuisible sur la teneur en cholinestérase du plasma et des érythrocytes, au moins chez les animaux, cet effet étant particulièrement aigu aux concentrations élevées qui sont produites pendant les tout premiers jours, lorsqu'on a exposé à l'atmosphère, pour la première fois, un ruban anti-insectes. On pense que cela est dû au fait que la vitesse de libération du DDVP des rubans anti-insectes contenant du DDVP actuellement disponibles n'est pas uniforme, mais qu'elle est plutôt plus élevée pendant les premiers jours après activation, c'est-à-dire lorsqu'on a enlevé le ruban anti-insectes de son emballage et qu'on l'a exposé à l'atmosphère. On dispose également d'indications selon lesquelles le DDVP peut être nocif pour l'homme. Les rubans anti-insectes contenant du DDVP ont été interdits aux Pays-Bas. En outre, la vitesse de libération initiale élevée ci-dessus mentionnée, représente une perte trop rapide d'insecticide et crée une limite supérieure de la durée de libération du DDVP à une vitesse suffisante pour combattre efficacement les insectes. On a également trouvé que le DDVP possède un degré élevé de toxicité résiduelle dans la zone du dispositif, provenant semble-t-il de l'absorption des vapeurs de DDVP par les murs, les planchers, les plafonds, les rideaux, les couvertures, etc. Même lorsque l'on a retiré d'une pièce un ruban anti-insectes contenant du DDVP, on peut souvent déceler des vapeurs résiduelles de DDVP pendant encore plusieurs jours.

On a également suggéré d'utiliser d'autres insecticides tels que le Naled ou 1,2-dibromo-2,2-dichloroéthylidiméthylphosphate

dans un dispositif anti-insectes, tel qu'un ruban anti-insectes. La préparation du Naled est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2971882. On a proposé des combinaisons résine PVC/Naled pour l'utilisation comme insecticide général, dans le brevet français N° 1568198 et dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 85445, déposée le 30 janvier 1961 (abandonnée, mais accessible au public) et correspondant au brevet britannique N° 995350. La demande de brevet publiée des Pays-Bas N° 6610279 décrit des rubans à mouches constitués de combinaisons PVC/Naled ou PVC/DDVP et ayant des vitesses de libération de l'insecticide assez élevées pour nécessiter une couche stratifiée extérieure pour retarder la libération de l'insecticide. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3344021 décrit des combinaisons PVC/Naled pour l'utilisation comme composition anthelmintiques.

On a rencontré un certain nombre de problèmes dans la mise au point de combinaisons résine PVC/Naled satisfaisantes du point de vue commercial pour l'utilisation dans un dispositif anti-insectes. Il faut d'abord une quantité suffisante de Naled pour combattre efficacement les insectes au voisinage du dispositif. Contrairement aux indications de la technique antérieure, on a trouvé que les vitesses de libération pour le Naled sont beaucoup plus faibles que pour le DDVP. Le Naled a une faible tension de vapeur d'environ  $2 \cdot 10^{-4}$  mm Hg à 20° C, au lieu de  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mm Hg pour le DDVP, c'est-à-dire seulement environ 1,7% de la tension de vapeur du DDVP.

On a trouvé, en outre, que l'incorporation d'un insecticide tel que le Naled dans une matrice de résine synthétique en quantités suffisantes pour combattre les insectes en une durée acceptable du point de vue commercial conduit à l'exsudation de l'insecticide liquide à la surface du dispositif. Ces gouttelettes de liquide posent des problèmes sérieux d'environnement et d'esthétique, ainsi qu'une diminution notable de la durée de service efficace du dispositif.

Un autre problème inattendu rencontré avec une composition PVC/Naled est la tendance de la résine à se décomposer pendant le procédé de formage. Par exemple, on a obtenu des résultats non satisfaisants dans les essais préliminaires où l'on a remplacé le DDVP par le Naled dans des combinaisons de PVC utilisées dans la machine d'extrusion utilisée pour fabriquer des colliers de PVC/DDVP, pour animaux familiers, connus dans la technique. On a observé une brûlure et une carbonisation du produit extrudé pendant le durcissement des colliers et les colliers finis subissaient une diminution inexplicable de la concentration de Naled par rapport à la concentration de Naled dans le mélange initial.

L'invention a donc pour objet un dispositif de lutte anti-insectes, ce dispositif permettant de réduire ou d'éliminer les problèmes rencontrés dans la technique antérieure.

Le nouveau dispositif anti-insectes peut contenir une charge relativement élevée d'insecticide sans formation indésirable de gouttelettes d'insecticide liquide, à la surface du dispositif. Il est utilisable pour combattre les insectes au voisinage du dispositif, par libération prolongée de l'insecticide, tout en réduisant au minimum l'adsorption indésirable de l'insecticide par les objets solides voisins.

L'invention a également pour objet un procédé pour la fabrication d'un tel dispositif.

Le dispositif anti-insectes comprend un corps solide moulé ayant une surface poreuse capable de libérer progressivement et en continu du 1,2-dibromo-2,2-dichloroéthylidiméthylphosphate en quantité suffisante pour donner une concentration active de l'insecticide, ledit dispositif comprenant une matrice de résine synthétique, 15 à 35% en poids de l'insecticide, une quantité efficace pour retarder le suintement de l'insecticide, de particules de silice finement divisée et au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters, ledit dispositif étant formé d'un mélange de ladite résine de l'insecticide desdites particules de silice dudit acide carboxylique ou son sel ou

ester et d'un agent de réglage de la porosité de surface qui n'est pas réactif dans le mélange et qui a un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement pour produire des ouvertures de surface en communication avec les pores dudit corps, par vaporisation dudit agent de réglage de la porosité, pour donner la libération de l'insecticide gazeux à une vitesse efficace pour combattre les insectes au voisinage dudit corps, mais insuffisante pour produire le suintement sur le dispositif.

Dans un mode d'exécution préféré, le dispositif contient 20 à 30% en poids de Naled et une quantité efficace pour retarder le suintement de 15 à 25% en poids, de particules de silice finement divisée et 0,5 à 1,5% en poids d'au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters, ledit dispositif étant moulé en un mélange de résine synthétique Naled, de particules de silice finement divisée et d'environ 1 à 3% en poids de l'agent de réglage de la porosité superficielle.

Le procédé pour la fabrication du dispositif consiste à produire un article comprenant un mélange d'une résine synthétique de 15 à 35% en poids de l'insecticide et d'une quantité efficace pour retarder le suintement de l'insecticide, de particules de silice finement divisée, d'au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters et d'une quantité d'un agent de réglage de la porosité de surface qui n'est pas réactif dans le mélange et qui a un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement dudit mélange, ledit mélange étant formé en ledit article à la température de durcissement pour vaporiser ledit agent de réglage de la porosité et pour produire la porosité de surface dans ledit article pour donner une vitesse de libération de l'insecticide efficace pour combattre les insectes au voisinage dudit article, mais insuffisante pour former des gouttelettes sur l'article.

L'invention est décrite plus en détail ci-après en référence à la figure du dessin annexé qui représente un dispositif typique adapté pour combattre les insectes.

Comme indiqué dans la figure, ce dispositif peut être sous la forme d'un corps moulé 1 ayant une matrice symétrique régulière comprenant des cavités, généralement désignées par 2, qui se prolongent suivant une dimension du corps. Les cavités ont des axes sensiblement parallèles et des parois 3 qui définissent une ligne sensiblement droite suivant une dimension. De cette manière, le dispositif moulé a une bonne stabilité dimensionnelle et il est facile à fabriquer et possède également une surface spécifique relativement élevée à partir de laquelle l'insecticide est libéré. Il est entendu pour l'homme de l'art que l'on peut également utiliser d'autres formes.

Les constituants composant un dispositif anti-insectes satisfaisant contenant un insecticide comprennent une résine synthétique qui est, par exemple, compatible avec les quantités relativement élevées d'insecticide et suffisamment résistante pour maintenir la cohésion du dispositif moulé pendant toute la durée de libération de l'insecticide en quantités efficaces pour lutter contre les insectes, par exemple mouches ou moustiques. Le dispositif anti-insectes moulé devrait comprendre la résine synthétique en concentration suffisante pour donner au dispositif des propriétés physiques telles que résistance, flexibilité et absence d'adhésivité, le rendant approprié pour l'utilisation comme dispositif de lutte anti-insectes. Généralement, le dispositif moulé contient d'environ 20 à 80% en poids, de préférence d'environ 25 à 50% en poids de la résine synthétique.

Les diverses résines synthétiques connues que l'on peut utiliser dans le dispositif anti-insectes comprennent des substances telles que polyéthylène, polypropylène, copolymères éthylène/propylène, Nylon, Cellophane, polyacrylates tels que polymères et copolymères d'acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate de méthyle et méthacrylate d'éthyle; polymères de composés vinyliques tels que polystyrènes, divinylbenzène polymérisé; halogénures de polyvinyle tels que chlorure de polyvinyle; polyvinylacétals, tels que polyvinylbutyral; composés de polyvinylidène,

tels que chlorure de polyvinylidène; acétate de polyvinyle; copolymères acétate d'éthyle/acétate de vinyle; copolymères chlorure/acétate de vinyle; polyuréthanes, polyaldéhydes et matières thermoplastiques.

Les homopolymères de chlorure de polyvinyle (PVC) et les copolymères avec d'autres polymères tels que acétate de polyvinyle (PVA) sont des résines synthétiques préférées. Les résines de PVC convenables sont disponibles dans le commerce et comprennent, par exemple, la dispersion de résine PVC homopolymère Diamond PVC-7502<sup>TM</sup> et la résine PVC homopolymère/diluant Diamond PVC-7-446<sup>TM</sup>, fabriquées toutes deux par la société The Diamond Shamrock Co., et leurs mélanges. D'autres résines de PVC du commerce appropriées sont connues dans la technique. Des copolymères PVC/PVA convenables sont également disponibles dans le commerce et comprennent, par exemple, les produits suivants: Geon 135 de Goodrich Corp., PVC-74 de Diamond Alkali Co. et XR-6338 de Exxon-Firestone. On connaît également dans la technique d'autres copolymères PVC/PVA.

Le dispositif anti-insectes selon l'invention contient le Naled ou 1,2-dibromo-2-dichloroéthyl diméthylphosphate en quantité suffisante pour donner une concentration active de l'insecticide pendant une longue durée, par exemple environ 120 j ou plus, cette quantité pouvant varier entre environ 15 et 35% en poids, de préférence d'environ 20 à 30% en poids d'insecticide. Avec des concentrations d'insecticide dans cette gamme, le dispositif anti-insectes peut libérer environ 1,5 à 5 mg d'insecticide par 6,5 cm<sup>2</sup> de surface et par jour. Bien que le dispositif de lutte anti-insectes selon l'invention puisse être utilisé dans n'importe quel environnement contenant des insectes, on peut obtenir l'efficacité maximale lorsque le dispositif est utilisé dans un espace fermé renfermant ces insectes.

En général, l'utilisation du Naled en quantité d'environ 15 à 35% en poids dans une matrice de résine synthétique conduit à une formation de gouttelettes de Naled liquide ou suintement sur la surface du dispositif anti-insectes. Les gouttelettes liquides de Naled se formant sur la surface du dispositif moulé représentent un risque important du point de vue santé et sécurité et diminuent également l'efficacité de l'insecticide. Le dispositif anti-insectes selon l'invention comprend une quantité efficace, pour retarder le suintement de l'insecticide, de particules de silice finement divisée et au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters et présente une tendance notablement réduite à la formation de gouttelettes liquides de Naled à sa surface.

Bien que la silice soit connue dans la technique, conjointement avec d'autres substances minérales et verres, comme charge pour diverses résines synthétiques, la titulaire a découvert, de façon inattendue, que les particules de silice finement divisée ayant en général une dimension d'environ 1 à 50 µ, de préférence d'environ 2 à 10 µ, présentent une efficacité relativement élevée pour retarder le suintement de l'insecticide, si on les utilise en quantités suffisantes, ces quantités retardant le suintement étant généralement d'environ 10 à 35% en poids, de préférence d'environ 15 à 25% en poids du dispositif anti-insectes. L'utilisation de particules de silice finement divisée en quantité inférieure à environ 10% en poids est en général inefficace pour donner un retard sensible du suintement de l'insecticide, tandis que l'utilisation de particules de silice finement divisée en quantité de plus de 35% en poids n'entraîne pas de réduction supplémentaire du suintement.

Bien que l'addition des particules de silice finement divisée soit relativement efficace pour retarder le suintement du Naled, une faible quantité de Naled peut néanmoins exsuder parfois du dispositif contenant l'insecticide. L'incorporation dans le dispositif d'une faible quantité d'au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters (par exemple stéarate de magnésium) est efficace pour retarder notablement le suintement du Naled. L'acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, qui peut être un mélange de tels acides, est généralement

utilisé en quantité d'environ 0,25 à 3% en poids, de préférence d'environ 0,5 à 1,5% en poids, dans le dispositif. On préfère l'acide stéarique et l'acide palmitique.

Bien que le brevet de la République démocratique allemande N° 91898 décrit l'addition d'un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> conjointement avec un mélange particulier de plastifiants primaires et secondaires, pour un mélange chlorure de polyvinyle/DDVP, le mélange acide/plastifiants étant ajouté pour retarder le suintement du DDVP, la titulaire a trouvé que l'utilisation de l'acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> seul (c'est-à-dire sans les particules de silice finement divisée), avec la résine et l'insecticide, dans le dispositif anti-insectes, est insuffisante pour retarder efficacement le suintement du Naled hors du dispositif. De manière semblable, l'utilisation de particules de silice finement divisée seules, c'est-à-dire sans l'acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, est insuffisante pour retarder efficacement le suintement de l'insecticide hors du dispositif. Cependant, l'utilisation d'une faible quantité à la fois de particules de silice finement divisée et de l'acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> s'est révélée d'une efficacité élevée pour retarder le suintement de l'insecticide et conserver la surface du dispositif exempte de gouttelettes liquides de l'insecticide.

La titulaire a vérifié que, lorsque la vitesse de libération tombe à environ 0,4 à 0,6 mg de Naled par 6,5 cm<sup>2</sup> de surface par jour, l'efficacité du dispositif anti-insectes est réduite, au point qu'il doit être remplacé. L'utilisation de Naled dans le dispositif en quantités inférieures à environ 15% en poids conduit à une vitesse de libération à une valeur non efficace en une durée trop courte (par exemple d'environ 90 j ou moins). L'utilisation de Naled en quantités supérieures à environ 35% en poids provoque le suintement et l'accumulation de gouttelettes sur la surface du dispositif.

La préparation de combinaisons résine synthétique/insecticide peut s'effectuer par des techniques classiques. A cause de la compatibilité de l'insecticide dans les dispersions de résine, on peut préparer les compositions simplement par mélange mécanique de l'insecticide avec la résine pulvérisée. On peut préparer des mélanges secs, des pâtes fluides ou des dispersions de plastisol qui, comme on le sait, peuvent être moulées, extrudées, coulées ou formées autrement en une bande ou en un ruban. Lorsque la résine prépolymérisée existe sous forme liquide, comme c'est le cas de monomères tels que styrène ou méthacrylate de méthyle, on peut incorporer l'insecticide dans le liquide avant de le polymériser ou le durcir. Le terme dispersion utilisé dans la présente description s'entend pour désigner les mélanges d'un solide avec un liquide, d'un liquide avec un liquide et d'un solide avec un solide.

Dans les modes de mise en œuvre de l'invention où on utilise une résine polyvinylique, les plastifiants et autres additifs couramment utilisés pour donner la flexibilité, la résistance et les caractéristiques de surface désirées pour un dispositif anti-insectes sont bien connus de l'homme de l'art et une discussion supplémentaire ne s'impose pas. En outre, on peut utiliser, dans les dispositifs selon l'invention, des colorants et des agents de réglage de l'odeur, pour faciliter l'acceptation par le consommateur.

Comme on l'a noté ci-dessus, le Naled a une faible tension de vapeur. La vitesse de libération à partir d'un dispositif PVC/Naled est relativement faible et peut être inadéquate pour un dispositif anti-insectes commercial. L'utilisation d'un additif dans le mélange est très utile pour augmenter la vitesse de libération du Naled et permet à la fois une lutte efficace contre les insectes à des concentrations initiales de Naled plus faibles et l'obtention d'un dispositif anti-insectes ayant une durée de service efficace accrue.

L'additif, également dénommé agent de réglage de la porosité de surface, est présent dans la dispersion finale de plastisol ou le mélange final utilisé pour mouler le dispositif et doit donc n'être pas réactif vis-à-vis des autres constituants de la dispersion ou du mélange. La principale fonction de cet additif est de donner une porosité de surface qui comprend, de préférence, des pores distri-

bués dans le corps du dispositif. Les caractéristiques de surface désirées sont obtenues par vaporisation de l'additif pendant la période de durcissement. L'additif doit donc comprendre un ou plusieurs composés ayant un point d'ébullition égal ou inférieur à la température de durcissement de la résine.

Les composés appropriés comme agents de réglage de la porosité de surface dans les résines tels que le PVC, qui sont durcis à une température de l'ordre d'environ 127 à 204°C, comprennent les aldéhydes et leurs acétals d'alkyle inférieur contenant du brome ou du chlore, ayant généralement un poids d'ébullition d'environ 77 à 204°C, de préférence d'environ 85 à 177°C. L'agent de réglage de la porosité peut donc comprendre un ou plusieurs des composés suivants qui ont approximativement les températures d'ébullition suivantes:

chloroacétaldéhyde	85° C
dichloroacétaldéhyde	90° C
chloral	103° C
bromoacétaldéhyde	80-104° C
dibromoacétaldéhyde	174° C
bromodichloroacétaldéhyde	125° C
chlorodibromoacétaldéhyde	149° C
bromochloroacétaldéhyde	111,7° C
2-bromopropanol	110° C

L'agent de réglage de la porosité de surface est incorporé dans la combinaison résine synthétique/Naled en quantité suffisante pour donner une porosité de surface satisfaisante par sa vaporisation pendant le durcissement de la dispersion, augmentant efficacement la vitesse de libération du Naled gazeux, à partir du dispositif moulé. Bien que la quantité d'agent de réglage de la porosité à utiliser dépende de la densité désirée des ouvertures de surface, et un peu de la technique particulière utilisée pour le durcissement de la résine, elle est en général d'environ 0,8 à 5% en poids, de préférence d'environ 1 à 3% en poids de la dispersion.

#### Exemple 1:

On triture vigoureusement un mélange de composition suivante:

30 parties en poids de dispersion de résine homopolymère de chlorure de polyvinyle

16 parties en poids de phtalate de bis-2-éthylhexyle (DOP)

2 parties en poids de tallate d'octyle époxydé (EPO)

1 partie en poids de bentone

27 parties en poids de Naled ou 1,2-dibromo-2,2-dichloro-éthyl diméthylphosphate

3 parties en poids de bromodichloroacétaldéhyde

20 parties en poids de particules de silice amorphe de dimension moyenne de particule 2,35 µ

1 partie en poids d'acide palmitique

pour former une dispersion de plastisol ayant une viscosité à 25°C de 16000 cPo, mesurée au viscosimètre Brookfield à 20 t/mn, de 12000 cPo à 2 t/mn. On mesure une portion du plastisol dans un moule fermé en fonte d'aluminium ayant une cavité en nid d'abeilles, comme représenté à la figure ci-annexée. La température dans le moule au moment du remplissage, indiquée par un thermocouple situé immédiatement au-dessous de la surface de la cavité, est de 199°C. On maintient la température du moule à 199° pendant 2,5 mn pour maintenir la dispersion au moins à la température de durcissement, après quoi on abaisse rapidement la température du moule jusqu'à la température ambiante. La couleur du dispositif est bronze brunâtre. On décèle une forte odeur de médicament se dégageant de la résine finale.

L'analyse du dispositif après durcissement et refroidissement montre que la teneur en Naled du collier est de 26% en poids.

La dispersion de chlorure de polyvinyle utilisée est vendue par la société Diamond Shamrock Co. sous le nom de PVC 7502: c'est une dispersion de résine homopolymère, de poids moléculaire élevé, ayant une dimension de particules inférieure à 2 µ, une

viscosité spécifique 1,62 à 1,68, mesurée en solution à 1% dans le cyclohexane à 30°C, selon la technique normalisée ASTM.

Le DOP est un plastifiant du PVC et l'EPO est un stabilisant. On ajoute la bentone pour régler la viscosité du plastisol.

Les dispersions de résine et résine diluante ci-dessus sont aussi faciles à manipuler dans la production d'un dispositif satisfaisant que n'importe laquelle de celles couramment utilisées. Cependant, comme il est bien connu de l'homme de l'art, un grand nombre d'autres substances, comme on en a discuté ci-dessus, peuvent être utilisées. Pour autant qu'on le sache, le Naled ne réagit chimiquement avec aucune résine synthétique et on peut utiliser avec succès des variations importantes dans les deux ingrédients et leurs proportions.

#### Exemple 2:

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, avec les mêmes quantités, sauf qu'on utilise un moule à face ouverte. La face supérieure du dispositif est arrondie en raison du ménisque formé lors du remplissage du moule, cette forme étant conservée pendant le durcissement. Le dispositif résultant est bronze brunâtre et contient 25% de Naled. Il semble qu'une faible portion du Naled ait été perdue par vaporisation ou entraînée par vaporisation de l'agent de réglage de la porosité de surface pendant le durcissement. On décèle la même odeur de médicament.

#### Exemple 3:

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant une dispersion de plastisol de composition suivante:

20 parties en poids de dispersion de résine d'homopolymère de PVC

10 parties en poids de résine diluante d'homopolymère de PVC

18 parties en poids de phtalate de bis-2-éthylhexyle (DOP)

2 parties en poids de tallate d'octyle époxydé (EPO)

22 parties en poids de Naled

2 parties en poids d'agent de réglage de la porosité de surface, par exemple bromodichloroacétaldéhyde

25 parties en poids de particules de silice amorphe, dimension moyenne de particules 2,35 µ

1 partie en poids d'acide stéarique

on obtient un corps de résine de couleur bronze, approprié comme ruban anti-insectes et contenant, d'après l'analyse, 22% en poids de Naled après durcissement et refroidissement. On décèle une odeur de médicament.

#### Exemple 4:

En suivant le mode opératoire de l'exemple 1, on utilise une dispersion de plastisol de composition suivante:

20 parties en poids de dispersion de résine homopolymère de PVC

11 parties en poids de résine diluante homopolymère de PVC

9 parties en poids de phtalate de bis-2-éthylhexyle (DOP)

2,5 parties en poids de tallate d'octyle époxydé (EPO)

1 partie en poids de bentone

28 parties en poids de Naled

2 parties en poids d'agent de réglage de la porosité de surface, par exemple bromodichloroacétaldéhyde

25 parties en poids de particules de silice amorphe, dimension moyenne de particules 2,35 µ

1,5 partie en poids d'acide palmitique

on obtient un corps de résine couleur bronze, approprié comme ruban anti-insectes après durcissement et refroidissement et qui contient, d'après l'analyse, 26% en poids de Naled. On décèle une odeur de médicament.

#### Exemple 5:

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le même mélange, sauf qu'on utilise 30% en poids de Naled de qualité technique vendu par la société Chevron Chemical Co. On

sait que ce produit contient certaines impuretés telles que le bromodichloroacétaldéhyde, le chloral, le tétrachlorure de carbone et diverses formes de phosphates. Ces impuretés constituent environ 9% en poids du produit et sont en grande partie suffisamment volatiles pour être libérées du collier pendant le durcissement ou peu après et ne gênent donc pas l'efficacité du collier.

Le dispositif moulé et durci de la manière indiquée à l'exemple 1 est bronze brunâtre et contient environ 26% en poids de Naled.

#### Exemple 6 :

On prépare un mélange homogène de composition suivante :

29,0 parties en poids de résine homopolymère de chlorure de polyvinyle pour usage général

15,3 parties en poids de phtalate de bis-2-éthylhexyle (DOP)

2,0 parties en poids de phtalate d'octyle époxydé (EPO)

25,7 parties en poids de Naled

3,0 parties en poids de bromodichloroacétaldéhyde

20,0 parties en poids de particules de silice amorphe, dimension moyenne de particules 2,35  $\mu$

1,0 partie en poids d'acide stéarique

4,0 parties en poids de stabilisant thermique et lubrifiant

Le stabilisant thermique et lubrifiant est un mélange de 3,3 parties en poids de phosphate de plomb dibasique et 0,7 partie en poids de stéarate de plomb dibasique. On introduit le mélange dans une machine à mouler par injection et on moule par injection, sous la forme indiquée à la figure annexée, à la température de 129° C, sous une pression de 700 à 1540 kg/cm<sup>2</sup>. La couleur du dispositif est bronze brunâtre et on décèle une forte odeur de médicament se dégageant du dispositif moulé.

L'analyse du dispositif après refroidissement indique une teneur en Naled d'environ 25% en poids.

#### Vitesse de libération du Naled

La vitesse de libération du Naled des compositions utilisables selon l'invention, pour une certaine surface spécifique d'un dispositif d'épaisseur et de surface données, varie non seulement selon la concentration initiale du Naled, mais de manière plus importante, selon que l'additif volatil qui sert au réglage de la porosité a été ou non utilisé comme indiqué ci-dessus. Un dispositif moulé selon l'invention contient une quantité suffisante pour combattre les insectes dans la région du dispositif pendant plusieurs mois.

Un avantage notable du dispositif au Naled selon l'invention, par rapport au dispositif au DDVP de la technique antérieure, dans l'usage commercial courant, est trouvé dans la courbe de libération de l'insecticide à l'état gazeux pendant les premiers jours d'activation, à partir du moment où on retire ledit dispositif d'un conteneur étanche. La vitesse initiale de libération du Naled pendant les premiers jours n'est qu'une fraction de la vitesse initiale de libération du DDVP de dispositifs comparables, principalement en raison de la différence de tension de vapeur. Pour le Naled avec l'additif de réglage de la porosité, la vitesse de libération ne diminue pas notablement pendant une durée d'environ dix semaines; ensuite, la vitesse de libération diminue progressivement à environ 50% du maximum à la fin d'une période d'environ vingt semaines. La courbe de vitesse de libération pour le Naled, à partir d'un dispositif au PVC, sans l'agent de réglage de la porosité, est généralement parallèle. Cependant, la quantité totale de Naled libérée du dispositif fabriqué à partir d'une formulation contenant l'agent de réglage de la porosité a été notablement plus élevée, par exemple 10% ou plus, que celle libérée d'un dispositif fabriqué avec une formulation semblable sans l'agent de réglage de la porosité, ce qui indique qu'une plus grande quantité de Naled est libérée, à n'importe quel moment dans la période de vingt semaines, pour le premier dispositif que pour le second.

#### Exemple comparatif A :

On suit le mode opératoire de l'exemple 2 en utilisant une dispersion de plastisol de composition suivante :

20 parties en poids de dispersion de résine de PVC homopolymère

12 parties en poids de résine diluante de PVC homopolymère

15 parties en poids de phtalate de bis-2-éthylhexyle (DOP)

5 2 parties en poids de tallate d'octyle époxydé (EPO)

30 parties en poids de Naled

20 parties en poids de particules de silice amorphe, dimension moyenne de particules 2,35  $\mu$

1 partie en poids d'acide stéarique

10 Le ruban anti-insectes durci contient environ 25% en poids de Naled, ce qui indique qu'une plus grande proportion du Naled initialement présent dans cette dispersion a été perdue pendant le procédé de durcissement que dans le cas de l'exemple 2.

#### Exemple 7 :

15 On répète le mode opératoire de l'exemple 1 avec les mêmes quantités. Le dispositif résultant ayant une surface de 6,5 cm<sup>2</sup> est dénommé A. On fabrique des dispositifs semblables selon le même procédé et avec les mêmes quantités qu'à l'exemple 1, sauf qu'on utilise 1% en poids d'acide stéarique au lieu de l'acide palmitique (dispositif B), 2% en poids d'acide stéarique au lieu de l'acide palmitique (dispositif C), on supprime l'acide palmitique (dispositif D), on supprime la silice (dispositif E) et on supprime la silice et l'acide palmitique (dispositif F).

25 On suspend chacun de ces dispositifs dans une cellule de 0,516 m<sup>3</sup> mesurant 0,61 × 0,61 × 1,5 m. Les cellules consistent en une armature recouverte aux extrémités et sur trois côtés d'un stratifié de papier kraft, fermée au-dessus par une plaque de verre pour faciliter l'observation. Les rubans anti-insectes sont suspendus par le haut, au milieu de la cellule, de manière à ne pas toucher les bords ou le fond de la cellule. On effectue l'essai pendant une durée de seize semaines.

30 On effectue des observations visuelles des surfaces de chaque dispositif pour déterminer journallement la formation de gouttelettes liquides de Naled. Les mesures faites comprennent le temps au bout duquel la surface apparaît pour la première fois lavée ou humide, avec formation de perles ou de gouttelettes, le temps au bout duquel des marques de coulure sont observées pour la première fois, et le temps au bout duquel des gouttes se forment effectivement dans le bas de l'échantillon. Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

35 Comme on peut le voir dans le tableau I, les dispositifs qui ne contiennent pas à la fois le constituant de silice et le constituant acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> présentent le phénomène de perlage en des temps relativement courts. Le dispositif E (acide mais pas de silice) et le dispositif F (ni silice ni acide) présentent un aspect lavé en environ deux semaines et le perlage en environ quatre semaines, tandis que le dispositif D (silice mais pas d'acide) présente le perlage en environ six semaines et la formation de gouttes en environ dix semaines. Tous les dispositifs selon l'invention (A, B et C) présentent le perlage en un temps considérablement plus long et pas de formation de gouttes.

On mesure l'activité biologique des dispositifs B, C et D contre une souche de *Musca domestica* SRS-susceptible.

55 On ajoute, chaque jour, 25 des mouches SRS-susceptibles dans chaque cellule contenant un dispositif essayé. Le TL<sub>50</sub> est connu dans la technique comme le temps d'effet létal sur 50% des insectes introduits. Le tableau II indique les valeurs obtenues pour des mouches SRS-susceptibles mâles. On obtient des résultats semblables également avec des mouches femelles, quoique ces dernières soient généralement un peu plus résistantes.

60 Les valeurs obtenues indiquent que l'addition du composant acide n'affecte pas l'activité biologique des dispositifs. On obtient des résultats semblables lorsque l'on répète les essais avec des souches de *Musca domestica* CSMA (NAIDM)-susceptibles et des souches résistantes FC, Orlando DDT et Isolan-B. Ces dernières sont des souches résistantes pures de *Musca domestica* connues de l'homme de l'art.

**Exemple 8 :**

On effectue des essais d'activité biologique sur des mouches (*Musca domestica*), à la fois des souches résistantes et des souches susceptibles, et des moustiques (*Culex pipiens*) dans la cellule utilisée à l'exemple 6. On introduit les insectes dans la cellule contenant un dispositif fabriqué selon l'exemple 1 et contenant 25% en poids de Naled. On mesure à la fois les valeurs de TL<sub>50</sub> et TL<sub>95</sub>. Les résultats sont indiqués dans le tableau III.

Les résultats montrent que les dispositifs contenant du Naled dégagent lentement et uniformément du Naled pendant une durée de vingt semaines. Les dispositifs sont efficaces en tuant à la fois les mouches résistantes et susceptibles, aussi bien que les moustiques les moins résistants. Des essais semblables effectués avec *Drosophila melanogaster* montrent que ces insectes sont également tués plus rapidement que les mouches.

On suspend des dispositifs semblables contenant 25% en poids de Naled, dans le hall d'entrée d'un immeuble, pendant vingt semaines, où ils sont exposés à la température ambiante. Le pourcentage de Naled restant dans le dispositif (moyenne sur cinq dispositifs) est représenté dans le tableau IV.

Ce nouvel essai montre que les dispositifs libèrent du Naled uniformément pendant une durée prolongée. Bien que l'on remarque un certain perlage du Naled vers seize semaines, on n'observe pas de gouttes ou de traces de coulure à la fin de l'essai de vingt semaines.

**Exemple 9 :**

On place des échantillons de diverses surfaces domestiques (feuille d'aluminium, tamis en fibres synthétiques, panneaux de particules, bois, vernis à bois semi-brillant, papier mural vinylique, vernis à bois brillant, dallage vinylique et carton recuit) dans une cellule du type utilisé à l'exemple 4, et on les expose pendant 102 j aux dispositifs contenant 25% en poids de Naled selon l'exemple 6. On utilise les dispositifs à raison de un par 0,566 m<sup>3</sup> (essai G) et deux par 0,566 m<sup>3</sup> (essai H). On expose des échantillons identiques pendant la même durée à un ruban anti-insectes du commerce contenant 20% en poids de DDVP, à raison de un dispositif par 0,566 m<sup>3</sup> (essai I). L'adsorption du Naled ou du DDVP toxique est déterminée par l'activité biologique du matériau exposé, placé dans un récipient fermé de 1,89 l, dans lequel on introduit des mouches domestiques. On mesure, pour chaque échantillon, les valeurs de TL<sub>50</sub> et on évalue la durée en jours nécessaire pour atteindre une TL<sub>50</sub> de 300 mn, par ventilation du récipient. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V.

Ces résultats montrent qu'il y a une quantité considérablement plus faible de Naled adsorbé sur les surfaces que de DDVP (comme l'indiquent les valeurs plus élevées de TL<sub>50</sub> pour le Naled). Le Naled est désorbé beaucoup plus rapidement par ventilation que le DDVP. On effectue des essais semblables avec différents aliments (pomme de terre, pomme, pain, laitue, tomate, orange et hamburger) avec une durée d'exposition de 24 h. L'adsorption du DDVP (par rapport au Naled) est encore plus élevée. Le DDVP est adsorbé sur tous les aliments essayés avec des valeurs de TL<sub>50</sub>, comprises entre 12 mn (pomme de terre) et 51 mn (hamburger). Le Naled, à la même concentration, n'est pas adsorbé sur un certain nombre des aliments essayés et, s'il y a adsorption, les valeurs de TL<sub>50</sub> sont comprises entre 155 mn (pomme de terre) et 380 mn (pomme en tranches).

**Exemple comparatif B :**

On effectue une étude pour déterminer les effets de diverses matières sur les vitesses de libération et l'efficacité de formulations

de chlorure de polyvinyle contenant environ 25% en poids de Naled, environ 3% en poids d'un agent de réglage de la porosité et de faibles quantités de plastifiant et stabilisant du PVC.

Sur la base d'une sélection initiale, le carbonate de calcium, l'oxyde d'aluminium de qualité moyenne et diverses silicones liquides et résines se révèlent ne pas convenir, soit à cause de leur réactivité avec le Naled, ou avec l'agent de réglage de la porosité, soit à cause de la forte incompatibilité avec les formulations de PVC, même à des teneurs relativement faibles, d'environ 5 à 15% en poids dans la formulation. On essaie également diverses qualités de polyéthylène en poudre et de résine éthylène/acétate de vinyle, et l'on détermine que ces produits ne sont pas appropriés en raison de leur absorption extrêmement élevée de plastifiant ainsi que de leur prix de revient.

On essaie également diverses qualités de microsphères de verre solide (dimensions moyennes de particules de 6 à 50 μ). Toutes les qualités de microsphères de verre solide posent des problèmes de sédimentation relativement importants (augmentant avec la dimension de particule). En outre, les dispositifs préparés selon l'exemple 1 et contenant 25% en poids de Naled et 45% en poids des microsphères de verre solide présentent un suintement de surface après seulement deux à trois semaines. Des échantillons semblables préparés avec incorporation de 45% en poids de particules de silice (toutes les particules passant au tamis de 44 μ et 95% des particules de moins de 40 μ, et, dans un autre cas, toutes les particules passant au tamis de 74 μ et 95% de moins de 70 μ) présentent un suintement en 5 à 6 semaines.

Le dispositif anti-insectes selon l'invention contient des quantités relativement élevées de Naled qui sont libérées uniformément pendant une longue durée. Le Naled a une toxicité réduite par rapport aux dispositifs de la technique antérieure contenant du DDVP et présente une tendance notablement plus faible à l'adsorption par les surfaces voisines du dispositif.

Bien que le Naled soit connu et commercialisé depuis un certain nombre d'années déjà, et que l'on ait effectué des recherches considérables sur l'utilisation du Naled comme insecticide, on n'avait pas considéré comme possible de le substituer au DDVP dans un dispositif anti-insectes. Les tentatives pour former un collier contenant du Naled comme insecticide ont échoué dans les recherches antérieures, de sorte que les essais d'efficacité du Naled pour la lutte anti-puces étaient rendus très difficiles. En outre, le Naled n'était pas considéré comme un succédané vraisemblable du DDVP puisqu'on sait que sa tension de vapeur est de moins de 2% de celle du DDVP. En outre, le problème du suintement avec des concentrations de Naled supérieures à environ 25% en poids fixait des limites supérieures à la quantité de Naled que l'on peut utiliser dans un article. Le dispositif selon l'invention contenant pour retarder le suintement des quantités efficaces de silice finement divisée et d'au moins un acide carboxylique aliphatique saturé en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> ou un de ses sels ou esters permet l'utilisation du Naled même au-dessus de 25%, sans qu'il y ait suintement sur le dispositif.

En incorporant des additifs volatils dans le mélange utilisé pour former le dispositif, il a été possible d'augmenter la vitesse de libération du Naled jusqu'à une valeur qui permet la production en masse d'un dispositif anti-insectes approprié.

Le dispositif selon l'invention est produit pour avoir une surface extérieure poreuse permettant non seulement de libérer le Naled à une vitesse supérieure à celle qui était autrement possible et en quantité brute supérieure, mais également de libérer le Naled à une vitesse efficace pour combattre les insectes pendant une durée notablement plus longue qu'il n'était autrement possible.

Tableau I

Temps	Dispositif					
	A	B	C	D	E	F
Première apparition d'aspect «lavé» (sans «perlage»)	7-8 semaines	10 semaines	10 semaines	4-5 semaines	2 semaines	2 semaines
Perlage effectivement observé	12-13 semaines	15-16 semaines	15-16 semaines	6 semaines	4 semaines	4 semaines
Marques de coulure observables, pas encore de gouttes				7-8 semaines		
Formation effective de gouttes dans le bas de l'échantillon				10 semaines		

Tableau II

TL<sub>50</sub> pour les mouches SRS-susceptibles, minutes

20

Age du dispositif (jours)	B	C	D
1	50	51	48
2	45	44	47
13	55	54	55
14	55	61	59
21	53	—	54
23	—	66	—
29	—	57	—
30	—	54	62
34	—	79	69
37	48	—	—
49	68	—	62
50	76	—	66
51	—	77	—
55	86	83	81

Tableau IV:

Durée d'exposition (semaines)	Naled résiduel (% en poids) dans les dispositifs exposés
0	25,25
1	24,66
2	23,22
4	21,22
8	17,38
12	15,98
16	13,28
20	12,34

Tableau III:

TL, minutes, à 21° C

45

Age du dispositif (j)	Mouches résistantes		Mouches susceptibles		<i>Culex pipiens</i>	
	TL <sub>50</sub>	TL <sub>95</sub>	TL <sub>50</sub>	TL <sub>95</sub>	TL <sub>50</sub>	TL <sub>95</sub>
1			38*	90*	34	60
3	34*	89*				
28			92	198	71	89
30	78	129				
56			95	244	73	112
59	112	178				
84			110	208	104	146
87	30**	184**				
112			144	262	73	114
115	149	314				
140			143	317	83	116
143	107	286				

\* Mouches apparemment faibles.

\*\* Quelques mouches de faible viabilité.

Tableau V:

	TL <sub>50</sub> , minutes			Durée évaluée (j) de ventilation pour atteindre une TL <sub>50</sub> de 300 mn		
	G	H	I	G	H	I
Feuille d'aluminium	Pas d'effet	Pas d'effet	Pas d'effet	—	—	—
Tapis en fibres synthétiques	185	125	40	<5>	1	<5>
Panneau de particules - vinyle	135	86	37	6	12	16
Bois	104	76	38	5	15	20
Vernis à bois semi-brillant	125	109	50	9	12	28
Papier mural-vinyle	110	78	34	11	13	36
Vernis à bois brillant	125	79	40	24	30	40
Dallage vinylique	128	98	35	9	13	42
Carton recuit	135	102	50	7	15	46

