

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 531 611**

②1 N° d'enregistrement national :

**83 11908**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : A 01 N 25/10, 25/16.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 juillet 1983.

③0 Priorité JP, 16 août 1982, n° 141 952/82.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 17 février 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : NITTO ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD. — JP.*

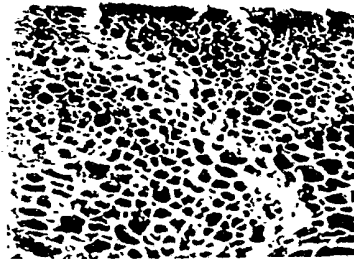
⑦2 Inventeur(s) : Yasuo Ninomiya, Yoshikazu Musa, Yoichi  
Kainoh et Chiaki Komamura.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤4 Membrane contenant une substance active liquide et procédé pour sa préparation.

⑤7 On forme une membrane polymère contenant une sub-  
stance active liquide et constituée d'une couche cellulaire  
polymère contenant d'innombrables cellules fermées minuscules avec leurs parois et une couche dense et mince recou-  
vrant la surface de la couche cellulaire, le liquide étant contenu  
dans les minuscules cellules, en dissolvant un polymère et la  
substance liquide active dans un solvant organique, la sub-  
stance active ayant une solubilité limitée dans le polymère à  
température normale et le solvant organique étant capable de  
dissoudre la substance active et le polymère et étant plus  
volatil que la substance active, on applique la solution à la  
surface d'un support et on évapore le solvant.



FR 2 531 611 - A1

D

La présente invention concerne une membrane contenant une substance active liquide et un procédé pour sa préparation. La membrane peut être utilisée avantageusement pour libérer une substance active liquide telle qu'une phéromone ou un pesticide à une vitesse  
5 contrôlée et pratiquement constante pendant une longue durée.

Il existe déjà plusieurs articles connus servant à libérer de manière contrôlée une substance active. Ces articles sont habituellement constitués d'une couche de support et d'une couche de contrôle, comme décrit par exemple dans le brevet des Etats-Unis  
10 d'Amérique n° 4.160.335. La couche de support contient une substance active à l'état dissous. La couche de contrôle qui recouvre la couche de support, contrôle la perméation ou diffusion de la substance active de manière que cette dernière soit libérée dans l'atmosphère  
15 environnante à une vitesse pratiquement constante. Lorsque la substance active est liquide, la couche de support est préparée par dissolution uniforme de la substance active dans un polymère miscible avec cette dernière. La couche de support est ensuite recouverte de la couche de contrôle constituée d'un polymère moins miscible avec la substance active.

Toutefois, ces articles ont des inconvénients en ce que la solubilité de la substance active dans le polymère utilisé en  
20 couche de support est limitée. Ainsi, il est habituellement difficile d'obtenir une couche de support contenant plus de 30 % en poids de la substance active. Lorsqu'on dissout une substance active liquide  
25 dans le polymère à une concentration supérieure à 30 % en poids, le polymère ne peut plus former une gangue solide. En fait, la teneur en substance active de ces articles est habituellement limitée à environ 10 % en poids.

Afin de remédier à cet inconvénient, on a utilisé une  
30 couche de support composée d'une membrane polymère poreuse à cellules ouvertes et d'une substance active absorbée dans la membrane.

Cette couche de support présente un inconvénient : sa surface est humidifiée par la substance active ce qui rend difficile  
l'application d'une couche de contrôle. Par suite, on renferme habituellement la couche de support dans un corps de membrane qui sert de  
35 couche de contrôle. Mais l'utilisation d'un corps de membrane présente

des inconvénients car elle exige des stades opératoires supplémentaires de préparation qui accroissent le prix de ces articles.

La présente invention concerne une membrane qui contient une substance active liquide et permet de libérer cette substance active à une vitesse pratiquement constante et contrôlée, ainsi qu'un procédé pour sa préparation.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints dans une membrane à structure anisotropique qui se caractérise en ce qu'elle comprend (a) une couche cellulaire contenant d'innombrables cellules minuscules fermées et leurs parois et (b) une couche dense mince recouvrant la surface de la couche cellulaire, la couche cellulaire et la couche dense et mince formant ensemble la couche de contrôle.

L'invention comprend également un procédé de préparation de cette membrane, procédé qui se caractérise en ce que :

(1) on dissout un polymère et une substance active liquide dans un solvant organique, la substance active liquide présentant une solubilité limitée dans le polymère à température normale, et le solvant organique étant capable de dissoudre à la fois la substance active liquide et le polymère et étant plus volatil que la substance active liquide ;

(2) on applique la solution obtenue à la surface d'un support ; et

(3) on évapore le solvant de la solution, formant ainsi une couche cellulaire polymère contenant d'innombrables cellules minuscules fermées et leurs parois et une couche dense mince recouvrant la surface de la couche cellulaire, les cellules minuscules contenant la substance active liquide.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence aux figures des dessins annexés, sur lesquels :

- les figures 1 et 2 sont des photographies au microscope électronique (au grossissement de 1 300) d'une section transversale de la membrane selon l'invention. Ces microphotographies ont été prises après libération complète de la substance active liquide contenue dans la membrane.

- les figures 3 à 9 sont des graphiques représentant la

vitesse de libération d'une substance active liquide à partir de la membrane selon l'invention.

La membrane selon l'invention contenant une substance active liquide a une structure anisotrope comprenant (1) une couche cellulaire polymère contenant d'innombrables cellules minuscules indépendantes et leurs parois et (b) une couche dense mince recouvrant la surface de la couche cellulaire. Les cellules minuscules contiennent une substance active liquide qui a une solubilité limitée dans le polymère à température normale.

La substance active liquide utilisée dans l'invention peut consister en un liquide quelconque à température normale possédant une activité chimique ou physiologique, par exemple une activité pesticide, une activité attractive, une activité répulsive et une activité aromatique. Comme exemples de telles substances actives, on citera : (a) des pesticides comme le Naled, le Diazinon et le Sumithion ; (b) des fongicides comme la  $\beta$ -propiolactone ; (c) des répulsifs comme l'éther monohexylique du triéthylène glycol et le N,N-diéthyl-m-toluamide ; (d) des substances attractives comme l'acétate de dodécyle, l'acétate de Z-11-tétradécényle et le Z-11-hexadécénal ; et (e) des substances aromatiques comme le limonène et l'alcool benzylique et des esters, éthers et aldéhydes dérivant d'hydrocarbures en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

La membrane selon l'invention contenant une substance active liquide a une structure anisotrope en ce qu'elle porte en surface une couche mince et dense intégralement supportée sur une couche cellulaire contenant d'innombrables cellules fermées minuscules et leurs parois. La dimension des cellules va de 0,5 à 20  $\mu$ . Les cellules sont séparées par une paroi mince d'épaisseur 0,1 à 10  $\mu$ . La substance active liquide est contenue dans les cellules minuscules.

L'épaisseur de la membrane n'est pas particulièrement limitée mais elle est habituellement de 10 à 500  $\mu$ . La membrane selon l'invention peut contenir un nombre extrêmement élevé de cellules fermées minuscules et peut ainsi contenir jusqu'à 70 % en poids environ d'une substance active liquide. La couche dense et mince a habituellement une épaisseur de 0,1 à 200  $\mu$  et de préférence de 1 à 100  $\mu$ .

Conformément à l'invention, la substance active liquide qui doit être contenue dans la membrane doit avoir une solubilité limitée dans le polymère qui constitue la membrane. La solubilité en question est la quantité maximale, en parties en poids, de la substance active liquide qu'on peut dissoudre dans 100 parties en poids du polymère. Lorsqu'on parle de solubilité limitée on veut indiquer par là que la substance active se dissout en quantité inférieure à 5 parties en poids dans 100 parties en poids du polymère. Un polymère préféré est capable de solubiliser la substance active en quantité de 0,01 à 1 % en poids.

La nature du polymère peut être choisie en fonction de la nature de la substance active liquide. Parmi les polymères utilisables on citera des polysulfones, des polyéthers-sulfones, des polycarbonates, le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle et d'autres esters polyacryliques et polyméthacryliques, des polyamides, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinylidène, des esters celluloses, de la cellulose régénérée, des polyuréthanes, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, des esters polyaryliques, des copolymères acrylonitrile-styrène, des copolymères acrylonitrile-styrène-butadiène, des copolymères éthylène-acétate de vinyle, des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle et des copolymères séquencés polystyrène-polybutadiène. Les polymères peuvent être utilisés isolément ou en combinaison entre eux.

La membrane en question, contenant une substance liquide, est préparée de la manière suivante :

On dissout un polymère et une substance active qui est liquide à température normale et a une solubilité limitée dans le polymère, dans un solvant organique qui dissout à la fois la substance active et le polymère et est plus volatil que la substance active. On applique la solution obtenue à la surface d'un support et on laisse le solvant s'évaporer, formant ainsi une couche cellulaire polymère contenant d'innombrables cellules fermées minuscules et leurs parois, et une couche dense mince recouvrant la surface de la couche cellulaire, les cellules minuscules contenant à l'intérieur la substance active liquide.

Le solvant organique utilisé dans l'invention doit dissoudre à la fois la substance active et le polymère et il doit être plus volatil ou avoir un point d'ébullition plus bas que la substance active. La nature du solvant organique peut être choisie  
5 correctement en fonction de la nature de la substance active et de la nature du polymère. Parmi les solvants organiques utilisables on citera le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et d'autres hydrocarbures aliphatiques halogénés ; le méthanol, l'éthanol et d'autres alcools aliphatiques inférieurs et  
10 leurs acétates ; l'acétonitrile, l'acétone, l'éther éthylique et le tétrahydrofuranne. Les solvants organiques peuvent être utilisés isolément ou en combinaison entre eux. Les solvants organiques préférés sont les hydrocarbures aliphatiques halogénés inférieurs comme le chlorure de méthylène.

15 Conformément à l'invention, on dissout une substance active liquide et un polymère dans un solvant organique tel que décrit ci-dessus. On applique la solution sur un support tel qu'un papier, une feuille de matière plastique, une étoffe non tissée, une feuille métallique ou un stratifié de ces matières et on laisse  
20 totalement s'évaporer. La concentration totale de la substance active liquide et du polymère dans la solution est habituellement de 10 à 40 % en poids et de préférence de 15 à 30 % en poids.

On peut évaporer le solvant organique à température normale ou à chaud lorsque c'est nécessaire.

25 Du fait que la substance active liquide a une solubilité limitée dans le polymère, il se produit une séparation de phases entre la substance active et le polymère au fur et à mesure que le solvant organique s'évapore. Ainsi, des minuscules gouttelettes de la substance active se dispersent uniformément dans la gangue de polymère.  
30 Par conséquent, le polymère forme d'innombrables cellules fermées minuscules renfermant la substance active liquide. Au fur et à mesure que l'évaporation du solvant progresse, la concentration du polymère augmente à la surface de la solution appliquée et éventuellement, il se forme une couche dense mince intégrée à la couche cellulaire  
35 formée elle-même de cellules minuscules.

Les cellules minuscules formées dans la membrane sont séparées par des parois ayant une épaisseur de 0,1 à 10  $\mu$ . La dimension des cellules est d'environ 0,5 à 20  $\mu$ . Ainsi donc, la membrane contient 15 à 80 % de cellules et elle peut contenir jusqu'à environ 70 % en poids d'une substance active liquide. Toutefois, la teneur en la substance active liquide est de préférence d'environ 50 % en poids.

Du fait que la substance active liquide a une solubilité limitée dans le polymère et est recouverte d'une couche dense mince, elle diffuse des petites cellules dans le polymère à une vitesse limitée et est libérée dans l'atmosphère à une vitesse pratiquement constante par la surface de la couche mince et dense. Ainsi, la membrane selon l'invention est utilisée pour libérer une substance active lentement et à vitesse contrôlée.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

#### EXEMPLE 1

On dissout 1 ml de Z-11-hexadécénal, une substance attractive pour les insectes, et 1 g de polysulfone dans 10 ml de chlorure de méthylène. On applique cette solution à température ambiante sur un support consistant en une feuille composite papier-aluminium. On laisse évaporer le chlorure de méthylène à température ambiante. On obtient ainsi une membrane de 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % de la substance attractive.

Lorsque toute cette dernière a été libérée, on examine la section transversale de la membrane au microscope électronique. Une photographie à ce microscope (au grossissement 1 300) est représentée dans la figure 1 des dessins annexés.

On a formé de la même manière, en utilisant l'acétate de Z-11-tétradécényle, une autre substance attractive pour insectes à la place du Z-11-hexadécénal, une membrane de 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % d'acétate de Z-11-tétradécényle.

Lorsque toute la substance attractive a été libérée, on a examiné la section transversale de la membrane au microscope

électronique. Une photographie effectuée avec ce microscope (au grossissement 1 300) est représentée dans la figure 2 des dessins annexés.

5 Ces photographies au microscope électronique montrent que les minuscules cellules contenues dans la membrane ont des dimensions de 1 à 5  $\mu$ , leurs parois ont une épaisseur de 0,2 à 0,5  $\mu$ , et la couche mince et dense recouvrant la membrane a une épaisseur de 4  $\mu$ .

10 La solubilité telle que définie ci-dessus du Z-11-hexadécénal et de l'acétate de Z-11-tétradécényle dans la polysulfone est respectivement de 0,7 partie en poids et 0,8 partie en poids.

#### EXEMPLE 2

15 On dissout 1 ml d'acétate de dodécyle, une substance attractive pour les insectes, et 1 g de polysulfone dans 10 ml de chlorure de méthylène. On applique la solution sur une pellicule de support à température ambiante. On fait évaporer le chlorure de méthylène au repos à température ambiante. On obtient ainsi des membranes d'épaisseurs variables contenant environ 50 % de la substance attractive. Les épaisseurs des membranes sont de 10, 20 et 40  $\mu$ .

20 On détermine la vitesse de libération de la substance attractive à 25°C par la diminution de poids de la membrane. Les résultats obtenus sont reportés graphiquement dans la figure 3 des dessins annexés. Ce graphique montre que la vitesse de libération par unité de surface de la membrane reste pratiquement constante mais  
25 que, plus la membrane est épaisse et plus longue est la durée de libération.

30 D'autre part, lorsqu'on prépare des membranes en faisant varier le teneur en la substance attractive de 30 à 70 %, on observe que la vitesse de libération de la substance attractive est d'autant plus forte que la teneur en substance attractive est plus forte.

35 Cet exemple montre que la durée de libération d'une substance active peut être contrôlée par modification appropriée de l'épaisseur de la membrane. On peut en outre contrôler la vitesse de libération d'une substance active en faisant varier la teneur en substance active dans la membrane.

EXEMPLE 3

On dissout des quantités variées (1 ml, 0,5 ml, 0,2 ml et 0,1 ml) d'acétate de Z-11-tétradécényle et 1 g de polysulfone dans 10 ml de chlorure de méthylène. On applique la solution sur une pellicule de support à température ambiante et on fait évaporer le solvant. On forme ainsi quatre membranes d'environ 80  $\mu$ m d'épaisseur contenant respectivement environ 50 %, 33 %, 17 % et 9 % de la phéromone. La couche dense et mince formée à la surface de la membrane obtenue a une épaisseur inversement proportionnelle à la teneur en la phéromone, c'est-à-dire qu'elle est d'environ 8  $\mu$ , 20  $\mu$ , 40  $\mu$  et 70  $\mu$ .

On détermine la vitesse de libération de la phéromone à 25°C par mesure de la perte de poids de la membrane et par analyse quantitative de la phéromone résiduelle contenue dans la membrane. Les résultats représentés graphiquement sur la figure 4 des dessins annexés montrent que la libération de la phéromone se produit à vitesse presque constante pendant 100 jours, mais qu'elle est d'autant plus lente que la couche dense et mince est plus épaisse.

EXEMPLE 4

On dissout 1 ml d'acétate de Z-11-tétradécényle et 1 g de polysulfone, de polycarbonate ou de polyméthacrylate de méthyle dans 10 ml de chlorure de méthylène. On applique la solution obtenue sur une pellicule de support à température ambiante et on laisse évaporer le solvant. On obtient ainsi trois membranes d'environ 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % du phéromone. La solubilité de l'acétate de Z-11-tétradécényle dans les trois polymères mentionnés se situe dans l'intervalle de 0,2 à 0,8 partie en poids.

On détermine la vitesse de libération de la phéromone à 25°C par mesure de la perte de poids de la membrane. Les résultats représentés graphiquement sur la figure 5 des dessins annexés montrent que la vitesse de libération est pratiquement la même pour les trois membranes et que la libération de la phéromone se poursuit pendant 40 jours.

EXEMPLE 5

On dissout 1 ml d'acétate de Z-11-tétradécényle et 1 g de triacétate de cellulose dans 10 ml de chlorure de méthylène. On applique la solution sur une pellicule de support à température ambiante et on évapore le solvant. On obtient ainsi une membrane de 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % de la phéromone. La solubilité de l'acétate de Z-11-tétradécényle dans le triacétate de cellulose est de l'ordre de 1,6 à 1,8 partie en poids.

On détermine la vitesse de libération de la phéromone à 25°C par mesure de la perte de poids de la membrane. Les résultats représentés graphiquement sur la figure 6 des dessins annexés montrent que la vitesse de libération est presque constante pendant 40 jours.

EXEMPLE 6

En opérant comme décrit dans l'exemple 1, on prépare une membrane de polysulfone de 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % de Z-11-hexadécénal.

On mesure la vitesse de libération de la substance attractive à 25°C comme décrit dans l'exemple 1.

Du fait que la substance attractive utilisée dans cet exemple est un aldéhyde, elle est instable chimiquement et est facilement oxydée par les agents oxydants et/ou la lumière ultraviolette. Par conséquent, il est difficile de contrôler la vitesse de libération. Or, les résultats obtenus dans cet exemple et représentés graphiquement sur la figure 7 des dessins annexés montrent que la substance attractive est libérée à vitesse presque constante pendant 30 jours.

EXEMPLE 7

On dissout 1 ml des insecticides Naled, Diazinon ou Sumithion et 1 g de polycarbonate dans 10 ml de chlorure de méthylène. Par le mode opératoire de l'exemple 1, on forme trois membranes d'environ 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % d'insecticide.

On mesure la vitesse de libération de l'insecticide à 25°C en extrayant l'insecticide résiduel contenu dans la membrane par l'éthanol après un certain temps. Les résultats représentés graphiquement sur la figure 8 des dessins annexés montrent que l'insecticide est libéré à vitesse presque constante pendant une durée pro-

longée.

Lorsqu'on les utilise contre Bluttela germanica comme décrit ci-après, les membranes préparées dans cet exemple manifestent une activité insecticide pendant une durée prolongée. La membrane  
5 contenant du Naled est efficace pendant plus de 150 jours.

Cette activité insecticide est mise en évidence de la manière suivante :

On place une membrane de 9 cm de diamètre contenant l'insecticide dans un récipient de matière plastique rond. On place  
10 dans le récipient dix individus adultes Bluttela germanica. On mesure le temps nécessaire pour que 50 % des insectes tombent inconscients. On considère comme durée de service effective la durée pendant laquelle ce temps reste presque constant (environ 5 heures dans le cas du Naled).

15 EXEMPLE 8

On dissout 1 ml d'éther monohexylique du triéthylène-glycol, un répulsif pour insectes, et 1 g de polycarbonate dans 10 ml de chlorure de méthylène. En opérant comme décrit dans l'exemple 1, on  
20 forme une membrane de 40  $\mu$  d'épaisseur contenant environ 50 % de répulsif.

On mesure la vitesse de libération du répulsif comme décrit dans l'exemple 1. Les résultats représentés graphiquement sur la figure 9 des dessins annexés montrent que le répulsif est libéré à une vitesse presque constante pendant 30 jours.

25 Lorsqu'on utilise cette membrane contre Bluttela germanica comme décrit ci-après, on constate que 90 % de l'effet répulsif de la membrane persistent pendant un mois.

La détermination de l'effet répulsif est faite de la manière suivante :

30 On utilise comme récipient d'essai, un récipient fermé de 500 mm de largeur, 400 mm de profondeur et 150 mm de hauteur. Au centre du bord gauche de ce récipient, on place un refuge. A l'arête arrière du bord droit du récipient, on place un piège à cafards ("Rotel" de la firme Fumakilla Limited) sous forme d'un ruban de 2 cm  
35 de largeur collé sur le sol. Sur l'arête frontale du bord droit du récipient, on place un autre piège à cafards du même type contenant

un appât. On place dans le refuge cent individus adultes *Bluttela germanica*, qui ont été soumis à contrôle photopériodique et ont été privés de nourriture pendant trois jours. On ferme la lumière, on ouvre la porte du refuge et 2,5 heures plus tard, on compte les  
5 cafards qui ont pénétré dans chacun des pièges.

Le rapport de répulsion est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\text{Rapport de répulsion, \%} = \frac{C-R}{C+R} \times 100$$

dans lequel C est le nombre de cafards attrapés dans le piège témoin  
10 (c'est-à-dire en l'absence de la membrane) et R est le nombre de cafards attrapés avec utilisation d'un répulsif.

Il est clair que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus à titre d'exemples et que l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour autant  
15 sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Membrane contenant une substance active liquide, à structure anisotrope, caractérisée en ce qu'elle comprend (a) une couche cellulaire polymère contenant d'innombrables cellules fermées minuscules et leurs parois et (b) une couche mince et dense recouvrant la surface de la couche cellulaire, les cellules minuscules contenant une substance active liquide ayant une solubilité limitée dans le polymère en question à température normale.
2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le côté de la couche cellulaire de la membrane est supporté sur un support.
3. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que les minuscules cellules de la couche cellulaire ont un diamètre de 0,5 à 20  $\mu$  et leurs parois ont une épaisseur de 0,1 à 10  $\mu$ .
4. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche mince et dense a une épaisseur de 0,1 à 100  $\mu$ .
5. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solubilité limitée de la substance active liquide dans le polymère est inférieure à 5 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère.
6. Membrane selon la revendication 5, caractérisée en ce que la solubilité limitée de la substance active liquide dans le polymère est de 0,01 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère.
7. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est choisi dans le groupe formé par les polysulfone, les polyéthers-sulfones, les polycarbonates, le polystyrène, les esters polyacryliques et polyméthacryliques, les polyamides, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinylidène, les esters cellulosiques, la cellulose régénérée, les polyuréthanes, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, les esters polyaryliques, les copolymères acrylonitrile - styrène, les copolymères acrylonitrile - styrène-butadiène, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle et les copolymères séquencés polystyrène-polybutadiène.

8. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la substance active liquide est une substance liquide à température normale possédant une activité chimique ou physiologique.

5 9. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'activité chimique ou physiologique est une activité pesticide, une activité attractive ou une activité aromatique.

10. Procédé de préparation d'une membrane contenant une substance active liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que

10 (1) on dissout un polymère et une substance active liquide dans un solvant organique, la substance active liquide ayant une solubilité limitée dans ledit polymère à température normale et le solvant organique étant capable de solubiliser à la fois la substance active liquide et le polymère et étant plus volatil que ladite  
15 substance active liquide ;

(2) on applique la solution obtenue à la surface d'un support ; et

(3) on évapore le solvant de la solution, formant ainsi  
20 une couche cellulaire polymère contenant d'innombrables cellules fermées minuscules et leurs parois et une couche mince et dense recouvrant la surface de la couche cellulaire, les cellules minuscules contenant à l'intérieur la substance active liquide.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe formé par les  
25 hydrocarbures aliphatiques halogénés inférieurs, les alcools aliphatiques inférieurs et leurs esters acétiques, l'acétonitrile, l'acétone, l'éther diéthylique et le tétrahydrofuranne.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le solvant est un hydrocarbure aliphatique halogéné  
30 inférieur.

Fig. 3

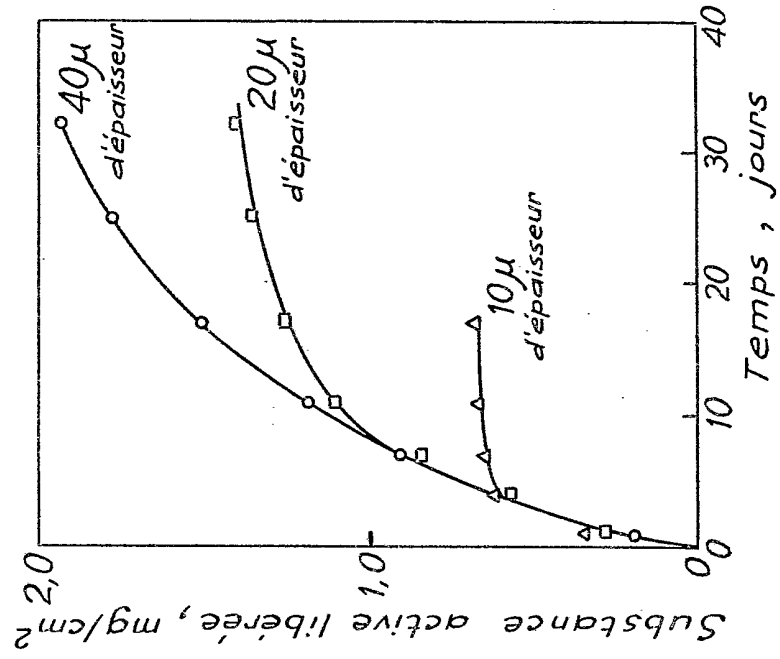


Fig. 1



Fig. 2



Fig. 5

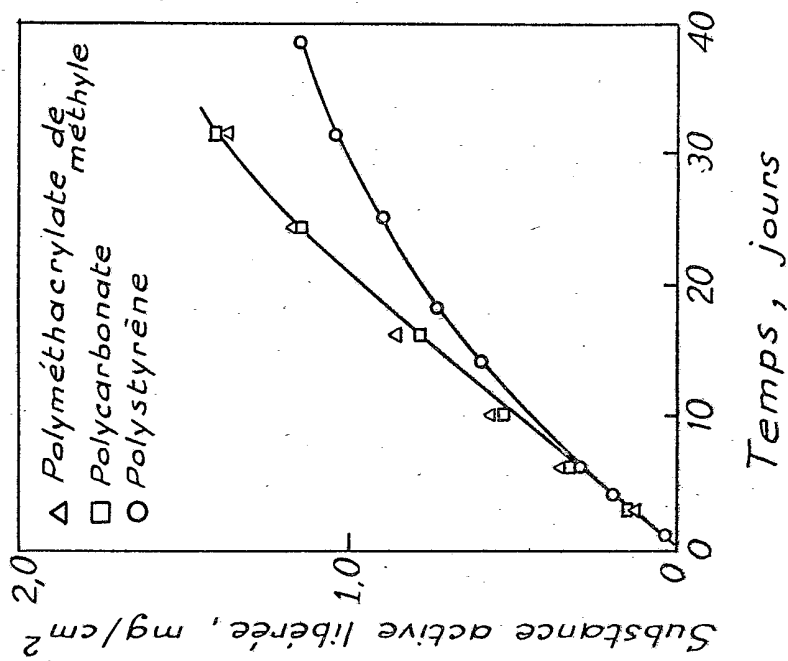


Fig. 4

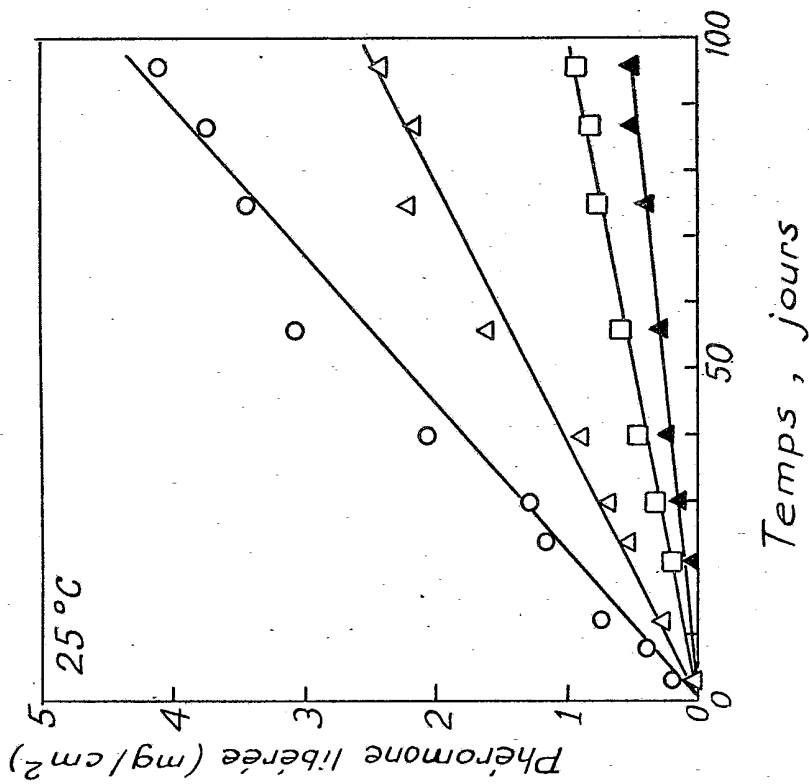


Fig. 7

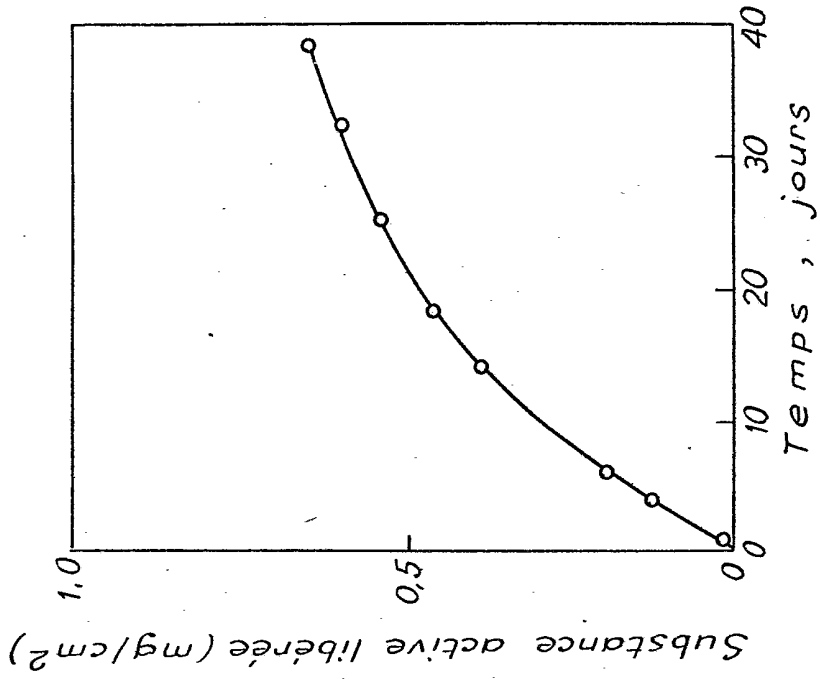


Fig. 6

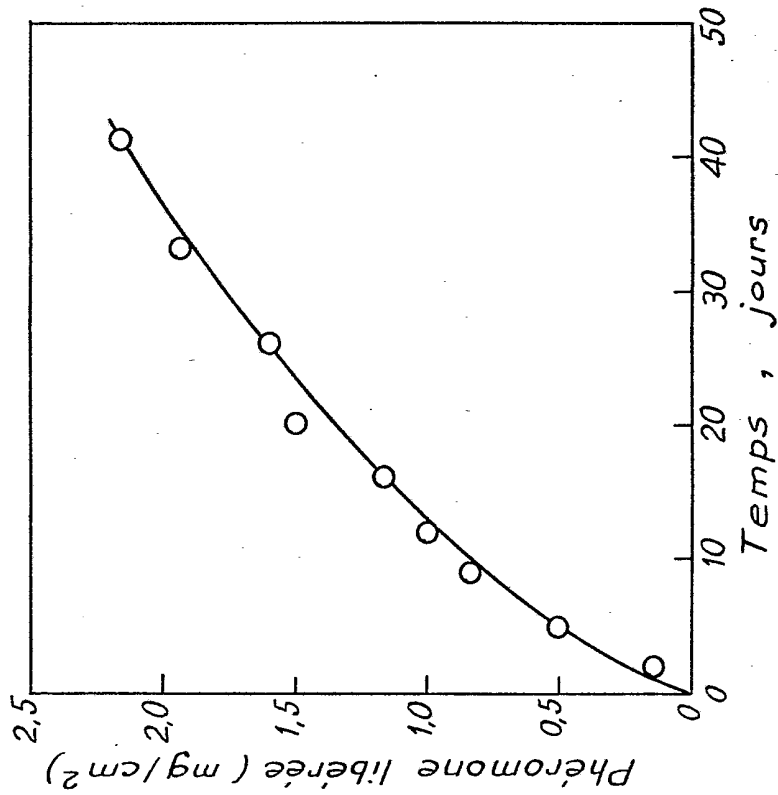


Fig. 9

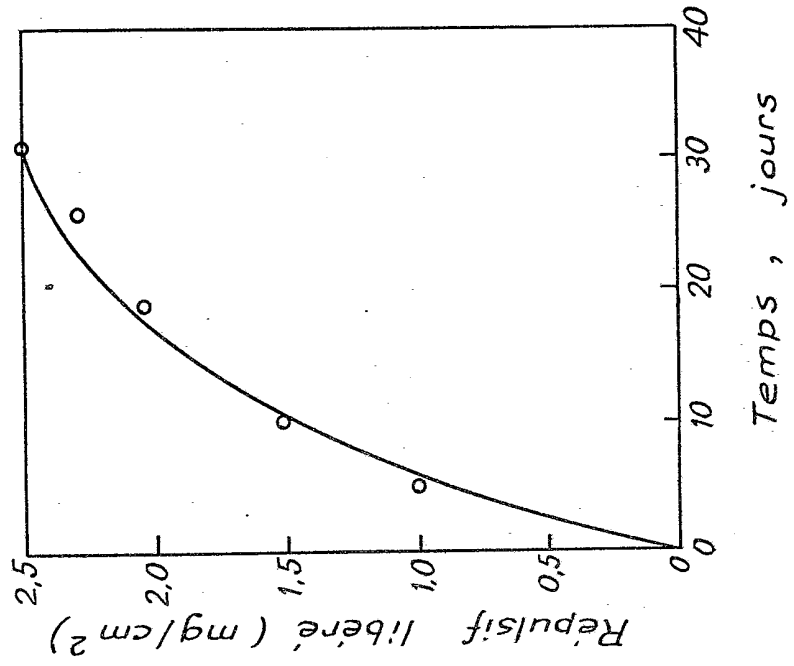


Fig. 8

