

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 133 522

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

②① N° d'enregistrement national :

22 02288

⑤① Int Cl⁸ : **A 01 N 25/28** (2022.01), A 01 N 63/14, 31/02, A 01 P
17/00, 19/00, A 01 N 25/22

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.03.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.09.23 Bulletin 23/38.

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

⑥③ 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) : GUERRET Olivier, MIRASSOU Audrey
et BOURRIGAUD Sylvain.

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

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤④ FORMULATIONS DE PHEROMONES ENCAPSULEES RESISTANTES AUX RAYONNEMENTS LUMINEUX.

⑤⑦ La présente invention concerne des microcapsules de
phéromone comprenant des particules de noir de carbone,
ainsi que leur procédé de fabrication et leur utilisation dans
la protection de cultures exposées à la lumière solaire ou ar-
tificielle.

FR 3 133 522 - A1



Description

Titre de l'invention : FORMULATIONS DE PHEROMONES EN-CAPSULEES RESISTANTES AUX RAYONNEMENTS

LUMINEUX

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

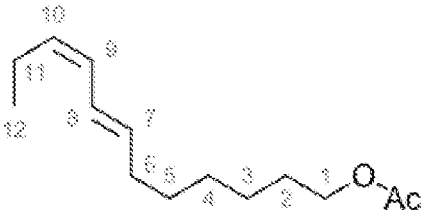
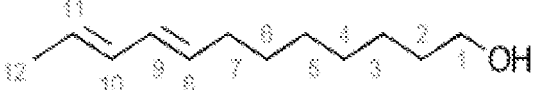
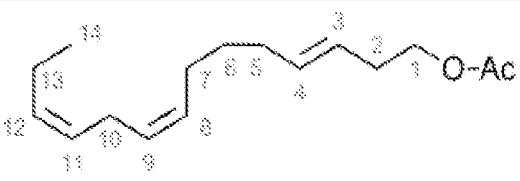
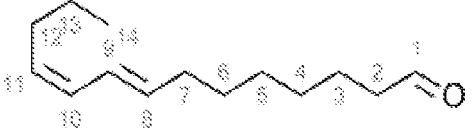
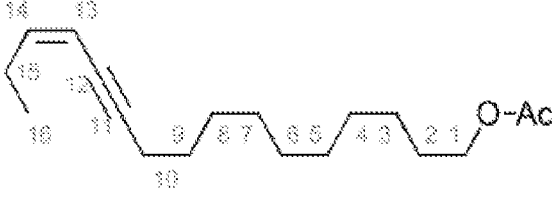
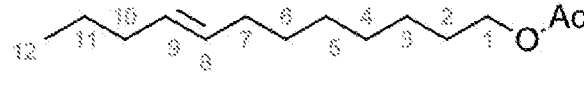
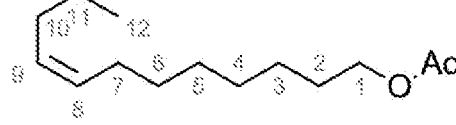
[0001] La présente invention concerne des formulations de phéromones encapsulées résistantes aux rayonnements lumineux. Plus particulièrement, elle concerne des microcapsules de phéromone comprenant des particules de noir de carbone, ainsi que leur procédé de fabrication et leur utilisation dans la protection, contre des animaux nuisibles tels que des insectes ou des mammifères, des plantes et des récoltes, en particulier en cas d'exposition à la lumière.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] L'encapsulation de phéromones est une méthode de choix pour permettre la délivrance de ces actifs dans des cultures, des parcs, des jardins ou des forêts, en particulier pour des phéromones utiles pour attirer des ravageurs ou pour perturber leur reproduction par un mécanisme de confusion sexuelle. Les phéromones ainsi vectorisées peuvent aussi bien être des phéromones d'insectes que des phéromones de mammifères.

[0003] La fonction naturelle d'une phéromone est de transporter une information d'un individu d'une espèce vers d'autres individus pour provoquer une réaction spécifique. Ces phéromones sont des molécules ou des mélanges de molécules très précis en termes de stéréochimie et en termes de ratio des composants. Dans le monde des produits phytosanitaires, leurs actions dans les champs doivent durer pendant des durées allant de 4 semaines à 6 mois. Si l'encapsulation permet de ralentir la diffusion par évaporation de la phéromone, elle ne garantit pas la durée d'efficacité du produit si la stabilité des actifs dans les capsules, avant leur évaporation, n'a pas été considérée. Plusieurs exemples de phéromones peuvent illustrer ce propos selon les familles d'animaux concernées. Le tableau 1 ci-dessous illustre ainsi les phéromones de certains lépidoptères contenant des composés insaturés conjugués.

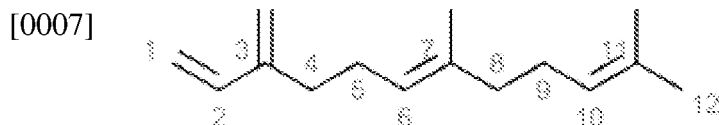
[0004] [Tableaux1]

Insecte (lépidoptère)	Composant principal de la phéromone
Lobesia	 (I)
Carpocapse	 (II)
Mineuse de la tomate	 (III)
Mineuse du marronnier	 (IV)
Processionnaire du pin	 (V)
<i>Amyelois transitella</i> (navel orangeworm en anglais)	 (VI)
<i>Grapholita molesta</i>	 (VIII) 

(IX)

[0005] De même, la phéromone d'alarme d'un grand nombre de pucerons est le b-farnesène de structure (VII) suivante :

[0006] [Chem. (VII)]



[0008] Cette phéromone est aussi un attractant des prédateurs des pucerons et peut être utilisée pour cette propriété pour protéger les cultures. Elle est sensible à la lumière (visible ou UV) et toute modification de géométrie ou de fonctionnalité altère l'utilisation de la molécule comme vecteur d'information pour les insectes (à la fois pour le puceron et pour ses prédateurs).

[0009] Tous les composés (I) à (VI) sont quant à eux des composés majoritaires des phéromones sexuelles des femelles des espèces. Le changement d'un paramètre structural de ces molécules les rend inefficaces. En particulier, les isomérisations des doubles liaisons *cis* éteignent l'activité de ces composés. Ces isomérisations peuvent être provoquées par des radicaux libres mais aussi par des interactions avec des photons de longueurs d'ondes variables.

[0010] De nombreuses études académiques ont étudié les phénomènes conduisant à l'isomérisation de ces composés au stockage (absence de lumière) et dans les champs (exposé à la lumière du jour et à l'air). Ainsi, Brown et al. (*Economic Entomology*, vol. 79, n°4, 1986, p. 923) étudient des formulations à base d'élastomères imprégnées des phéromones (I) et (II) permettant de limiter l'impact de la lumière sur ces phéromones. Ils montrent, comme d'autres travaux suivants (voir J. Vrkoc et al. *J. of Chem. Ecology*, 4, 5, 1988, p. 1347), que le choix du matériau est essentiel à une bonne stabilité des phéromones pendant le stockage et pendant l'usage en champ, les élastomères rouges ayant une moins bonne performance que les élastomères noirs qui ont eux-mêmes une moins bonne performance que les élastomères gris. D'après ces auteurs, le facteur favorisant le plus l'isomérisation des phéromones est d'abord le type de vulcanisation utilisé pour la fabrication des élastomères : celle au soufre, génératrice de disulfure, induit un très fort taux d'isomérisation tandis que celle aux résines phénoliques réticulées uréthanes ou peroxydes n'induisent pas d'isomérisation. Les phéromones étant souvent une composante très onéreuse des formulations phytosanitaires de confusion sexuelle ou d'autres techniques de lutte contre les ravageurs, il convient d'en optimiser la stabilité pendant l'utilisation pour en optimiser l'efficacité qui réside dans sa diffusion dans l'air.

[0011] Quand il s'agit de stabiliser ces phéromones à base de composés comportant des

systèmes insaturés conjugués photosensibles, les hommes du métier ont fait appel à des stabilisants chimiques.

- [0012] Par exemple, dans US5364969, les auteurs décrivent l'utilisation d'un anti-oxydant phénolique (comme le butylhydroxytoluène ou BHT) en combinaison avec un additif anti-UV : le Tinuvin® 536 de la famille des benzotriazoles. Dans US6252106, c'est le composé anti-UV Tinuvin® P de type benzotriazole qui est utilisé à des hauteurs comprises entre 0,1% et 10% en poids par rapport poids de la phéromone.
- [0013] Dans WO2002/080672, les auteurs mélangent les phéromones avec le di-tert-butyl-2,2'-méthylènedi-p-crésol (MBMBP) comme anti-oxydant et ce mélange est utilisé avec n'importe quel type de diffuseur de phéromones tels que des microcapsules (e.g. microcapsules à base d'urée, de gélatine ou de liposomes), des microbilles, des paillettes de plastique stratifié et des dispositifs mécaniques de plus grande taille tels que des fibres creuses ou des liens à torsader. Les auteurs indiquent que cet anti-oxydant peut être associé à des anti-UV tels que des noirs de carbone ou du dioxyde de titane mais aucun exemple particulier ne permet de corroborer cette possibilité, encore moins dans le cadre de l'utilisation de microcapsules. En effet, ces charges minérales ayant des tailles de particules de l'ordre du micron, leur insertion dans des microcapsules n'apparaît pas évidente. Au mieux peut-on envisager la présence simultanée de microcapsules de phéromones et de noirs de carbone ou l'utilisation d'autres systèmes de diffusion de plus grande taille.
- [0014] Dans WO2017/050956A1 et WO2016/131883A1, la demanderesse a décrit un procédé particulier d'encapsulation de phéromones ayant la particularité de ne pas nécessiter de réactions chimiques pour construire les microcapsules qui s'organisent sous l'action des forces d'attraction et de répulsion des composants gras et de l'eau contrôlées par un additifs de type HASE (Hydrophobic Alkali Swellable Emulsion en anglais). Dans ces demandes, les stabilisants des phéromones sont des molécules chimiques solubles avec la phéromone et restant au cœur des microcapsules. Les molécules stabilisantes sont la ter-butyl hydroquinone, le propyl gallate, le t-butyl-hydroxy anisole, le p-methyl-hydroxy-benzoate, le N,N-diéthyl-toluamide, le BHT, l'alpha-thioglycérine, les nitroxydes et les alcoxyamines. Ces produits sont des anti-oxydants connus et des anti-UV. Les tailles des particules obtenues sont de l'ordre de 0,1 à 10 µm si bien qu'il est difficile d'introduire des noirs de carbone qui ont des dimensions similaires.
- [0015] L'état de l'art actuel ne décrit donc pas de façon pour introduire des noirs de carbone dans des microcapsules contenant des phéromones qui pourraient résoudre le problème de la photosensibilité des phéromones dans les microcapsules utilisées comme diffuseurs.
- [0016] Les noirs de carbone sont produits industriellement selon différents procédés tels que

ceux décrits dans le brevet US9574087. Ces poudres se présentent sous forme de particules primaires regroupées, agglomérées en grappe. La taille des particules primaires peut être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres tandis que les agglomérats ont des tailles de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Les propriétés conférées par les noirs de carbone aux matériaux dans lesquels ils sont dispersés sont toujours liées à l'état de dispersion du noir de carbone dans ce matériau. Les applications habituelles des noirs de carbone sont dans le domaine des plastiques (par exemple la tuyauterie), des élastomères (par exemple les roues de véhicule), des encres et vernis, des peintures. Outre des propriétés mécaniques, les noirs de carbone apportent des propriétés électromagnétiques importantes (conductivité, absorption de rayonnements dans un spectre large par exemple). Le problème de la dispersion des noirs de carbone est spécifique à chaque type d'utilisation car les noirs de carbone sont à la fois très hydrophobes et très peu dispersibles dans les milieux organiques peu polaires.

- [0017] La demanderesse n'a pas trouvé d'exemple dans l'art antérieur permettant de combiner des noirs de carbone et des phéromones efficacement, et en particulier dans des formulations microencapsulées de phéromones.
- [0018] Pourtant, lorsqu'il s'agit de stabiliser la stéréochimie de phéromones comportant des systèmes conjugués telles que les composés de phéromones (I) à (IX), les anti-oxydants chimiques ou les anti-UV ne sont pas suffisants pour maintenir la bonne isomérisation lorsque les diffuseurs de phéromones sont exposés à la lumière solaire et l'utilisation de noirs de carbone pourrait apporter une solution économique et efficace à ce problème.
- [0019] Un cas tout à fait illustratif est celui du composé (VI) pour lequel les produits commerciaux doivent comprendre des contenants opaques pour préserver la molécule pendant plusieurs mois dans les champs. A titre d'exemple, il peut être fait mention des bombes aérosols des marques Semios ou Suterra (cf. J. Beck, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60, 8090).
- [0020] Un autre produit de la société Suterra, Check Mate F Now (numéro d'enregistrement EPA : 56336-38), se présente quant à lui sous la forme d'une suspension de microcapsules de phéromone dans l'eau contenant 1,16% du composé (VI). Ce produit couvre une culture pendant seulement 30 jours ce qui est inférieur à la durée théorique d'évaporation du composé traduisant une perte d'actif par dégradation chimique.
- [0021] Il existe donc encore un besoin de proposer de nouvelles formulations de phéromones sensibles à la lumière permettant de protéger ces phéromones des effets néfastes de la lumière et de prolonger l'efficacité de ces formulations dans le temps.

Résumé de l'invention

- [0022] La présente invention a ainsi pour objet des microcapsules ayant un diamètre médian D50 allant de 0,5 μm à 20 μm , de préférence de 1 μm à 10 μm , contenant une phéromone et des particules de noir de carbone.
- [0023] De préférence, les microcapsules selon l'invention comprennent :
- [0024] • un cœur comprenant un mélange de cire, d'huile, de phéromone (par exemple phéromone d'insecte ou de mammifère), et de particules de noir de carbone, de préférence dont les particules primaires ont un diamètre médian D50 allant de 10 nm à 50 nm, et
- une enveloppe extérieure solide entourant le cœur.
- [0025] L'enveloppe pourra comprendre plus particulièrement un copolymère de type HASE, éventuellement neutralisé, totalement ou partiellement, sous forme d'un sel de sodium, de potassium ou d'ammonium.
- [0026] Le cœur peut comprendre également un ou plusieurs additifs, de préférence choisi(s) parmi un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone, un additif anti-UV, un antioxydant et un mélange de ceux-ci. De préférence, le cœur comprend un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone.
- [0027] La présence des particules de noir de carbone dans les microcapsules permet de protéger la phéromone présente également dans ces microcapsules contre les rayonnements lumineux et éviter sa dégradation et/ou son isomérisation en présence de lumière. L'intégrité de la phéromone est ainsi préservée pendant sa durée d'exposition à la lumière, permettant d'avoir une plus longue efficacité.
- [0028] La présente invention a donc également pour objet l'utilisation des microcapsules selon l'invention, pour la protection d'une plante (en particulier d'une culture) ou d'une récolte contre des insectes ou des mammifères, en particulier lorsque ladite plante ou récolte est exposée à la lumière (e.g. lumière solaire ou artificielle).
- [0029] La présente invention concerne également un procédé de fabrication des microcapsules selon l'invention. Ce procédé comprend le mélange des ingrédients formant le cœur des microcapsules, à savoir notamment cire, huile, phéromone (par exemple phéromone d'insecte ou de mammifère), particules de noir de carbone, et éventuel(s) additif(s), la formation des cœurs des microcapsules à partir de ce mélange et leur enrobage avec le matériau constituant l'enveloppe extérieure. Ce procédé peut mettre en œuvre toute technique de formation de microcapsules, c'est-à-dire de dépôt d'une enveloppe autour d'un cœur, connue dans l'art.
- [0030] Lorsque l'enveloppe extérieure comprend un copolymère de type HASE, ledit procédé comprend avantageusement :
- [0031] (a) la préparation d'une phase grasse comprenant la cire, l'huile, la phéromone (par exemple phéromone d'insecte ou de mammifère), et les particules de noir de carbone,

et éventuellement un ou plusieurs additifs lorsqu'ils sont présents, la phase grasse ayant une température supérieure à la température de fusion de la cire,

[0032] (b) la préparation d'une solution aqueuse comprenant le copolymère de type HASE, la solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 7,6, notamment supérieur ou égal à 8, en particulier de 8 à 10, et une température substantiellement identique à celle de la phase grasse,

[0033] (c) l'ajout de la phase grasse à la solution aqueuse comprenant le copolymère de type HASE, et agitation de sorte à former une dispersion de gouttelettes de phase grasse dans la solution aqueuse, et

[0034] (d) l'acidification à un pH de 6 à 7,5, de préférence de 6,5 à 7,2.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0035] La présente invention a donc pour objet des microcapsules contenant à la fois des actifs de type phéromone et des charges de type particules de noir de carbone qui permettent de stabiliser ces actifs lorsqu'ils sont exposés à la lumière, typiquement pendant l'usage en champ, accroissant ainsi la durée d'efficacité de ces actifs.

Microcapsules

[0036] Les microcapsules selon l'invention ont un diamètre médian D50 allant de 0,5 μm à 20 μm , de préférence de 1 μm à 10 μm , et comprennent un cœur contenant le ou les actifs de type phéromone et les charges de type particules de noir de carbone, ce cœur étant entouré d'une enveloppe extérieure solide.

[0037] Par « diamètre médian D50 » de microcapsules, on entend, au sens de la présente invention, le diamètre médian d'une distribution de microcapsules, c'est-à-dire le diamètre tel que 50% des microcapsules en volume ont un diamètre inférieur ou égal à cette valeur et que 50% des microcapsules en volume ont un diamètre supérieur à cette valeur. Il est mesuré par diffraction laser, notamment à l'aide d'un appareil Mastersizer 3000, en particulier selon la méthode décrite dans la partie expérimentale.

[0038] Par « phéromone », on entend, au sens de la présente invention, une substance chimique ou un mélange de substances chimiques émis par un animal et qui représente un stimulus pour les individus de cette espèce animale. De telles molécules peuvent aussi stimuler les individus d'autres espèces comme par exemple la phéromone de territoire d'un prédateur tel que le renard qui peut être ressentie comme un message de danger par des espèces de rongeurs. Les phéromones peuvent être produites soit par des organismes vivants, soit par voie de synthèse chimique.

[0039] De préférence, les phéromones utilisées dans le cadre de la présente invention portent une fonction photosensible, telle qu'une ou des insaturations, de préférence des insaturations conjuguées.

[0040] Par « insaturation », on entend, au sens de la présente invention, une liaison double

C=C ou une liaison triple C≡C.

- [0041] Par « insaturations conjuguées », on entend, au sens de la présente invention, une insaturation telle que défini ci-dessus liée à une autre insaturation telle que défini ci-dessus par une liaison simple.
- [0042] La phéromone sera plus particulièrement une phéromone d'insecte ou de mammifère, telle qu'une phéromone de lépidoptère (tel qu'un lépidoptère du genre *Lobesia*, le carpocapse, la mineuse de la tomate (*Tuta absoluta*), la mineuse du marronnier, le processionnaire du pin ou *Amyelois transitella*), ou une phéromone de puceron.
- [0043] La phéromone peut être une phéromone de lépidoptère à longue chaîne insaturée, un terpène tel que l'une des molécules (I) à (VI), (VIII) et (IX) ci-dessus, un sesquiterpène tel que la molécule (VII) ci-dessus, ou un mélange de ceux-ci.
- [0044] La phéromone pourra être plus particulièrement choisie parmi les molécules (I) à (IX) ci-dessus et leurs mélanges.
- [0045] Les particules de noir de carbone sont constituées de particules primaires qui peuvent s'agglomérer entre elles pour former des agglomérats. De préférence, les particules primaires ne sont pas ou sont faiblement agglomérées dans les microcapsules selon l'invention. Elles sont donc de préférence dispersées dans les microcapsules.
- [0046] De préférence, les particules primaires des particules de noir de carbone utilisées dans le cadre de la présente invention ont un diamètre médian D50 allant de 10 nm à 50 nm, notamment de 10nm à 40nm, par exemple de 11nm à 30nm, en particulier de 12nm à 20nm.
- [0047] Par « diamètre médian D50 » des particules primaires de noir de carbone, on entend, au sens de la présente invention, le diamètre médian d'une distribution de particules primaires de noir de carbone, c'est-à-dire le diamètre tel que 50% des particules en volume ont un diamètre inférieur ou égal à cette valeur et que 50% des particules en volume ont un diamètre supérieur à cette valeur. Il est mesuré par microscopie électronique, notamment comme décrit dans E.A. Grulke, S.B. Rice, J. Xiong, K. Yamamoto, T.H. Yoon, K. Thomson, M.Saffaripour, G. Smallwood, J.W. Lambert, A.J. Stromberg, R. Macy, N. Briot, D. Qian, Size and shape distributions of carbon black aggregates by transmission electron microscopy, *Carbon* (2018).
- [0048] Les particules de noir de carbone préférées sont des particules de noir de carbone destinées à des applications dans les encres et les revêtements de surface, tels que les grades 430, 700, 800, 1100 et 1300 de la marque Monarch® ou les grades 1200, 1600 et 1800 de la marque Emperor® de la société Cabot ou les grades des marques Special Black, Printex®, Aroclor® et NIPex® de la société Orion Specialty Carbon Blacks.
- [0049] De préférence, les microcapsules selon l'invention comprennent un cœur contenant le ou les actifs de type phéromone et les charges de type particules de noir de carbone, ce cœur étant entouré d'une enveloppe extérieure solide.

Cœur des microcapsules

- [0050] Le cœur des microcapsules représente avantageusement de 90% à 99,9% en poids du poids des microcapsules.
- [0051] Le cœur comprend un mélange de phéromone (par exemple d'insecte ou de mammifère) et de particules de noir de carbone, et avantageusement une cire et une huile.
- [0052] De préférence, le cœur comprend, notamment est constitué par, un mélange de cire, d'huile, de phéromone (par exemple d'insecte ou de mammifère), de particules de noir de carbone, et d'un ou plusieurs additifs, de préférence choisi(s) parmi un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone, un additif anti-UV, un antioxydant et un mélange de ceux-ci. De préférence, le cœur comprend un additif dispersant, de préférence non ionique.
- [0053] Le cœur contiendra avantageusement, par rapport au poids du cœur :
- [0054] • de 0,5% à 30%, notamment de 0,5% à 20%, de préférence de 1% à 10%, en poids de phéromone (par exemple d'insecte ou de mammifère),
- de 0,01% à 10%, de préférence de 0,1% à 5%, en poids des particules de noir de carbone,
- de 0,5% à 50%, notamment de 0,5% à 30%, de préférence de 1 à 20%, en poids de cire, et
- de 20 à 95%, notamment de 30 à 90%, de préférence 40 à 80%, en poids d'huile.
- [0055] Le cœur contiendra de préférence, par rapport au poids du cœur :
- [0056] • de 0,5% à 30%, notamment de 0,5% à 20%, de préférence de 1% à 10%, en poids de phéromone (par exemple d'insecte ou de mammifère),
- de 0,01% à 10%, de préférence de 0,1% à 5%, en poids des particules de noir de carbone,
- de 0,5% à 50%, notamment de 0,5% à 30%, de préférence de 1% à 20%, en poids de cire,
- de 20% à 95%, notamment de 30% à 90%, de préférence de 40% à 80%, en poids d'huile, et
- jusqu'à 10% (e.g. 0,01% à 10%), notamment jusqu'à 5%, de préférence de 0,1% à 5%, en poids d'un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone par rapport au poids du cœur.
- [0057] De préférence, l'additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone est présent dans le cœur en une quantité pondérale inférieure ou égale à celle des particules de noir de carbone.
- [0058] En particulier, le cœur pourra contenir jusqu'à 10% (e.g. 0,01% à 10%), notamment jusqu'à 5%, de préférence de 0,1% à 5%, d'un ou plusieurs additifs.

[0059] Par « cire », on entend, au sens de la présente invention, un composé lipophile et solide à température ambiante (environ 25°C) et pression atmosphérique (1013,25 hPa), de préférence d'origine naturelle. De préférence, la cire à une température de fusion supérieure à 45°C à pression atmosphérique.

[0060] Les cires susceptibles d'être utilisées dans une composition selon l'invention peuvent être choisies parmi les cires d'origine animale, les cires d'origine végétale, les cires minérales, les cires de synthèse et leurs mélanges. A titre de cire d'origine animale, on peut citer la cire d'abeille, la cire de lanoline, ou encore la cire d'insectes de Chine. A titre de cire d'origine végétale, on peut citer la cire de riz, la cire de carnauba, la cire de candelilla, la cire de jojoba, la cire d'ouricurry, la cire d'alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, ou encore la cire de sumac. A titre de cire minérale, on peut citer la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines, ou encore l'ozokérite. A titre de cire de synthèse, on peut citer les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, ou encore des copolymères cireux et leurs esters. Les dérivés hydrogénés des cires citées précédemment peuvent également être utilisés comme cire dans le cadre de la présente invention. On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles d'origine animale ou végétale ayant des chaînes grasses insaturées, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, ou encore l'huile de lanoline hydrogénée, ainsi que le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1-propane). On peut également utiliser des cires obtenues par transestérification et hydrogénation d'huiles d'origine végétale, telles que l'huile de ricin ou d'olive, comme les cires vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64®, Phytowax ricin 22L73® et Phytowax Olive 18L57® par la société SOPHIM.

[0061] Avantageusement, la cire est choisie dans le groupe constitué par la cire d'abeille, la cire de lanoline, la cire d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de carnauba, la cire de candelilla, la cire de jojoba, la cire d'ouricurry, la cire d'alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, et leurs mélanges.

[0062] Par « huile », on entend, au sens de la présente invention, un composé gras, liquide à température ambiante et pression atmosphérique, non miscible à l'eau et non volatil.

[0063] L'huile selon l'invention pourra être choisie parmi les huiles d'origine végétale, les huiles d'origine animale, les huiles de synthèse, et leurs mélanges ; de préférence choisie parmi les huiles d'origine végétale, les huiles d'origine animale, et leurs mélanges. L'huile d'origine végétale sera avantageusement choisie dans le groupe constitué par l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de maïs, l'huile d'olive, l'huile de raisin, l'huile de noix, l'huile de lin, l'huile

de palme, l'huile de coco, l'huile d'argan, l'huile d'avocat, l'huile d'amande, l'huile de noisette, l'huile de pistache, l'huile de riz, l'huile de coton, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, et leurs mélanges. L'huile d'origine animale sera avantageusement choisie dans le groupe constitué par l'huile de foie de morue, l'huile de requin et leurs mélanges.

- [0064] Un ou plusieurs additifs peuvent également être présents dans le cœur des microcapsules, de préférence choisi(s) parmi un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone, un additif anti-UV, un antioxydant et un mélange de ceux-ci.
- [0065] L'additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone peut être le Disperbyk® 163 de la société Byk Chemie ou encore le produit Borchì® Gen 0451 de la société Borchers. De tels dispersants peuvent être préparés selon EP2091984 ou encore EP2125909 dont l'enseignement est incorporé par référence concernant les compositions et les copolymères utiles comme agent dispersant.
- [0066] Des additifs anti-UV ou des antioxydants bien connus de l'homme du métier peuvent être ajoutés pour limiter les réactions d'oxydation provoquées par l'oxygène à la surface des particules tels que le tert-butylhydroxytoluène (BHT), le tert-butylhydroxyanisole (BHA), le tocophérol, l'oxybenzone, l'octabenzone, les dérivés de la famille des benzotriazoles (tels que le 2-(2'-hydroxy-3',5'-tertamylphényl)benzotriazole, ou le 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-méthyl-phényl)-5-chlorobenzotriazole), le gallate de propyle, ou les dérivés de la 4-tétraméthyl-pipéridine, notamment connus sous le nom de HALS (« hindered amine light stabilizers » en anglais, soit photo-stabilisants à amine encombrée) et décrits dans Schaller, C., Rogez, D. & Braig, A. « Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. » J Coat Technol Res 6, 81–88 (2009), et ses nitroxydes (obtenus par oxydation des HALS comme indiqué dans FR2788272).

Enveloppe des microcapsules

- [0067] L'enveloppe comprendra avantageusement un copolymère de type HASE, éventuellement neutralisé, totalement ou partiellement, sous forme d'un sel de sodium, de potassium ou d'ammonium.
- [0068] Par « copolymère de type HASE » (HASE étant l'abréviation de « Hydrophobically modified Alkali Swellable Emulsion », à savoir émulsion pouvant gonfler en milieu alcalin modifiée de manière hydrophobe), on entend, au sens de la présente invention, un copolymère d'acide (méth)acrylique (e.g. acide méthacrylique), d'acrylate d'alkyle, (e.g. acrylate d'éthyle) et d'un ou plusieurs macromonomères hydrophobes de formule Chem. A suivante :

[0069] [Chem.A]



[0070] dans laquelle :

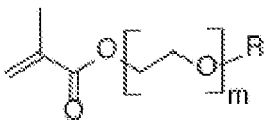
- [0071] • m est un entier supérieur ou égale à 5, de préférence compris entre 10 et 30, et
- R un groupement hydrocarboné de formule C_nH_{2n+1} dans lequel n est un entier compris entre 9 et 25, de préférence entre 10 et 22 et encore préférentiellement égal à 12, 16 ou 22. Le groupe R est donc hydrophobe

[0072] Par « neutralisé, totalement ou partiellement », on entend, au sens de la présente invention, que l'ensemble ou une partie des fonctions acides carboxyliques (COOH) portées par le copolymère de type HASE sont sous forme de sel, et plus particulièrement sous forme de sel de sodium, de potassium ou d'ammonium.

[0073] Avantageusement, le copolymère de type HASE comprend, notamment est constitué de, par rapport au poids total du copolymère :

- [0074] • entre 30% et 40% en poids d'unités de répétition issues d'acide méthacrylique,
- entre 45% et 60% en poids d'unités de répétition issues d'acrylate d'éthyle, et
- entre 5% et 20% en poids d'unités de répétition issues d'un macromonomère de formule Chem. A suivante :

[0075] [Chem.A]



[0076] dans laquelle :

- [0077] • m est un entier supérieur ou égale à 5, de préférence compris entre 10 et 30, et
- R un groupement hydrocarboné de formule C_nH_{2n+1} dans lequel n est un entier compris entre 9 et 25, de préférence entre 10 et 22 et encore préférentiellement égal à 12.

[0078] Le copolymère de type HASE peut être préparé par exemple selon l'une des méthodes décrites dans WO2011/104599, WO2011/104600 et EP1778797. Il peut s'agir du Pharma 38 ou du Viscoatex 730LV de la société Coatex.

Procédé de fabrication

[0079] Les microcapsules selon l'invention peuvent être préparées selon le procédé décrit précédemment, et en particulier selon les étapes (a) à (e) lorsque l'enveloppe extérieure comprend un copolymère de type HASE. Les microcapsules seront avantageusement préparées sous forme d'une suspension aqueuse.

Etape (a)

- [0080] La phase grasse est préparée à l'étape (a) de sorte à obtenir un mélange de cire, d'huile, de phéromone (par exemple phéromone d'insecte ou de mammifère), de particules de noir de carbone, et d'un ou plusieurs additifs (de préférence choisi(s) parmi un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone, un additif anti-UV, un antioxydant et un mélange de ceux-ci) ayant la composition du cœur décrit ci-avant.
- [0081] La phase grasse est maintenue, de préférence sous agitation, à une température supérieure à la température de fusion de la cire de sorte à être liquide. Dans un mode de réalisation particulier, la phase grasse est à une température de 50°C à 85°C, notamment de 60°C à 80°C.
- [0082] Avantagusement, la phase grasse est préparée par mélange de l'huile et du ou des additifs (en particulier l'additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone) qui est chauffée à une température supérieure à la température de fusion de la cire, puis ajout de la cire, puis ajout des particules de noir de carbone et de la phéromone.

Etape (b)

- [0083] La solution aqueuse de l'étape (b) pourra être préparée en basifiant une solution aqueuse comprenant le copolymère de type HASE par ajout d'une base, de sorte à obtenir un pH supérieur ou égal à 7,6, notamment supérieur ou égal à 8, en particulier de 8 à 10. Cette base sera avantagusement choisie parmi le carbonate de sodium ou de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou l'ammoniac en solution aqueuse, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et leurs combinaisons.
- [0084] Avantagusement, la solution aqueuse comprend de 0,1% à 10%, en particulier de 0,1% à 5%, de préférence de 0,1% à 1%, en poids du copolymère de type HASE par rapport au poids de la solution aqueuse.
- [0085] Cette solution aqueuse est ensuite chauffée à une température substantiellement identique à celle de la phase grasse.
- [0086] Par « température substantiellement identique » à celle de la phase grasse, on entend avantagusement une température ne variant pas de plus de 10°C, notamment de plus de 5°C, par rapport à la température de l'étape (a). De préférence, la température de l'étape (b) sera identique à celle de l'étape (a).
- [0087] Ainsi, la solution aqueuse est avantagusement à une température de 50°C à 85°C, notamment de 60°C à 80°C.

Etape (c)

- [0088] Dans cette étape, la phase grasse ayant la température de l'étape (a) est ajoutée à la solution aqueuse ayant la température de l'étape (b). Les gouttelettes de phase grasse formées dans la solution aqueuse formeront le cœur des microcapsules.

Etape (d)

- [0089] L'acidification permet de faire précipiter le copolymère de type HASE présent dans la solution aqueuse sur les gouttelettes qui deviennent alors des microcapsules comprenant le cœur à base de la phase grasse entouré de l'enveloppe solide à base du copolymère de type HASE. Ces particules sont dispersées dans l'eau et forment ainsi une suspension aqueuse des microcapsules.
- [0090] Dans un mode de réalisation particulier, l'acidification est réalisée par ajout d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, un acide organique de type acide carboxylique (particulièrement l'acide acétique ou l'acide propionique) ou un mélange de ceux-ci, notamment de l'acide phosphorique, jusqu'à atteindre un pH de 6 à 7,5, de préférence de 6,5 à 7,2. Cet acide est de préférence ajouté sous forme d'une solution aqueuse.
- [0091] La température de la suspension aqueuse des microcapsules ainsi obtenue est ensuite avantageusement amenée à une température inférieure au point de fusion de la cire, notamment à une température comprise entre 20°C et 30°C.
- [0092] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé met en œuvre les étapes ci-dessous.
- [0093] – Première étape (étape (a)) : Dans un mélangeur muni d'un système de chauffe et d'une agitation mécanique, l'huile et le ou les additifs, tels que l'additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone, sont mélangés et amenés à une température supérieure à la température de fusion de la cire, puis la cire est ajoutée. Le mélange est homogénéisé avant d'ajouter les particules de noir de carbone et la phéromone. Cette phase représente une quantité Q exprimée en kilogramme.
- Deuxième étape (étape (b)) : Dans un réacteur muni d'un agitateur à fort cisaillement, l'eau, de préférence en une quantité Q, et le copolymère de type HASE, de préférence à hauteur de 0,1% à 10% p/p, notamment de 0,1% à 5% p/p, de préférence de 0,1% à 1% p/p, sont mélangés, puis le pH est amené à une valeur supérieure ou égale à 8, notamment de 8 à 10, au moyen d'une solution basique, de préférence à une concentration de 5% à 10% p/p, d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium, ou d'ammoniac. Lorsque la solution est limpide, la température est amenée à la température du mélange de la première étape.
- Troisième étape (étape (c)) : Le mélange de la première étape (phase grasse) est ajouté sous agitation à la phase aqueuse de sorte à former des gouttelettes. Lorsque l'addition est terminée, l'agitation peut être poursuivie, notamment pendant 10 min à 2 heures.
- Quatrième étape (étape (d)) : Le pH est amené à une valeur de 6 à 7,5, de

préférence de 6,5 à 7,2, au moyen d'une solution d'acide, tel que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, notamment à une concentration de 2 à 10% en poids. L'acidification permet la coalescence du copolymère de type HASE à la surface des gouttelettes, formant ainsi l'enveloppe solide autour des cœurs des microcapsules. La suspension aqueuse résultante des microcapsules est alors amenée à la température ambiante, éventuellement sous agitation.

Utilisation

- [0094] La présente invention concerne également l'utilisation des microcapsules selon l'invention pour la protection contre des insectes ou des mammifères d'une plante (en particulier une culture) ou d'une récolte, en particulier lorsque ladite plante ou récolte est exposée à la lumière, par exemple solaire ou artificielle.
- [0095] Les phéromones permettront d'influencer le comportement d'animaux tels que les insectes (e.g. lépidoptères ou pucerons), les rongeurs, ou encore les gibiers (e.g. chevreuils, cerfs, daims, sangliers) responsables de dégâts sur les plantes (en particulier les cultures) et les récoltes. La ou les phéromones seront choisies en fonction de l'animal (e.g. l'insecte ou le mammifère) contre lequel on souhaite protéger la plante ou la récolte. Par exemple, la phéromone pourra être choisie pour leurrer un lépidoptère selon un protocole de piégeage ou selon un protocole de confusion sexuelle.
- [0096] Les microcapsules selon l'invention, plus particulièrement sous forme d'une suspension aqueuse, pourront être appliquées au moyen de techniques connues de l'homme du métier sur des supports présents dans le lieu de stockage (murs, poteaux, sols...) ou sur des sacs contenant les graines.
- [0097] Dans le cas de la protection d'une plante, les microcapsules, notamment sous forme d'une suspension aqueuse, pourront plus particulièrement être appliquées sur les plantes, notamment sur leur feuillage, par exemple au moyen d'un système de pulvérisation.
- [0098] Les plantes à protéger seront avantageusement des cultures. Ces cultures peuvent être par exemple sous forme d'une parcelle couverte (e.g. serre, nurserie) ou d'une parcelle ouverte (e.g. champs, forêt).
- [0099] De préférence, les plantes à protéger sont la vigne, les grandes cultures (le riz, le maïs, le coton, le soja, le tournesol ...), les cultures maraichères (les tomates, les salades, les poivrons, les melons, les concombres, les choux, les épinards ...), les arbres (e.g. les arbres fruitiers ou d'ornement (les pommiers, les pêchers, les poiriers, les agrumes, les amandiers ...), les forêts (les forêts de pin, les forêts de chênes ...)), ou les arbustes (les buis ...).
- [0100] Les récoltes à protéger seront plus particulièrement des graines telles que du blé, du maïs Il s'agira de protéger ces graines pendant le stockage.

FIGURE

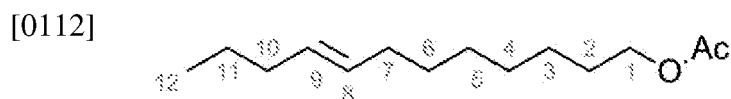
- [0101] [Fig.1] : photographie obtenue par microscopie optique des microcapsules obtenues à l'exemple 1.
- [0102] [Fig.2] : suivi de l'isomérisation dans le temps de la phéromone de formule (I) encapsulée dans des microcapsules avec ou sans particules de noir de carbone et soumises à un rayonnement lumineux (lumière du jour).

EXEMPLES

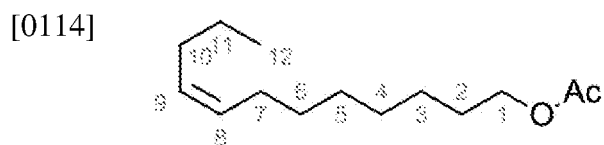
- [0103] - Les phéromones utilisées dans les exemples sont fabriquées par la demanderesse selon les méthodes connues de l'homme de l'art. Les copolymères de type HASE utilisés, à savoir Pharma 38 et Viscoatex 730VL, ont été fournis commercialement par la société Coatex. Les particules de noir de carbone utilisées dans les exemples sont constituées de particules primaires ayant un diamètre médian D50 de 14 à 20 nm.
- [0104] - La taille des microcapsules est mesurée par analyse par diffraction de la lumière avec un appareil Mastersizer 3000 par diffraction d'un rayon laser. Le protocole de mesure est le suivant :
- [0105] On prépare tout d'abord les échantillons en dispersant 0,5g de formulation dans 100ml d'eau déminéralisée sous agitation magnétique pendant 10 min. Puis on procède à la mesure des tailles de particules en prenant soin tout d'abord d'aligner l'appareil et de mesurer le bruit de fond pour enregistrer les phénomènes de diffraction engendrés par l'eau. L'échantillon est ensuite introduit dans la cellule de mesure et 5 mesures successives sont effectuées. La taille des particules est alors déterminée en prenant la moyenne de ces 5 mesures.
- [0106] - L'analyse des teneurs en phéromone est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un détecteur à ionisation de flamme sur un appareil Agilent - HP séries II 5890.
- [0107] - Les études de relargage des phéromones sont réalisées dans des étuves ventilées sans hublot de manière à ne pas subir de rayonnement lumineux. Ces études sont réalisées selon deux méthodes, soit par suivi de perte de poids des échantillons, soit par suivi de la concentration résiduelle de la phéromone dans l'échantillon par CPG.
- [0108] - Les études de vieillissement accéléré sous lumière pour étudier la dégradation photochimique (par exemple une isomérisation) sont réalisées à la lumière du jour ou au laboratoire au moyen d'un simulateur solaire de table, le Solartest 1200.
- [0109] - La microscopie optique est réalisée sur un microscope AXIO PLAN 2 de marque ZEISS. Les observations des échantillons sont réalisées en transmission avec un objectif 40x plan et 20x plan. Une caméra AxioCam ICC3 de marque ZEISS permet de visualiser les images sur un écran d'ordinateur.
- [0110] Pour l'exemple 3b le mélange phéromonal de la *Grapholita molesta* a été utilisé. Ce

mélange est composé des deux molécules (VIII) et (IX) suivantes dans un ratio 15/85 :

[0111] [Chem. (VIII)]



[0113] [Chem. (IX)]



Exemple 1 : Microcapsules avec la phéromone (I)

[0115] Dans réacteur en verre double enveloppe de 500 mL, muni d'une agitation mécanique, 200 g d'huile de tournesol sont introduits, puis 2 g de Disperbyk® 163 (additif dispersant les particules de noir de carbone). Le mélange est porté à une température de 80°C, puis 90g de cire d'abeille purifiée sont ajoutés. Une fois revenu à 80°C, 2g de particules de noir de carbone Emperor® 1200 sont ajoutés. Après quelques secondes, le mélange devient noir de façon homogène et 15g de phéromone (I) sont alors ajoutés. La formulation de cœur est laissée sous agitation pendant la préparation de la formulation d'enveloppe.

[0116] Dans un réacteur double enveloppe de 1L, muni d'un agitateur magnétique, 307 mL d'eau désionisée sont ajoutés, puis 9,6g de Viscoatex 730LV (soit 3,2g de matière sèche). Une solution de soude à 10% est alors coulée au goutte à goutte de manière à atteindre le pH de 8,5. Cela correspond à une masse de 5,2g de solution de soude sous agitation. La formulation devient épaisse et translucide avec des reflets bleutés. La température de la solution est alors amenée à 80°C.

[0117] Au moyen d'une pompe péristaltique, on transvase la formulation de cœur dans le réacteur de 1L à raison d'un débit de 5 mL par minute. De manière à ne pas figer la phase huileuse dans les tuyaux de transvasement, ceux-ci sont plongés dans un bain-marie à 80°C.

[0118] La viscosité du milieu augmente progressivement. A la fin de l'addition, on maintient l'agitation pendant une heure supplémentaire en arrêtant la chauffe. Lorsque la température atteint 60°C, on ajoute 11 mL d'une solution d'acide phosphorique à 4% en poids sous vive agitation. La formulation devient fluide et atteint un pH de 6,7. Une fois que l'ensemble est revenu à température ambiante, on récupère une suspension de microcapsules grise.

Caractéristiques obtenues :

- [0119] • Extrait sec : 48%
- Taux d'encapsulation T : 99,7%

[0120] $T = (\text{quantité de (I) total} - \text{quantité de (I) dans l'eau}) / \text{quantité de (I) total}$

- [0121] • Diamètre médian D50 : 7 μm
- Caractérisation par microscopie : cf. photo en [Fig.1]
- [0122] Cette photo montre que les particules de noir de carbone sont à l'intérieur des microcapsules.
- [0123] • Relargage de la phéromone en étuve à 30°C :
- [0124] 2 g de la suspension de microcapsules sont déposés dans des coupelles plastiques et mise en étuve. Le T0 de l'étude a lieu 24heures après cette mise en étuve. Une coupelle est alors analysée régulièrement par mesure de son poids et par analyse par CPG pour estimer le relargage de la phéromone dans ces conditions. Pour une étude sur 80 jours, une coupelle est prélevée à J3, J7, J12, J20, J31, J40, J60 et J80.
- [0125] On observe un relargage contrôlé durant plusieurs semaines. Ainsi, la présence de particules de noir de carbone dans les microcapsules ne gêne en rien l'encapsulation et le relargage prolongé de la phéromone.
- [0126] • Suivi du ratio isomérique dans le temps :
- [0127] Les résultats obtenus sont présentés sur la [Fig.2]. Les mesures montrent que l'isomérisation de la phéromone (I) est moins rapide pour la formulation avec les particules de noir de carbone que pour le témoin correspondant à la même formulation dépourvue de particules de noir de carbone. Cela illustre la meilleure stabilité des phéromones dans les microcapsules selon l'invention.
- [0128] **Exemple 2 : Microcapsules avec la phéromone (VI) et différentes teneurs de particules de noir de carbone**
- [0129] Les microcapsules de cet exemple ont été préparées selon la procédure décrite à l'exemple 1 en utilisant les ingrédients mentionnés dans le Tableau 2 ci-dessous (le ou les additif(s) étant ajouté(s) juste après l'huile).

[0130] [Tableaux2]

Partie de la microcapsule	Ingrédient	Exemple 2a	Exemple 2b	Exemple 2c
		Poids en g		
Formulation du cœur	Phéromone (VI)	3,00	3,03	2,95
	Huile de tournesol	64,83	65,13	65,33
	Cire d'abeille	0,65	0,63	0,68
	Emperor® 1600 (noir de carbone)	0,63	0,33	0,15
	BHT (antioxydant)	1,902	1,80	1,91
Formulation de l'enveloppe	Eau déminéralisée	166,86	167,86	167,83
	Viscoatex 730LV (en g de matière sèche)	1,5	1,5	1,5
	Soude à 10%	2,73	2,73	2,73
	H ₃ PO ₄ à 4%	4,53	3,65	3,58
Teneur en noir de carbone par rapport à la formulation de cœur		0,9%	0,465%	0,2%

[0131] Les rendements d'encapsulation obtenus avec les trois formulations 2a à 2c sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous. Ils montrent que la présence de particules de noir de carbone dans la microcapsule, quelle que soit leur teneur, n'altère pas l'encapsulation de la phéromone dans les microcapsules.

[0132] [Tableaux3]

	Exemple 2a	Exemple 2b	Exemple 2c
Dosage de la substance active totale	1,19%	1,26%	1,19%
Dosage de la substance active libre	0,01%	0,003%	0,012%
Rendement d'encapsulation	99,19%	99,33%	98,94%

[0133] **Exemple 3 : Microcapsules avec différentes phéromones et différentes formulations**

[0134] Les microcapsules de cet exemple ont été préparées selon la procédure décrite à l'exemple 1 en utilisant les ingrédients mentionnés dans le Tableau 4 ci-dessous (le ou les additif(s) étant ajouté(s) juste après l'huile).

[0135] [Tableaux4]

Partie de la microcapsule	Ingrédient	Exemple 3a	Exemple 3b	Exemple 3c	Exemple 3d
		Poids en g			
Formulation du cœur	Phéromone	130,2	36,6	57,3	5,5
	Huile de tournesol	350,6	230,0	378,0	120
	Cire d'abeille	3,5	94,0	155,3	1,2
	Emperor® 1600 (noir de carbone)	0,45	0,4	0,6	0,6
	Oxybenzone (additif anti-UV)	11,9	-	8,9	0,7
	BHT (antioxydant)	11,8	8,5	15,2	3,5
Formulation de l'enveloppe	Eau déminéralisée	500	800,0	1250,0	300,0
	Pharma 38 (en g de matière sèche)	17,6	13,2	23,5	4,9
	Soude à 10%	30,5	23,6	41,7	8,8
	H ₃ PO ₄ à 4%	1,9	17,6	47,8	10,5
Nature de la phéromone		(II)	(VIII) / (IX)	(I)	(VI)

[0136] Les rendements d'encapsulation obtenus avec les quatre formulations 3a à 3d sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous. Ces rendements sont très bons quelle que soit la formulation.

[0137] [Tableaux5]

	Exemple 3a	Exemple 3b	Exemple 3c	Exemple 3d
Dosage de la substance active totale	12,3%	2,46%	2,7%	1,15%
Dosage de la substance active libre	0,45%	0,008%	0,01%	0,019%
Rendement d'encapsulation	97,6%	99,4%	99,63%	98,3%

[0138] **Exemple 4 : Microcapsules de phéromone (VI) avec différents polymères encapsulants**

[0139] Les microcapsules de cet exemple ont été préparées selon la procédure décrite à l'exemple 1 en utilisant les ingrédients mentionnés dans le Tableau 6 ci-dessous (le ou les additif(s) étant ajouté(s) juste après l'huile).

[0140] [Tableaux6]

Partie de la microcapsule	Ingrédient	Exemple 4a	Exemple 4b
		Poids en g	
Formulation du cœur	Phéromone (VI)	10,8	10,5
	Huile de tournesol	231,8	231,7
	Cire d'abeilles	23	23
	Emperor® 1600 (noir de carbone)	1,16	1,16
	BHT (antioxydant)	6,4	6,8
Formulation de l'enveloppe	Eau déminéralisée	600	572
	Viscoatex 730LV (en g de matière sèche)	5,34	-
	Pharma 38 (en g de matière sèche)	-	9,4
	Soude à 10%	9,7	16,8
	H ₃ PO ₄ à 4%	13	19,85

[0141] Cet exemple montre que différents copolymères de type HASE peuvent être utilisés pour fabriquer des microcapsules de phéromone selon l'invention comprenant des particules de noirs de carbone.

[0142] **Exemple 5 : Effet des particules de noir de carbone dans la protection des phéromones**

[0143] Des microcapsules à base de phéromone (VI) et divers additifs anti-UV en lieu et place des particules de noir de carbone ont été préparées selon le procédé de l'exemple 1 en utilisant les ingrédients mentionnés dans le Tableau 7 ci-dessous (le ou les additif(s) étant ajouté(s) juste après l'huile).

[0144] [Tableaux7]

Partie de la microcapsule	Ingrédient	Ex. 5a*	Ex. 5b	Ex. 5c*	Ex. 5d*
		Poids en g			
Formulation du cœur	Phéromone (VI)	2,97	3,08	3,00	3,03
	Huile de tournesol	45,71	48,40	45,70	46,30
	Cire d'abeille	18,60	19,38	18,60	18,60
	Additif anti-UV	1,10	0,33	1,10	0,63
	BHT (antioxydant)	1,80	1,88	1,90	1,90
Formulation de l'enveloppe	Eau déminéralisée	161,02	162,08	161,03	160,58
	Pharma 38 (en g de mat. sèche)	2,67	2,78	2,67	2,64
	Soude à 10%	4,73	4,93	4,73	4,73
	H ₃ PO ₄ à 4%	5,20	0,68	5,05	5,45
Anti UV étudié		Oxybenzone	Noir de charbon	Tinuvin® 571	TiO ₂

[0145] * exemples comparatifs

[0146] La phéromone (VI) est très fragile et se réarrange très facilement en isomère E,Z sous l'effet de la lumière visible. Après exposition des microcapsules des exemples 5a à 5d à la lumière du jour sur des plaquettes en carton, l'évolution de la concentration des différents isomères restant dans les microcapsules est mesurée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 8 ci-dessous.

[0147] [Tableaux8]

	Taux de phéromone (VI) et de ses isomères dans les microcapsules (Ratio phéromone (VI) / isomères)			
	Exemple 5a	Exemple 5b	Exemple 5c	Exemple 5d
Jour 0	100 % (96/4)			
Jour 5	92 %	97 %	95 %	95 %
Jour 10	85 %	95 %	90 %	88 %
Jour 15	79 % (90,7/9,3)	92 % (96/4)	84 % (91,7/8,3)	83 % (90,3/9,7)

[0148] Ces résultats montrent une meilleure stabilité (conservation du ratio isomérique initial) de l'actif étudié, à savoir la phéromone (VI), dans des microcapsules selon l'invention contenant des particules de noir de carbone comparativement à des microcapsules contenant des additifs anti-UV chimiques tels que l'oxybenzone, le Tinuvin® 571 ou le TiO₂, et ce pour une teneur 2 à 4 fois plus faible d'additif dans les microcapsules. Cela démontre que les microcapsules selon l'invention libèrent la phéromone seulement sous la forme de son actif efficace au contraire des autres microcapsules.

[0149] **Exemple 6 : Microcapsules de phéromone (VI) à teneur élevée en particules de noir de carbone**

[0150] Les microcapsules de cet exemple ont été préparées selon la procédure décrite à l'exemple 1 en utilisant les ingrédients mentionnés dans le Tableau 9 ci-dessous.

[0151] [Tableaux9]

Partie de la microcapsule	Ingrédient	Exemple 6a	Exemple 6b
		Poids en g	
Formulation du cœur	Phéromone (VI)	12	24
	Huile de tournesol	240	240
	Cire d'abeilles	100	100
	Emperor® 1600 (noir de carbone)	6	12
	Disperbyk® 163 (agent dispersant)	6	12
Formulation de l'enveloppe	Eau déminéralisée	600	600
	Pharma 38 (en g de mat. sèche)	15	15
	Soude à 10%	9,7	9,5
	H ₃ PO ₄ à 4%	13	12,8
Taux de phéromone total		1,2%	2,3%
Taux de phéromone dans les cœurs		3,3%	6,2%
Taux de noir de carbone dans les microcapsules		1,6%	3,1%

[0152] **Exemple 7 : Microcapsules à des concentrations faibles de phéromones (III) et (IV) en vue de diffuseurs pour le piégeage de mineuses de la tomate et du marronnier**

[0153] Les microcapsules de cet exemple ont été préparées selon la procédure décrite à l'exemple 1 en utilisant les ingrédients mentionnés dans le Tableau 10 ci-dessous.

[0154] [Tableaux10]

Partie de la microcapsule	Ingrédient	Exemple 7a	Exemple 7b
		Poids en g	
Formulation du cœur	Phéromone	1g de III	1 g de IV
	Huile de tournesol	70	70
	Cire d'abeilles	30	30
	Emperor® 1600 (noir de carbone)	0,2	0,2
	Disperbyk® 163 (agent dispersant)	0,2	0,2
Formulation de l'enveloppe	Eau déminéralisée	100	100
	Pharma 38 (en g de mat. sèche)	3	3
	Soude à 10%	2,1	2
	H ₃ PO ₄ à 4%	0	0
Nature de la phéromone		(III)	(IV)

[0155] Ces deux formulations présentent un taux d'encapsulation supérieur à 99%.

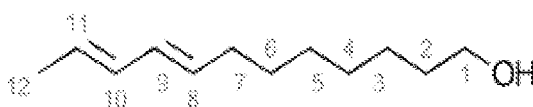
Revendications

- [Revendication 1] Microcapsules ayant un diamètre médian D50 allant de 0,5 μm à 20 μm , de préférence de 1 μm à 10 μm , contenant une phéromone et des particules de noir de carbone.
- [Revendication 2] Microcapsules selon la revendication 1, caractérisées en ce que les particules de noir de carbone sont constituées de particules primaires ayant un diamètre médian D50 allant de 10 nm à 50 nm, notamment de 10nm à 40nm, par exemple de 11nm à 30nm, en particulier de 12nm à 20nm.
- [Revendication 3] Microcapsules selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que la phéromone porte une fonction photosensible, en particulier une ou des insaturations, de préférence des insaturations conjuguées.
- [Revendication 4] Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la phéromone est une phéromone d'insecte ou de mammifère telle qu'une phéromone de lépidoptère, une phéromone de puceron ou un mélange de celles-ci.
- [Revendication 5] Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la phéromone est choisie parmi les molécules (I) à (IX) suivantes et leurs mélanges :

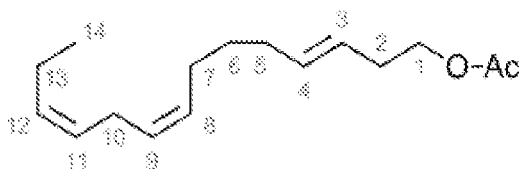
[Chem. (I)]



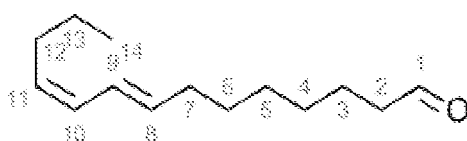
[Chem. (II)]



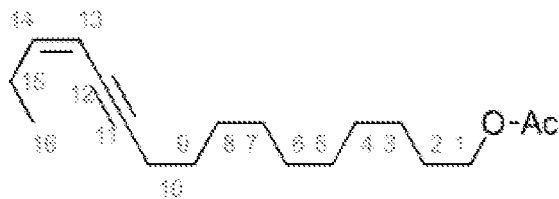
[Chem. (III)]



[Chem. (IV)]



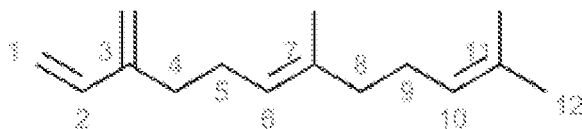
[Chem. (V)]



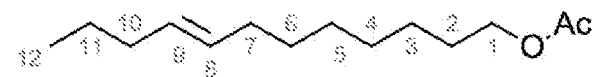
[Chem. (VI)]



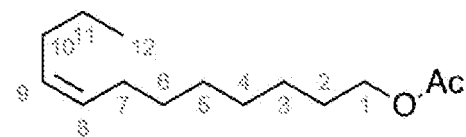
[Chem. (VII)]



[Chem. (VIII)]



[Chem. (IX)]



[Revendication 6]

Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant :

- un cœur comprenant un mélange de cire, d'huile, de phéromone, et de particules de noir de carbone, et
- une enveloppe extérieure solide entourant le cœur.

[Revendication 7]

Microcapsules selon la revendication 6, caractérisées en ce que le cœur représente de 90% à 99,9% en poids du poids des microcapsules.

[Revendication 8]

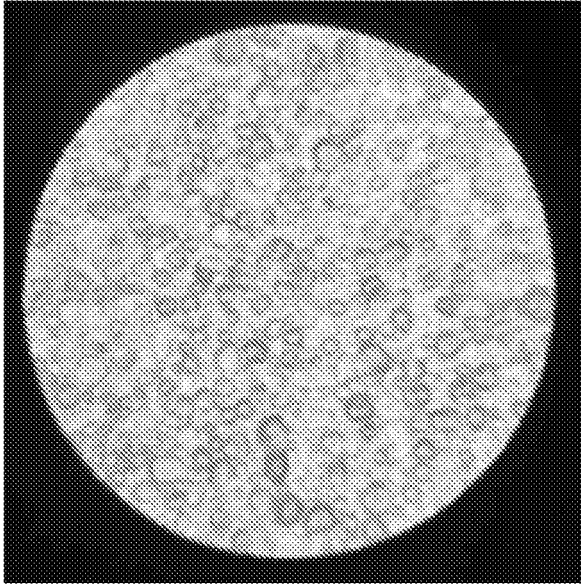
Microcapsules selon la revendication 6 ou 7, caractérisées en ce que le cœur contient, par rapport au poids du cœur :

- de 0,5% à 30%, notamment de 0,5% à 20%, de préférence de 1% à 10%, en poids de phéromone,
- de 0,01% à 10%, de préférence de 0,1% à 5%, en poids des particules de noir de carbone,
- de 0,5% à 50%, notamment de 0,5% à 30%, de préférence de 1% à 20%, en poids de cire, et
- de 20% à 95%, notamment de 30% à 90%, de préférence de 40% à 80%, en poids d'huile.

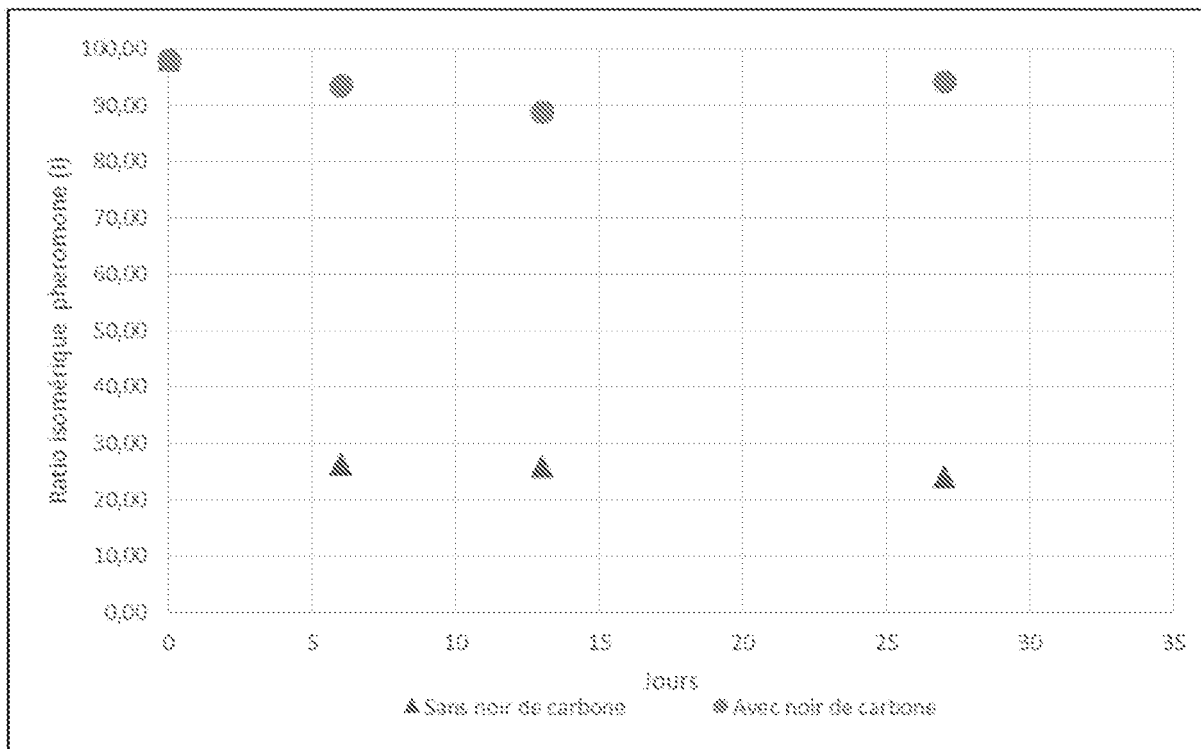
- [Revendication 9] Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisées en ce que le cœur contient en outre un additif dispersant, de préférence non ionique, des particules de noir de carbone.
- [Revendication 10] Microcapsules selon la revendication 9, caractérisées en ce que le cœur contient jusqu'à 10%, notamment de 0,01% à 10%, de préférence de 0,1% à 5%, en poids d'additif dispersant des particules de noir de carbone par rapport au poids du cœur.
- [Revendication 11] Microcapsules selon la revendication 9 ou 10, caractérisées en ce que l'additif dispersant des particules de noir de carbone est présent dans le cœur en une quantité pondérale inférieure ou égale à celle des particules de noir de carbone.
- [Revendication 12] Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisées en ce que le cœur contient en outre un additif anti-UV, un antioxydant ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 13] Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisées en ce que l'enveloppe comprend un copolymère de type HASE, éventuellement neutralisé, totalement ou partiellement, sous forme d'un sel de sodium, de potassium ou d'ammonium.
- [Revendication 14] Utilisation des microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour la protection d'une plante ou d'une récolte contre des insectes ou des mammifères, en particulier lorsque ladite plante ou récolte est exposée à la lumière.
- [Revendication 15] Procédé de fabrication de microcapsules selon la revendication 13 comprenant :
- (a) la préparation d'une phase grasse comprenant la cire, l'huile, la phéromone, et les particules de noir de carbone, et éventuellement un ou plusieurs additifs lorsqu'ils sont présents, la phase grasse ayant une température supérieure à la température de fusion de la cire,
 - (b) la préparation d'une solution aqueuse comprenant le copolymère de type HASE, la solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 7,6, notamment supérieur ou égal à 8, en particulier de 8 à 10, et une température substantiellement identique à celle de la phase grasse,
 - (c) l'ajout de la phase grasse à la solution aqueuse comprenant le copolymère de type HASE et agitation de sorte à former une dispersion de gouttelettes de phase grasse dans la solution aqueuse, et
 - (d) l'acidification à un pH de 6 à 7,5, de préférence de 6,5 à 7,2.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la température à l'étape (a) et à l'étape (b) va de 50°C à 85°C.

[Revendication 17] Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que la solution aqueuse préparée à l'étape (b) comprend de 0,1% à 10%, en particulier de 0,1% à 5%, de préférence de 0,1% à 1% en poids du copolymère de type HASE par rapport au poids de la solution aqueuse.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 904501
FR 2202288

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		
X	WO 03/090540 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 6 novembre 2003 (2003-11-06) * page 7, alinéas 1,3 * * revendications 1-26 * -----	1-17	A01N25/28 A01N63/14 A01N31/02 A01P17/00 A01P19/00 A01N25/22
X	WO 00/48465 A1 (THIES TECHNOLOGY [US]; THIES CURT [US]) 24 août 2000 (2000-08-24) * revendications 6,8,16,28 * * page 6, dernier alinéa * * page 4, alinéa 3 * * page 5, alinéa 3 * -----	1-17	
A,D	WO 02/080672 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 17 octobre 2002 (2002-10-17) * revendications 1-10 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A01N A01P
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 octobre 2022		Marie, Gérald	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202288 FA 904501**

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 **24-10-2022**
 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
WO 03090540	A1	06-11-2003	AR	039652 A1		02-03-2005
			AU	2003226406 A1		10-11-2003
			CA	2483051 A1		06-11-2003
			EP	1496746 A1		19-01-2005
			US	2003202999 A1		30-10-2003
			WO	03090540 A1		06-11-2003
			ZA	200409441 B		14-10-2005

WO 0048465	A1	24-08-2000	AU	757200 B2		06-02-2003
			CA	2368239 A1		24-08-2000
			DE	60035376 T2		20-03-2008
			EP	1154693 A1		21-11-2001
			EP	1447003 A1		18-08-2004
			NZ	514087 A		31-10-2003
			US	6506397 B1		14-01-2003
			US	2003124167 A1		03-07-2003
			WO	0048465 A1		24-08-2000

WO 02080672	A1	17-10-2002	AT	276656 T		15-10-2004
			CA	2442703 A1		17-10-2002
			DE	60201339 T2		06-10-2005
			EP	1372386 A1		02-01-2004
			JP	2004525947 A		26-08-2004
			US	2002146387 A1		10-10-2002
			WO	02080672 A1		17-10-2002
