

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 133 523**

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

②① N° d'enregistrement national : **22 02365**

⑤① Int Cl⁸ : **A 01 N 25/34 (2022.01)**, A 01 N 25/10, A 01 N 63/10,
C 08 L 23/00, C 08 L 25/08, C 08 L 33/08, C 09 J 133/08

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Dispositif multicouche autocollant imprégné d'une substance sémi chimique.

②② Date de dépôt : 17.03.22.

③③ Priorité :

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 13.06.25 Bulletin 25/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CEVA SANTE ANIMALE Société
anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *ESCODIE Yannick et BOURRIGAUD
Sylvain.*

⑦③ Titulaire(s) : *CEVA SANTE ANIMALE Société
anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *REGIMBEAU.*

FR 3 133 523 - B1



Description

Titre de l'invention : Dispositif multicouche autocollant imprégné d'une substance sémi chimique

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un dispositif multicouche autocollant pouvant être imprégné et rechargé avec une substance sémi chimique et permettant la diffusion dans le temps de cette substance sémi chimique. La présente invention concerne également un kit comprenant un ou plusieurs dispositifs multicouches autocollants et une composition comprenant une substance sémi chimique. La présente invention concerne également l'utilisation de ce dispositif ou de ce kit dans une méthode de diffusion d'une substance sémi chimique pour modifier le comportement chez un animal.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

[0002] Les substances sémi chimiques (phéromones, kairomones, allomones et synomones), sont des substances volatiles de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines que ce soit, par exemple, pour contrôler le comportement des animaux ou pour réguler les populations d'insectes ravageurs.

[0003] Ces substances sémi chimiques sont des molécules sensibles chimiquement et plus particulièrement sensibles à l'oxydation (notamment en présence d'UV ou de radicaux libres) ou aux températures car présentant des liaisons chimiques insaturées (double ou triple liaisons), des groupes alcool ou des cycles éther tendus. Or, la formation d'impuretés par des processus d'oxydation peut avoir des effets catastrophiques sur l'efficacité des sémi chimiques (un attractant peut par exemple devenir un répulsif ou bien la phéromone d'un insecte en particulier peut se transformer en la phéromone d'un autre insecte).

[0004] Par ailleurs, les substances sémi chimiques sont généralement composées d'un mélange de molécules organiques. Chaque molécule a sa propre volatilité et les volatilités peuvent donc varier beaucoup selon la nature de la molécule. Pour que l'effet du mélange soit optimal, il convient de diffuser de manière contrôlée et équilibrée chacune des molécules qui le compose.

[0005] Un des problèmes majeurs qui se pose pour pouvoir utiliser de manière optimale ces substances sémi chimiques est ainsi la possibilité de les stocker et de les relarguer à l'aide de matériaux permettant non seulement la préservation de la pureté des substances sémi chimiques pendant la fabrication du dispositif et pendant le temps d'utilisation, mais aussi un relargage contrôlé à des taux suffisants sur de longues périodes. Un autre problème est de pouvoir charger plusieurs fois les matériaux afin

d'éviter de devoir fabriquer et utiliser un nouvel article à chaque nouvelle utilisation souhaitée.

[0006] Cette diffusion peut se faire entre autres par des mèches plongées dans une bouteille réservoir mais ce dispositif présente l'inconvénient d'être encombrant et coûteux en matériaux (bouteille plastique, mèche solide non recyclable).

[0007] Un autre mode de diffusion peut se faire par simple pulvérisation des substances sémi-chimiques sur une surface support. Dans ce cas, l'utilisateur est confronté à plusieurs problèmes techniques distincts. Un premier problème est de ralentir et maîtriser la diffusion dans le temps des substances sémi-chimiques. Un deuxième problème est la formation d'une tâche grasse disgracieuse au niveau de la zone de dépôt par pulvérisation. Un troisième problème est la protection du dépôt contre un essuyage involontaire du dépôt au contact d'un objet ou d'un tissu.

[0008] Pour résoudre cet ensemble de problèmes techniques, il convient de développer un diffuseur compact de substances sémi-chimiques, par exemple sous forme d'un film fin, applicable sur tout type de surface, courbe ou plane. Ce dernier doit permettre à la fois de constituer un réservoir compact de substances sémi-chimiques avec un volume minimal et une surface de diffusion importante. Il doit permettre de maîtriser la diffusion des substances sémi-chimiques dans le temps pour prolonger la durée d'efficacité sur 6 à 10 jours, et d'absorber les substances sémi-chimiques suffisamment rapidement (de l'ordre de quelques minutes) de sorte à les protéger d'un essuyage accidentel par contact avec une autre surface et de pouvoir être rechargé en substances sémi-chimiques. Ce diffuseur compact présentera avantageusement une surface esthétique non altérée par le dépôt des substances sémi-chimiques.

[0009] L'utilisation de matrices polymériques pour le relargage de substances actives, notamment des substances sémi-chimiques, est connue depuis longtemps puisque déjà évoquée par exemple dans la revue de Campion (D.G. Campion, Pestic. Sci. 1978, 9, 434-440). Il est notamment fait référence dans cette publication à l'utilisation de matrices caoutchouteuses (ou élastomériques). Cependant, il y est aussi souligné que de telles matrices ne permettent pas un relargage continu dans le temps et présentent une grande sensibilité aux conditions atmosphériques.

[0010] Plus tard, d'autres matrices élastomériques ont été proposées, par exemple, en 1987, dans le brevet US4,703,070. Mais, ces matrices élastomériques nécessitent d'incorporer la substance active avant que la matrice élastomérique ne soit totalement réticulée. Or, à cause de leurs structures chimiques spécifiques (liaison insaturées, présence de fonctions alcool...), peu de substances sémi-chimiques peuvent supporter sans détérioration soit les hautes températures nécessaires à la fin de la réticulation, soit les composants réactifs du pré-polymère. Or, l'activité des substances sémi-chimiques est fortement influencée par une détérioration même légère de la molécule

(comme un changement d'isomérisation par exemple).

- [0011] Une autre matrice thermoplastique pour le relargage de sémiochimiques a été décrite en 1996 dans le brevet US5,504,142. Dans ce cas, la matrice est un copolymère de type Pebax®. Le Pebax® est un élastomère thermoplastique ou un polyamide flexible sans plastifiant composé d'une chaîne linéaire régulière de segments polyamides rigides et de segments polyéther flexibles. Cependant, ce type de matrice nécessite l'utilisation d'un solvant de type acide undécylénique servant de vecteur à la substance active pour pénétrer dans la matrice copolymère. Ce solvant (dérivé de l'acide undécylénique aux propriétés biocides bien connues de l'homme du métier) nécessaire à la mise en œuvre du procédé décrit dans cette invention est potentiellement nocif pour l'environnement ou peut avoir une interaction négative avec les animaux. La présence de tels solvants est donc rédhibitoire pour une utilisation d'une telle matrice pour stocker et relarguer des substances sémiochimiques.
- [0012] Une autre famille de matrices copolymères a ensuite été proposée à base de polyéthylène glycol (PEG). En 2005, par exemple, Brown et al. (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11238-11239) proposaient d'utiliser un copolymère à base de polyéthylène glycol (PEG) et d'un fluoropolymère hydrophobe hyperbranché pour stocker et relarguer un alcool terpénique insaturé (le géraniol). Bien que montrant de grandes capacités à stocker cette molécule, un tel copolymère conduisait à des temps de relargage de la substance active très réduits ce qui est incompatible avec les relargages sur des longues durées nécessaires dans l'utilisation des sémiochimiques dans l'agriculture. En 2010, Shakil et al. (p.228 de la revue de Kah et Hofmann dans Environment International 2014, 63, 224-235) proposaient des formulations aqueuses à base de copolymères amphiphiles contenant des blocs PEG pour relarguer des insecticides. Cependant, ces formulations aqueuses présentent l'inconvénient de ne pas être solides et la présence d'eau peut induire des modifications chimiques des substances sémiochimiques.
- [0013] Les matrices à base de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle ont aussi été testées pour délivrer des composés bioactifs tels que des attractants alimentaires et des pesticides, comme décrit dans le brevet US5,135,744. Cependant, le mélange du copolymère et du composé bioactif et la mise en forme finale (extrusion) doivent se faire à des températures élevées (entre 80°C et 110°C) ce qui n'est pas réalisable avec la plupart des substances sémiochimiques qui soit ne supportent pas ces conditions de transformation, soit s'évaporent rapidement à la sortie de l'extrudeuse, ce qui rend la charge de substance sémiochimique dans le plastique difficilement contrôlable.
- [0014] D'autres copolymères ont aussi été proposés, par exemple dans WO2012/095444 qui décrit la formation de microcapsules composées de plusieurs polymères dont des C1-C24-alkyl esters d'acide acrylique. Ce type de matrice ne peut être utilisé que pour des substances sémiochimiques ne présentant pas de sensibilité aux peroxydes qui sont

nécessaires à la polymérisation de la matrice, c'est-à-dire pour un nombre restreint de substances sémiocchimiques. De même, la demande internationale WO2013/156249 décrit une composition comprenant un pesticide et un copolymère statistique qui résulte de la copolymérisation d'acide acrylique et/ou méthacrylique (monomère A), de (méth)acrylate de poly(C₂-C₆ alkylène glycol) (à terminaison mono-C₁₂-C₂₂-alkyle (monomère B), et de (méth)acrylate de C₁-C₈-alkyle (monomère C). Cependant, ce type de copolymère statistique est obtenu une fois encore par polymérisation avec un générateur de radical (dans les exemples de ce brevet du tert-butylperpivalate) qui, comme déjà souligné précédemment, représente un danger de dégradation des substances sémiocchimiques. Par exemple, il est bien connu que le (E,Z)-7,9 dodécadiénylacétate (phéromone sexuelle de l'eudémis, tordeuse de la vigne) se transforme dans ces conditions en (E,E)-7,9 dodécadiénylacétate qui n'a aucun effet sur l'insecte.

[0015] De même, EP0338732 décrit une matrice pour le relargage et la diffusion de substances actives telles que des parfums et des phéromones dans l'atmosphère. La matrice est perméable aux substances actives et est formée d'un copolymère qui peut être suffisamment ramolli à une température comprise entre 45°C et 160°C pour y incorporer les substances. La matrice est formée d'un copolymère séquencé sensiblement linéaire qui est un produit de réaction d'un polydiorganosiloxane qui forme des segments mous dans ledit produit de réaction et un diisocyanate qui forme des segments durs, lesdits segments mous comprenant de 70 à 99 % en poids, sur la base du poids dudit copolymère. Le problème avec une telle matrice est que sa fabrication implique des températures élevées non compatibles avec les phéromones. En outre, une fois la phéromone diffusée, il n'est pas possible de recharger la matrice.

[0016] La demande internationale WO01/50859 décrit aussi une composition insectifuge à libération lente comprenant un insectifuge, un produit chimique oléophile soluble dans l'insectifuge et une matrice de type polysaccharidique dans laquelle la combinaison de l'insectifuge et du produit chimique oléophile est piégée dans la matrice de telle sorte que l'insectifuge soit libéré lentement de la matrice. Le problème avec ce type de composition est que la solidification passe par une étape de séchage à des températures incompatibles avec des substances sémiocchimiques qui sont très sensibles à la chaleur et qui vont s'évaporer lors de cette étape. De plus, une fois le composé insectifuge complètement diffusé, la composition ne peut pas être rechargée.

[0017] EP3187046 décrit l'utilisation de copolymères à blocs comme matériau support pour diffuser des phéromones, les copolymères à blocs étant utilisés sous forme de particules solides ou granulés de taille millimétrique. La distance de diffusion jouant un rôle de premier ordre dans les cinétiques de diffusion, l'homme du métier n'aurait donc pas utilisé un tel matériau sous forme d'un film fin car il se serait attendu à ce qu'une réduction drastique de l'épaisseur du matériau induise une accélération

drastique de la diffusion des phéromones, de sorte que le contrôle de cette diffusion ne soit plus maîtrisé.

[0018] FR3032972 décrit également une composition comprenant une phase élastomère polymère sous la forme d'un copolymère séquencé acrylique et un composé actif odorant permettant une libération dudit composé actif odorant pendant une période de temps donnée. Ce document décrit par exemple des articles obtenus par moulage par injection, extrusion, co-extrusion ou moulage par extrusion/soufflage menant à la préparation de parties ou d'éléments profilés, de blocs, de tubes, de feuilles ou encore de films. Cependant, il n'est pas décrit comment intégrer un tel film dans un dispositif de diffusion de substances sémiachimiques.

[0019] Il existe donc un besoin de développer un dispositif de diffusion de substances sémiachimiques qui soit compact, rechargeable et permettant une diffusion des substances sémiachimiques sur des périodes allant de 6 à 10 jours.

Résumé de l'invention

[0020] La présente invention a donc pour objet un dispositif multicouche autocollant comprenant successivement :

1. une première couche adhésive ;
2. une couche de support ;
3. une deuxième couche adhésive ;
4. une couche active comprenant un copolymère à blocs et optionnellement une substance sémiachimique, ledit copolymère à blocs étant un copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle, un copolymère à blocs styréniques comprenant au moins un bloc de polystyrène et au moins un bloc de polydiène éventuellement hydrogéné, ou un mélange de ceux-ci.

[0021] Le dispositif selon la présente invention est un dispositif de diffusion d'une substance sémiachimique (e.g. composés en C4 à C18 possédant des fonctions alcools, cétones, aldéhydes, esters, alcènes, alcynes, aromatiques, etc.), positionnable sur de nombreuses surfaces.

[0022] Il s'agit d'un dispositif multicouche comprenant un film fin polymérique, obtenu par exemple par extrusion, superposé à une structure support elle-même composée de plusieurs couches pour conférer à l'ensemble la tenue mécanique requise, le caractère adhésif, et l'aspect esthétique souhaitée.

[0023] Ce dispositif, grâce au relargage progressif d'une substance sémiachimique, permet de modifier le comportement chez un animal et notamment de conférer un effet apaisant aux animaux de compagnie, tels que les chiens et les chats.

[0024] La couche active de ce dispositif est une couche de faible épaisseur (e.g. quelques

centaines de micromètres) pouvant être obtenue facilement par extrusion et pouvant être imprégnée facilement d'un sémiachimique (e.g. par simple pulvérisation de la substance sémiachimique, pur ou en mélange avec d'autres ingrédients tels qu'un solvant, à la surface de cette couche). De manière surprenante au regard de sa faible épaisseur, la couche active permet également de relarguer efficacement, de manière contrôlée et équilibrée, cette substance sémiachimique, même lorsqu'il s'agit d'un mélange de molécules actives, par exemple dans le cadre d'un mélange phéromonal. En effet, malgré des volatilités différentes des molécules composant un mélange phéromonal, la couche active permet d'équilibrer les vitesses de diffusion de ces différentes molécules de sorte à obtenir l'activité phéromonale recherchée.

- [0025] Une fois la substance active diffusée, le dispositif selon l'invention, par la nature de sa couche active, peut être facilement rechargé par application de la substance sémiachimique à sa surface, par exemple au moyen d'un spray. Le rechargement de la couche active n'induit aucun décollement de cette couche malgré un gonflement lié à l'adsorption de la substance sémiachimique. Ainsi, la couche active adhère bien à la couche de support via la deuxième couche adhésive, même lorsqu'elle est chargée en substance sémiachimique.
- [0026] La structure du dispositif selon l'invention sous forme d'un film mince autocollant, souple et non cassant, permet également de se conformer à tout type de surface qu'elle soit plate ou courbe. En outre, son aspect extérieur est préservé au cours du temps (pas de blanchiment de la couche active par exemple) permettant de garder la même esthétique.
- [0027] La présente invention a également pour objet un kit comprenant un ou plusieurs dispositifs multicouches autocollants selon l'invention et une composition comprenant une substance sémiachimique.
- [0028] La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'un dispositif multicouche autocollant selon l'invention ou d'un kit selon l'invention pour la diffusion d'une substance sémiachimique, en particulier pour l'absorption et la diffusion d'une substance sémiachimique.
- [0029] L'invention concerne également une méthode de diffusion d'une substance sémiachimique comprenant les étapes suivantes :
- a. application d'un dispositif multicouche autocollant selon l'invention sur un support,
 - b. imprégnation de la couche active du dispositif multicouche autocollant avec une substance sémiachimique par mise en contact de la couche active avec la substance sémiachimique,
 - c. diffusion de la substance sémiachimique depuis la couche active du dispositif multicouche autocollant,

d. optionnellement, répétition des étapes b) et c).

[0030] La présente invention concerne également l'utilisation d'un dispositif multicouche autocollant selon l'invention ou d'un kit selon l'invention pour la modification du comportement chez un animal.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dispositif multicouche autocollant

[0031] Comme indiqué précédemment, le dispositif multicouche autocollant selon l'invention comprend au moins 4 couches, à savoir (1) une première couche adhésive ; (2) une couche de support ; (3) une deuxième couche adhésive ; et (4) une couche active.

[0032] La première couche adhésive est destinée à être collée sur une surface, tandis que la deuxième couche adhésive sert à adhérer la couche active à la couche de support.

[0033] Les couches adhésives pourront être en tout matériau adhésif approprié (notamment pour permettre de coller le dispositif sur tout type de support), de tels matériaux étant bien connus de l'homme du métier. Ainsi, les couches adhésives comprendront avantageusement, notamment seront constituées par, un polymère acrylique.

[0034] Les couches adhésives ont typiquement chacune une épaisseur de 1 μm à 50 μm , notamment de 2 μm à 20 μm , de préférence de 5 μm à 15 μm . Une telle épaisseur peut être mesurée par microscopie optique.

[0035] La première couche adhésive peut en outre être protégée par une couche de protection. Cette couche de protection sera retirée avant utilisation, c'est-à-dire juste avant de coller le dispositif multicouche autocollant sur le support choisi.

[0036] La couche de support sera typiquement une couche de cellulose, c'est-à-dire de papier, ou encore un film métallique ou plastique.

[0037] Elle pourra éventuellement être imprimée sur sa face en contact avec la deuxième couche adhésive de sorte à former un décor. L'impression pourra se faire à l'aide d'une encre (e.g. encre de sérigraphie). Ainsi, le dispositif selon l'invention pourra comprendre une couche d'encre, non répartie uniformément, entre la couche de support et la deuxième couche adhésive.

[0038] La couche de support a typiquement une épaisseur de 1 μm à 200 μm , notamment de 5 μm à 150 μm , de préférence de 10 μm à 100 μm , par exemple d'environ 50 μm . Une telle épaisseur peut être mesurée par microscopie optique.

[0039] La couche active est destinée à être en contact de l'air ambiant. Elle est constituée d'un film ayant des capacités d'absorption et de diffusion de substances sémi-chimiques grâce à la microstructure de son matériau. La diffusion se fait lentement selon un profil cinétique adapté à l'application. Une fois la substance sémi-chimique diffusée, le film peut ensuite être rechargé en substance sémi-chimique par mise en

contact du film avec une composition contenant la substance sémiochimique.

- [0040] Ce film est en outre souple et déformable de sorte à pouvoir être positionné sur des surfaces non planes et se conformer à la surface sur laquelle il est appliqué. Typiquement, le matériau du film aura un module de Young en traction inférieur ou égal à 1500 MPa (mesuré selon la norme ISO 527) et une élongation à la rupture supérieure ou égale à 20% (mesurée selon la norme ISO 527).
- [0041] De préférence, ce film possède également la propriété d'être transparent de sorte à pouvoir voir, par transparence, la couche de support sur laquelle il est appliqué. Cela permet notamment de voir un éventuel décor imprimé sur la couche de support. Typiquement, le matériau du film aura un HAZE inférieur ou égal à 20% (mesuré selon la norme ISO 13468) et une transmission lumineuse (TL) supérieure ou égale à 80% (mesurée selon la norme ISO 13468).
- [0042] La couche active comprend ainsi un copolymère à blocs et optionnellement une substance sémiochimique, ledit copolymère à blocs étant un copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle, un copolymère à blocs styréniques comprenant au moins un bloc de polystyrène et au moins un bloc de polydiène éventuellement hydrogéné, ou un mélange de ceux-ci. De préférence, le copolymère à blocs est un copolymère à blocs acryliques.
- [0043] Dans le contexte de l'invention, on entend par « copolymère à blocs », encore appelé « copolymère séquencé », un copolymère contenant, notamment constitué par, une séquence linéaire de plusieurs blocs différents, chaque bloc étant constitué d'une chaîne de polymère, deux blocs adjacents étant donc constitués par des chaînes de polymère différentes. Un copolymère à blocs constitue une seule macromolécule, de sorte que chaque bloc est lié de manière covalente au bloc suivant, soit directement par une liaison covalente, soit par l'intermédiaire d'une unité constitutive qui ne fait pas partie intégrante des blocs. La chaîne de polymère constituant un bloc résultera avantageusement de la polymérisation d'une ou plusieurs, notamment 1 ou 2, espèces de monomère, de préférence d'une espèce de monomère.
- [0044] Par « alkyle », on entend un groupe hydrocarboné saturé monovalent, linéaire ou ramifié. Le groupe alkyle comprend avantageusement 1 à 10 atomes de carbone ((C₁-C₁₀)alkyle), en particulier 1 à 8 atomes de carbone ((C₁-C₈)alkyle), notamment 1 à 6 atomes de carbone ((C₁-C₆)alkyle), de préférence 1 à 4 atomes de carbone ((C₁-C₄)alkyle).
- [0045] Par « diène », on entend un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, comprenant deux liaisons doubles C=C, par exemple des diènes conjugués (doubles liaisons séparées par une seule liaison simple), cumulés (doubles liaisons portées par le même atome de carbone) ou non conjugués (doubles liaisons séparées par deux ou plus

liaisons simples), de préférence conjuguées. Le diène comprend avantageusement 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, notamment 4 à 6 atomes de carbone, de préférence 4 ou 5 atomes de carbone. Il peut s'agir par exemple du butadiène ou de l'isoprène.

[0046] Par « polydiène », on entend un polymère résultant de la polymérisation d'un diène.

[0047] Le copolymère à blocs est avantageusement un copolymère bi-blocs ou un copolymère tri-blocs, de préférence un copolymère tri-blocs. Lorsque le copolymère à blocs est un copolymère tri-blocs, il comprend avantageusement au plus 2 blocs identiques, de préférence il comprend 2 blocs identiques, en particulier 2 blocs de polyméthacrylate d'alkyle ou de polystyrène.

[0048] Lorsque le copolymère à blocs est un copolymère à blocs acryliques, le copolymère à blocs comprend au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle.

[0049] Le polyméthacrylate d'alkyle est avantageusement du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et/ou le polyacrylate d'alkyle est avantageusement du polyacrylate de butyle (PABu) ou un copolymère d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthyl-héxyle, de préférence est du polyacrylate de butyle (PABu).

[0050] Le copolymère à blocs acryliques est avantageusement un copolymère bi-blocs ou un copolymère tri-blocs, de préférence un copolymère tri-blocs. Lorsque le copolymère à blocs acryliques est un copolymère tri-blocs, il comprend avantageusement au plus 2 blocs identiques, de préférence il comprend 2 blocs identiques, en particulier 2 blocs de polyméthacrylate d'alkyle.

[0051] Avantageusement, le copolymère à blocs acryliques est un copolymère tri-blocs du type PMMA-PABu-PMMA. Il pourra s'agir du copolymère Nanostrength® M53.

[0052] Lorsque le copolymère à blocs est un copolymère à blocs styréniques, le copolymère à blocs comprend au moins un bloc de polystyrène et au moins un bloc de polydiène éventuellement hydrogéné.

[0053] Le polydiène éventuellement hydrogéné pourra être du polybutadiène, du polyisoprène, du polyéthylène-butylène (résultant de l'hydrogénation de polybutadiène), ou encore du polyéthylène-propylène (résultant de l'hydrogénation de polyisoprène).

[0054] Le copolymère à blocs styréniques est avantageusement un copolymère bi-blocs ou un copolymère tri-blocs, de préférence un copolymère tri-blocs. Lorsque le copolymère à blocs styréniques est un copolymère tri-blocs, il comprend avantageusement au plus 2 blocs identiques, de préférence il comprend 2 blocs identiques, en particulier 2 blocs de polystyrène.

[0055] Avantageusement, le copolymère à blocs styréniques est un copolymère tri-blocs du type SBS (styrène-butadiène-styrène), SIS (styrène-isoprène-styrène), SEBS (styrène-(éthylène-butylène)-styrène), ou encore SEPS

(styrène-(éthylène-propylène)-styrène).

- [0056] La couche active a typiquement une épaisseur de 5 μm à 500 μm , notamment de 10 μm à 400 μm , en particulier de 20 μm à 300 μm , par exemple de 50 μm à 250 μm , de préférence de 100 μm à 250 μm , par exemple d'environ 200 μm . Une telle épaisseur peut être mesurée par microscopie optique.
- [0057] Cette couche active peut être préparée par extrusion et calandrage. Cela permet d'obtenir un film de l'épaisseur requise.
- [0058] La couche active pourra comprendre également une substance sémi chimique. Si la couche active ne contient pas une telle substance, elle pourra être ultérieurement imprégnée avec une telle substance sémi chimique.
- [0059] La couche active, en particulier lorsqu'elle est imprégnée d'une substance sémi chimique, pourra être protégée par une couche de protection, de préférence étanche, à enlever au moment de l'utilisation, une fois le dispositif collé sur le support choisi. Cette couche de protection, de préférence étanche, pourra être en tout matériau approprié bien connu de l'homme du métier. Il pourra s'agir par exemple d'une couche de protection aluminisée.
- [0060] Lorsqu'elle est présente, la substance sémi chimique représentera avantageusement de 1% à 80 %, notamment de 1% à 50%, en particulier de 2% à 40%, plus particulièrement de 5 à 30%, de préférence de 5% à 20% en poids par rapport au poids de la couche active.
- [0061] L'expression « substance sémi chimique » qualifie une substance chimique émise par une plante ou un animal dans l'environnement et qui a valeur de signal entre les êtres vivants. Elle peut être constituée d'une molécule ou d'un mélange de molécules.
- [0062] Les substances sémi chimiques sont classées en :
- phéromones qui permettent la communication entre des individus de la même espèce, et
 - allomones, kairomones et synomones qui sont échangées entre des animaux ou des plantes appartenant à des espèces différentes.
- [0063] Dans le cadre de la présente invention, la substance sémi chimique sera plus particulièrement une phéromone animale, en particulier une phéromone de mammifère.
- [0064] Les substances sémi chimiques peuvent être perçues par différents organes. Ainsi, les substances sémi chimiques peuvent être perçues par l'odorat pour les composés volatils, ou par le goût pour les composés non volatils. Les informations portées par les substances sémi chimiques peuvent permettre la localisation et la reconnaissance d'un partenaire sexuel, par exemple.
- [0065] Les substances sémi chimiques et plus particulièrement les phéromones, sont des composés chimiques dont un grand nombre d'exemples (8000) est donné dans la base de données accessible en ligne Pherobase (www.pherobase.com).

- [0066] Selon un mode de réalisation de l'invention, la substance sémiachimique est une substance sémiachimique à chaîne grasse, et est avantageusement choisie dans le groupe des phéromones, en particulier les phéromones animales. Il s'agira plus particulièrement d'une substance volatile.
- [0067] L'expression « volatile » fait référence à l'aptitude de la substance sémiachimique à passer de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions ambiantes de pression et de température, c'est-à-dire à environ 20°C et à pression atmosphérique (1013,25 hPa). Un liquide « volatil » est un liquide dont la pression de vapeur saturante à 20°C est supérieure à 1 Pa, préférentiellement elle est comprise entre 1 Pa et 3000 Pa, notamment entre 1 Pa et 2500 Pa, de manière plus préférentielle entre 1 Pa et 1500 Pa, plus préférentiellement entre 1 Pa et 1000 Pa, en particulier entre 1 Pa et 700 Pa.
- [0068] Par « chaîne grasse », il est entendu, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique, de préférence linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comportant 5 à 24, notamment 5 à 18, de préférence 6 à 16, atomes de carbone.
- [0069] La substance sémiachimique selon l'invention sera avantageusement choisies parmi les alkanols et alkénols ayant de 5 à 18 atomes de carbone, les alkanals et alkénals ayant de 5 à 18 atomes de carbone, les alkanones ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les acétates d'alkyle ou d'alcènes ayant de 5 à 18 atomes de carbone, le 1,7-dioxaspiro-nonane, le 3- ou 4-hydroxy-1,7-dioxaspiro-undecane, l'alcool benzylique, le Z-(9)-tricosène (muscalure), le hénéicosane, le diacétyle, les acides alcanoniques ayant de 5 à 16 atomes de carbone (e.g. l'acide caprylique, l'acide laurylique), le pinène, le méthyleugénol, l'eugénol, le 4-méthoxy-cinnamaldéhyde, l'estragol, l'indole, l'éthylododécanoate, le 4-chloro-2-éthylcyclohexane-carboxylate de tert-butyle, le 5-chloro-2-éthylcyclohexane-carboxylate de tert-butyle, la mycrénone, la cucurbitacine, le trimédure, le (E,E)-8,10-dodécadien-1-ol (codlémone) et leurs mélanges.
- [0070] De manière avantageuse, la substance sémiachimique peut être choisie parmi le ferruginéol, la ferruginéone ou un mélange ferruginéol-ferruginéone.
- [0071] D'autres exemples de phéromones à chaîne grasse connues sont le Z-5-décényl acétate, le dodécanyl acétate, le Z-7-dodécényl acétate, le E-7-dodécényl acétate, le Z-8-dodécényl acétate, le E-8-dodécényl acétate, le Z-9-dodécényl acétate, le E-9-dodécényl acétate, le E-10-dodécényl acétate, le 11-dodécényl acétate, le Z-9,11-dodécadiényl acétate, le E-9,11-dodécadiényl acétate, le Z-11-tridécényl acétate, le E-11-tridécényl acétate, le tétradécényl acétate, le E-7-tétradécényl acétate, le Z-8-tétradécényl acétate, le E-8-tétradécényl acétate, le Z-9-tétradécényl acétate, le E-9-tétradécényl acétate, le Z-10-tétradécényl acétate, le E-10-tétradécényl acétate, le Z-11-tétradécényl acétate, le E-11-tétradécényl acétate, le Z-12-pentadécényl acétate, le E-12-pentadécényl acétate, l'hexadécanyl acétate, le Z-7-hexadécényl acétate, le Z-

11-hexadécényl acétate, le E-11-hexadécényl acétate, l'octadécanyl acétate, le
 E,Z-7,9-dodécadiényl acétate, le Z,E-7,9-dodécadiényl acetate, le
 E,E-7,9-dodécadiényl acétate, le Z,Z-7,9-dodécadiényl acétate, le
 E,E-8,10-dodécadiényl acetate, le E,Z-9,12-dodécadiényl acétate, le
 E,Z-4,7-tri-décadiényl acétate, , la [béta]-ionone, '''le 8-méthyl-2-décyl propanoate, le
 E,E-9,11-tétradécadiényl acétate, le Z,Z-9,12-tétradécadiényl acétate, le
 Z,Z-7,11-héxadécadiényl acétate, le E,Z-7,11-héxadécadiényl acetate, le
 Z,E-7,11-hexadécadiényl acétate, le E,E-7,11-hexadécadiényl acétate, le
 Z,Z-11,13-hexadécadiényl acétate, le E,Z-11,13-hexadécadiényl acetate, le
 Z,E-3,13-octadécadiényl acétate, le E,Z-3,13-octadécadiényl acétate, le
 E,E-3,13-octadécadiényl acétate, l'hexanol, l'heptanol, l'octanol, le décanol, le Z-
 6-nonénol, le E-6-nonénol, le 4méthyl 5nonanol, la 4 méthyl 5 nonanone, le dodécanol,
 le 11-dodécénol, le Z-7-dodécénol, le E-7-dodécénol, le Z-8-dodécénol, le E-
 8-dodécénol, le E-9-dodécénol, le Z-9-dodécénol, le E-9,11-dodécadiénol, le Z-
 9,11-dodécadiénol, le Z,E-5,7-dodécadiénol, le E,E-5,7-dodécadiénol, le
 E,E-8,10-dodécadiénol, le E,Z-8,10-dodécadiénol, le Z,Z-8,10-dodécadiénol, le
 Z,E-8,10-dodécadiénol, le E,Z-7,9-dodécadiénol, le Z,Z-7,9-dodécadiénol, le E-
 5-tétradécénol, le Z-8-tétradécénol, le Z-9-tétradécénol, le E-9-tétradécénol, le Z-
 10-tétradécénol, le Z-11-tétradécénol, le E-11-tétradécénol, le Z-11-hexadécénol, le
 Z,E-9,11-tétradécadiénol, le Z,E-9,12-tétradécadiénol, le Z,Z-9,12-tétradécadiénol, le
 Z,Z-10,12-tétradécadiénol, le Z,Z-7,11-hexadécadiénol, Z,E-7,11-hexadecadiénol, le
 (E)-14-méthyl-8-hexadécén-1-ol, le (Z)-14-méthyl-8-hexadécén-1-ol, le
 E,E-10,12-hexadécadiénol, le E,Z-10,12-hexadécadiénol, le dodécanal, le Z-
 9-dodécénal, le tétradécanal, le Z-7-tétradécénal, le Z-9-tétradécénal, le Z-
 11-tétradécénal, le E-11-tétradécénal, le E-11,13-tétradécadiénal, le
 E,E-8,10-tétradécadiénal, le Z,E-9,11-tétradécadiénal, le Z,E-9,12-tétradécadiénal,
 l'hexadécanal, le Z-8-hexadécénal, le Z-9-hexadécénal, le Z-10-hexadécénal, le E-
 10-hexadécénal, le Z-11-hexadécénal, le E-11-hexadécénal, le Z-12-hexadécénal, le Z-
 13-hexadécénal, le (Z)-14-méthyl-8-hexadécénal, le (E)-14-méthyl-8-hexadécénal, le
 Z,Z-7, 11-hexadécadiénal, le Z,E-7,11-hexadécadiénal, le Z,E-9,11-hexadécadiénal, le
 E,E-10,12-hexadécadiénal, le E,Z-10,12-hexadécadiénal, le Z,E-10,12-hexadécadiénal,
 le Z,Z-10,12-hexadécadiénal, le Z,Z-11,13-hexadécadiénal, l'octadécanal, le Z-
 11-octadécénal, le E-13-octadécénal, le Z-13-octadécénal, le Z-5-décényl-3-méthyl
 butanoate, le (+)-cis-7,8-époxy-2-méthyl-octadécane (disparlure), le
 3-méthyl-2-cyclohexén-1-ol (seudénol), le 6-méthyl-5-heptén-2-ol (sulcatol),le
 2-méthyl-6-méthylène-7-octén-4-ol (ipsénol), le
 2-méthyl-6-méthylène-2,7-octadién-4-ol (ipsdiénol), le cis-
 2-isopropényl-1-méthylcyclobutane-éthanol (grandiure I), le Z-

3,3-diméthyl-1-cyclohexane-éthanol (grandiure II), le Z-3,3-diméthyl-1-cyclohexane-acétaldéhyde (grandiure III), le E-3,3-diméthyl-1-cyclohexane-acétaldéhyde (grandiure IV), le cis-4,6,6-triméthylbicyclo[3,1,1]hept-3-èn-2-ol (cis-2-verbenol), le 2-méthyl-3-butén-2-ol, le 4-méthyl-3-heptanol, le 2-méthyl-3-butén-2-ol, le 4-méthyl-3-heptanol, le 2,6,6-triméthylbicyclo[3,1,1]hepten-2-ène ([alpha]-pinène), le 4,11,11-triméthyl-8-méthylène-bicyclo[7,2,0]undécane ([alpha]-caryophyllène), le Z-9-tricosène (muscalure), l'[alpha]-multistriatine, le 2-(2-endo,4-endo)-5-éthyl-2,4-diméthyl-6,8-dioxabicyclo [3,2,1]octane, le 3,3,7-triméthyl-2,9-dioxatricyclo[3,3, 1,0]nonane (linéatine), le 2-éthyl-1,6-dioxaspiro[4,4]nonane (chalcogran), la 1,5-diméthyl-6,8-dioxabicyclo[3,2,1]octane (frontaline), l'endo-7-éthyl-5-méthyl-6,8-dioxabicyclo[3,2,1]octane (endo-brevicomine), l'exo-7-éthyl-5-méthyl-6,8-dioxabicyclo[3,2,1]octane (exo-brévicomine), la (Z)-5-(1-décényl)dihydro-2-(3H)-furanone, le 3,7,11-triméthyl-2,6,10-dodécatrién-1-ol (farnésol), le 3,7,11-triméthyl-1,6,10-dodécatrién-3-ol (nérolidol), le 3-méthyl,6-(1-méthyléthényl)-9-décen-1-ol acétate, le (Z)-3-méthyl-6-(1-méthyléthényl)-3,9-décadién-1-ol acétate, le (E)-3,9-méthyl-6-(1-méthyléthényl)-5,8-décadién-1-ol acétate, le 3-méthylène-7-méthyl-octen-1-ol propionate, le (Z)-3,7-diméthyl-2,7-octadién-1-ol propionate, ou le (Z)-3,9-diméthyl-6-(1-méthyléthényl)-3,9-décadién-1-ol. La substance sémi chimique pourra être l'une quelconque de ces phéromones à chaîne grasse ou un mélange de celles-ci.

[0072] Selon un mode de réalisation, la substance sémi chimique est choisie dans le groupe des phéromones, en particulier des phéromones animales, en particulier les phéromones de mammifères.

[0073] Les mammifères selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les chiens, les chats, les chevaux, les bovins et les cochons.

[0074] La phéromone animale, en particulier de mammifères, peut ainsi être choisie parmi les phéromones de chiens, de chats, de chevaux, de bovins et de cochons.

[0075] Préférentiellement, la phéromone animale est une phéromone apaisante.

[0076] De manière préférentielle, les phéromones de mammifères sont des phéromones apaisantes tels que l'apaisine qui est sécrétée par les femelles lors de l'allaitement ou les phéromones faciales chez le chat.

[0077] Parmi les phéromones animales, on peut également distinguer les phéromones de régulation sociale telles que les marqueurs urinaires ou les phéromones félines interdites pour marquer leur territoire. Les phéromones selon l'invention sont des phéromones naturelles ou de synthèse.

- [0078] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la substance sémi chimique pourra être protégée contre l'action de la lumière et/ou de l'oxygène, en particulier par l'utilisation d'agents antioxydants et/ou anti-UV. Ainsi, la couche active pourra également contenir au moins un additif choisi par les agents antioxydants, les agents anti-UV et leurs mélanges.
- [0079] Les agents antioxydants peuvent être choisis dans le groupe constitué par la vitamine E, l'hydroxyanisole butylé (BHA), l'hydroxytoluène butylé (BHT) et leurs mélanges. Ces antioxydants protègent la substance sémi chimique de la dégradation par l'oxygène et peuvent être ajoutés dans des quantités allant de 0,1% à 3%, particulièrement entre 0,5% et 2% en poids par rapport au poids de la couche active.
- [0080] Les agents anti-UV peuvent être choisis dans le groupe constitué par le bêta-carotène, l'acide p-aminobenzoïque, les amines encombrées et les alkoxyamines encombrées et leurs mélanges. Les amines encombrées peuvent être des 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). Les alkoxyamines encombrées peuvent être par exemple le TEMPO de Solvay. Ces agents anti-UV protègent les sémi chimiques de la dégradation par la lumière et peuvent être ajoutés dans des quantités allant de 0,1% à 3%, particulièrement entre 0,5% et 2% en poids par rapport au poids de la couche active.
- [0081] Le dispositif multicouche autocollant selon l'invention pourra avoir toute taille et toute forme, selon l'application envisagée.

Kit

- [0082] Le kit selon l'invention comprend un ou plusieurs dispositifs multicouches autocollants selon l'invention et une composition, de préférence liquide, comprenant une substance sémi chimique.
- [0083] Selon un mode de réalisation, les dispositifs multicouches autocollants selon l'invention ne comprennent pas de substance sémi chimique.
- [0084] La couche active de ces dispositifs sera avantageusement imprégnée d'une substance sémi chimique à l'aide de la composition comprise dans le kit. Cette imprégnation pourra être effectuée par exemple par pulvérisation, par badigeonnage au pinceau ou au rouleau, ou encore par trempage, de préférence par pulvérisation, de préférence une fois le dispositif collé sur le support choisi.
- [0085] La composition, de préférence liquide, comprend avantageusement, notamment consiste en, une substance sémi chimique, éventuellement solubilisée dans un solvant. Le solvant peut être notamment un éther tel que du di(propylène glycol) méthyl éther, un alcool tel que de l'isopropanol, etc. De préférence, la composition ne contient pas

de solvant.

[0086] La composition pourra comprendre également un ou plusieurs agents antioxydants et un ou plusieurs agents anti-UV tels que définis ci-dessus en vue de protéger la substance sémi chimique contre l'action des UV et/ou de l'oxygène.

[0087] Des additifs tels que des stabilisants, des conservateurs ou encore des agents de rhéologie peuvent éventuellement être présents dans la composition.

[0088] La composition sera de préférence contenue dans un contenant permettant de la pulvériser. Elle pourra également être contenue dans un contenant muni d'un système de goutte à goutte ou d'un pinceau.

Méthode de diffusion

[0089] Le dispositif multicouche autocollant selon l'invention et le kit selon l'invention sont utiles pour la diffusion d'une substance sémi chimique, notamment selon une méthode comprenant :

[0090] a) l'application d'un dispositif multicouche autocollant selon l'invention sur un support,

[0091] b) l'imprégnation de la couche active du dispositif multicouche autocollant avec une substance sémi chimique par mise en contact de la couche active avec la substance sémi chimique,

[0092] c) la diffusion de la substance sémi chimique depuis la couche active du dispositif multicouche autocollant,

[0093] d) optionnellement, la répétition des étapes b) et c).

[0094] L'étape a) pourra être réalisée avant ou après l'étape b).

Etape a) :

[0095] Le dispositif multicouche autocollant selon l'invention peut être appliqué sur tout type de support, qu'il soit plan ou courbe puisque sa structure flexible permet au dispositif de se conformer à la forme du support, et quel que soit le matériau du support.

[0096] Ainsi, le support peut être en un matériau choisi dans le groupe constitué par le verre, le textile, le papier, le carton, le plastique, la brique, le béton, le bois, le cuir, les fibres végétales, le métal, la céramique, et une combinaison de ceux-ci.

[0097] Un support peut comprendre ou consister en une surface continue plus ou moins étendue et plus ou moins plane comme une paroi, opaque ou transparente, par exemple un mur, un sol, une étendue vitrée telle qu'une fenêtre, un meuble, par exemple un placard, ou une caisse en plastique.

[0098] Un support peut aussi comprendre un article, c'est-à-dire un objet discret ou individualisé. Cet article peut se présenter sous la forme d'un piquet, d'un tuteur, d'une clôture, d'une palissade, d'une agrafe, d'un crochet, d'une plaque en carton, d'une

plaque en verre, d'une plaque en plastique, d'une plaque métallique, d'un chiffon, d'une bâche, d'un sac, d'une caisse de transport, d'un T-shirt, etc.

Etape b) :

- [0099] L'imprégnation de la couche active peut être réalisée par simple mise en contact de la couche active avec une composition, de préférence liquide, comprenant ou constituée par la substance sémi chimique, telle que la composition du kit selon la présente invention.
- [0100] Ainsi, la composition, de préférence liquide, comprendra avantageusement, notamment consistera en, une substance sémi chimique, éventuellement solubilisée dans un solvant. Des additifs tels que des stabilisants, des conservateurs ou encore des agents de rhéologie peuvent éventuellement être présents dans la composition. Le solvant peut être notamment un éther tel que du di(propylène glycol) méthyl éther, un alcool tel que de l'isopropanol, etc. De préférence, la composition ne contient pas de solvant.
- [0101] Une telle mise en contact peut être réalisée par exemple par pulvérisation de la composition sur la couche active, par badigeonnage au pinceau ou au rouleau de la couche active avec la composition, ou encore par trempage de la couche active dans la composition.
- [0102] Compte tenu des prix des substances sémi chimiques, une application permettant de limiter les pertes sera favorisée telle qu'une application par pulvérisation.

Etape c) :

- [0103] Une fois la couche active imprégnée avec la substance sémi chimique, la substance sémi chimique va pouvoir diffuser progressivement à travers cette couche active et modifier le comportement chez un animal dans son environnement proche.
- [0104] Cette diffusion sera avantageusement étalée sur une durée de 6 à 10 jours.

Etape d) :

- [0105] Un avantage du dispositif selon l'invention est sa capacité à être rechargé en substance sémi chimique, ce qui permet de réitérer les étapes b) et c) une ou plusieurs fois.
- [0106] Ainsi, une fois que la quantité initiale de substance sémi chimique présente dans la couche active aura été diffusée, la couche active du dispositif selon l'invention pourra être ré-imprégnée avec une substance sémi chimique selon les conditions de l'étape b).

Utilisation

- [0107] La présente invention concerne également l'utilisation d'un dispositif multicouche autocollant selon l'invention ou d'un kit selon l'invention pour la modification du comportement chez un animal.
- [0108] Les phéromones permettront d'influencer le comportement d'animaux tels que les

animaux de compagnie, les chevaux, les cochons, qui sont sujet à des situations stressantes (bruits, transport, séparation ...) liés à leur environnement. La ou les phéromones seront choisies en fonction de l'animal (e.g. le chien, le chat ...) pour lequel on souhaite modifier le comportement en fonction de la situation rencontrée. Par exemple, la phéromone pourra être choisie pour apaiser l'animal lors du transport de celui-ci. La caisse des animaux est très souvent une situation de stress car l'animal perd ses repères et est confronté à de nouveaux stimuli aussi bien olfactifs que visuels.

- [0109] De préférence, la phéromone est une phéromone animale, en particulier une phéromone de mammifères.
- [0110] Les mammifères selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les chiens, les chats, les chevaux, les bovins et les cochons.
- [0111] La phéromone animale, en particulier de mammifères, peut ainsi être choisie parmi les phéromones de chiens, de chats, de chevaux, de bovins et de cochons.
- [0112] Préférentiellement, la phéromone animale est une phéromone apaisante.
- [0113] De manière préférentielle, les phéromones de mammifères sont des phéromones apaisantes tels que l'apaisine qui est sécrétée par les femelles lors de l'allaitement ou les phéromones faciales chez le chat.
- [0114] Parmi les phéromones animales, on peut également distinguer les phéromones de régulation sociale telles que les marqueurs urinaires ou les phéromones félines interdigitales pour marquer leur territoire.
- [0115] La présente invention est illustrée par les exemples non limitatifs ci-dessous.

EXEMPLES

- [0116] Exemple 1 : Propriété d'absorption en fonction de la nature du matériau d'imprégnation utilisée
- [0117] Les matériaux testés sont injectés sous la forme d'éprouvettes de traction 5A (ISO 3167). Les éprouvettes sont pesées puis mises en contact avec du laurate de méthyle par trempage dans un bain de laurate de méthyle à la température de 20°C. Les éprouvettes sont récupérées au bout d'une heure, égouttées et lavées rapidement en surface à l'éthanol, puis séchées à l'air libre et pesées. La différence de poids observée par rapport à la masse initiale de l'éprouvette représente la quantité imprégnée. Les éprouvettes sont ensuite mises en diffusion dans une étuve ventilée à 30°C pendant plusieurs jours. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous.

[0118] [Tableaux1]

Matériau de l'éprouvette		M53*	PRnew*	PMV*	PU
Quantité imprégnée (mg) sur 1h		2295	1180	61	14
Pourcentage d'imprégnation		70%	40%	2%	0,5%
Quantité (mg) diffusée en étude à 30°C	4 jours	812 (35%)	964 (82%)	57 (93%)	8 (57%)
	6 jours	1282 (56%)	1074 (91%)	59 (96%)	12 (85%)
	10 jours	1698 (73%)	1176 (99%)	60 (98%)	13 (92%)
	12 jours	1864 (81%)	1180 (100%)	61 (100%)	14 (100%)

[0119] * M53 = Nanostrength® M53 ; PRNEW = Pebax® Rnew ; PMV = Pebax® MV (polyéther bloc amide) ; PU = polyuréthane

[0120] Les résultats montrent qu'une variation dans la microstructure ou la nature des monomères peut drastiquement changer les propriétés d'absorption et de diffusion. Le Nanostrength® M53 (copolymère à blocs acryliques selon l'invention) présente ainsi une capacité d'adsorption (imprégnation) élevée associée à une diffusion du laurate de méthyle (substance sémi chimique) suffisamment longue et contrôlée dans le temps (capacité de rétention).

[0121] Exemple 2 : Mesure physique sur des éprouvettes 5^a en matériau brut et en matériau imprégné de laurate de méthyle

[0122] Des éprouvettes de traction 5A sont testées sur des bancs d'essais de traction ou sur un duromètre. Elles ont été ou non préalablement imprégnées de laurate de méthyle (LM) suivant la méthode décrite en exemple 1. Le taux d'imprégnation est modulé en laissant plus ou moins longtemps les éprouvettes dans la solution de laurate de méthyle.

[0123] Le module de Young, l'élongation à la rupture et la dureté Shore sont alors mesurés selon la norme ISO 527 pour le module de Young et l'élongation à la rupture et selon la norme ISO 868 pour la dureté Shore. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0124] [Tableaux2]

Eprouvette	Module de Young (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Dureté Shore (deg. Shore de 0 à 100)
M53	157	30	37
M53 imprégnée de 5% de LM	143	43	32
M53 imprégnée de 12% de LM	48	48	22

[0125] Les résultats montrent que le Nanostrength® M53 remplit les critères de souplesse requis par l'application quel que soit le taux d'imprégnation.

Exemple 3 : Impact de l'épaisseur du matériau

[0126] L'objectif de cet essai est de démontrer l'importance du choix de l'épaisseur de la couche active. Pour cela, deux objets en Nanostrength® M53 d'épaisseurs différentes ont été imprégnés d'une quantité définie de laurate de méthyle (LM) à température ambiante par dépôt du laurate de méthyle sur la surface à imprégner.

[0127] Le premier objet est un dispositif multicouche autocollant selon l'invention de 5 x 5 cm² comprenant:

[0128] - une première couche adhésive en polymère acrylique d'environ 10µm ;

[0129] - une couche en papier (cellulose) d'environ 50µm sérigraphié avec une encre ;

[0130] - une seconde couche adhésive en polymère acrylique d'environ 10µm ;

[0131] - un film de polymère Nanostrength® M53 d'environ 200µm.

[0132] Le second objet une plaque de Nanostrength® M53 de 5 x 5 cm² avec une épaisseur de 5 mm.

[0133] Dans les deux cas, le rendement d'imprégnation est supérieur à 99%.

[0134] Les deux objets ont été mis en diffusion à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau 3 ci-dessous.

[0135] [Tableaux3]

	Dispositif selon l'invention (5x5 cm ²)			Plaque (5x5 cm ²)		
Epaisseur*	0,2 mm			5 mm		
Quantité LM imprégnée	126 mg			130 mg		
Temps	Masse LM résiduelle (mg)	Masse LM diffusée (%)	Débit moyen instantané diffusion (mg/h)	Masse LM résiduelle (mg)	Masse LM diffusée (%)	Débit moyen instantané diffusion (mg/h)
1,5 h	121	5	3,7	114	12	10,6
18 h	90	29	1,9	85	35	1,7
96 h	25	80	0,8	45	65	0,5
120 h	18	86	0,3	40	69	0,2
144 h	15	88	0,1	35	73	0,2

[0136] * du matériau Nanostrength® M53 destiné à être imprégné avec le laurate de méthyle

[0137] Les résultats montrent que le dispositif selon l'invention diffuse plus avec une quantité résiduelle de laurate de méthyle de 11% au bout de 144h tandis que le matériau de forte épaisseur affiche plus de 25% de laurate de méthyle résiduel. Par ailleurs, le dispositif selon l'invention montre une meilleure maîtrise de la diffusion dans les premières heures de diffusion.

[0138] Enfin, le rendement de diffusion sur une période donnée, 6 jours dans l'exemple, est meilleur pour le dispositif selon l'invention avec 88,2% de laurate de méthyle diffusé contre seulement 73,2% pour le matériau de forte épaisseur.

[0139] Ainsi, on constate de manière surprenante qu'une diffusion plus constante dans le temps est obtenue lorsque le matériau se présente sous la forme d'un film fin en comparaison avec une plaque épaisse. Le débit de diffusion est plus faible aux temps courts et plus élevé aux temps longs ce qui assure une dose instantanée émise de manière plus régulière dans le temps pour un système de diffusion fin en comparaison avec un système de diffusion épais.

Exemple 4 : Composition liquide de sémi chimique

[0140] Plusieurs types de formulation peuvent être envisagées pour venir recharger le dispositif multicouche autocollant selon l'invention :

- Formulation A : substance sémi chimique solubilisée dans un solvant organique pénétrant ;
- Formulation B : substance sémi chimique solubilisée dans un solvant organique non pénétrant ;
- Formulation C : substance sémi chimique pure.

[0141] La formulation A permet de faciliter la pénétration de la substance sémi chimique dans le matériau de la couche active. La formulation B permet de s'affranchir du solvant puisque seule la substance sémi chimique pénètre dans le matériau de la couche active, tout comme la formulation C.

[0142] *Exemple de formulation A :*

[0143] Dans un flacon de 50 mL muni d'une tête de spray sont mélangés (en %p/p) : acide laurique (2%), acide oléique (2%) et di(propylène glycol) méthyl éther (96%).

[0144] Le mélange est homogénéisé. Le mélange est ensuite pulvérisé sur un dispositif selon l'invention à une distance de 5 cm. Le taux d'imprégnation observé au bout de 30 min est de 99 % du mélange.

[0145] *Exemple de formulation B :*

[0146] Dans un flacon de 50 mL muni d'une tête de spray sont mélangés (en %p/p) : laurate de méthyle (2%), oléate de méthyle (2%) et isopropanol (96%).

[0147] Le mélange est homogénéisé. Le mélange est ensuite pulvérisé sur un dispositif selon l'invention à une distance de 5 cm. Le taux d'imprégnation observé est de 3,7% du mélange avec un rendement d'imprégnation des 2 actifs de 92%.

[0148] *Exemple de formulation C :*

[0149] Dans un flacon muni d'un dispositif goutte à goutte sont introduits un mélange de 20/80 (p/p) de laurate de méthyle et d'oléate de méthyle.

[0150] 5 gouttes du mélange sont déposées sur le dispositif selon l'invention. Le taux d'imprégnation mesuré après 30 min est de 97%.

Revendications

- [Revendication 1] Dispositif multicouche autocollant comprenant successivement :
- (1) une première couche adhésive ;
 - (2) une couche de support ;
 - (3) une deuxième couche adhésive ;
 - (4) une couche active ayant une épaisseur de 5 μm à 500 μm et comprenant un copolymère à blocs et optionnellement une substance sémi-chimique, ledit copolymère à blocs étant un copolymère à blocs acryliques comprenant au moins un bloc polyméthacrylate d'alkyle et au moins un bloc polyacrylate d'alkyle.
- [Revendication 2] Dispositif multicouche autocollant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère à blocs est un copolymère bi-blocs ou un copolymère tri-blocs.
- [Revendication 3] Dispositif multicouche autocollant selon la revendication 2, caractérisé en ce que le copolymère tri-blocs comprend au plus 2 blocs identiques.
- [Revendication 4] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyméthacrylate d'alkyle est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et/ou le polyacrylate d'alkyle est choisi dans le groupe constitué par le polyacrylate de butyle (PABu) et un copolymère d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthyl-héxyle.
- [Revendication 5] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le copolymère à blocs acryliques est un copolymère tri-blocs du type PMMA-PABu-PMMA.
- [Revendication 6] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la substance sémi-chimique est une phéromone animale, en particulier une phéromone de mammifère.
- [Revendication 7] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche active a une épaisseur de 10 μm à 400 μm , en particulier de 20 μm à 300 μm , par exemple de 50 μm à 250 μm , de préférence de 100 μm à 250 μm , par exemple d'environ 200 μm .
- [Revendication 8] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la première couche adhésive et la deuxième couche adhésive comprennent chacune un polymère acrylique, et avantageusement ont une épaisseur de 1 μm à 50 μm , notamment de 2 μm à 20 μm , de préférence de 5 μm à 15 μm .
- [Revendication 9] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des reven-

dications 1 à 8, caractérisé en ce que la première couche adhésive et/ou la couche active est protégée par une couche de protection destinée à être retirée avant utilisation.

- [Revendication 10] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche de support est en cellulose, et avantageusement a une épaisseur de 1 μm à 200 μm , notamment de 5 μm à 150 μm , de préférence de 10 μm à 100 μm .
- [Revendication 11] Dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la couche de support est imprimée sur sa face en contact avec la deuxième couche adhésive, notamment à l'aide d'une encre.
- [Revendication 12] Kit comprenant un ou plusieurs dispositifs multicouches autocollants selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et une composition comprenant une substance sémi chimique.
- [Revendication 13] Méthode de diffusion d'une substance sémi chimique comprenant les étapes suivantes :
- a) application d'un dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 sur un support,
 - b) imprégnation de la couche active du dispositif multicouche autocollant avec une substance sémi chimique par mise en contact de la couche active avec la substance sémi chimique,
 - c) diffusion de la substance sémi chimique depuis la couche active du dispositif multicouche autocollant,
 - d) optionnellement, répétition des étapes b) et c).
- [Revendication 14] Méthode selon la revendication 13, caractérisée en ce que le support est en un matériau choisi dans le groupe constitué par le verre, le textile, le papier, le carton, le plastique, la brique, le béton, le bois, le cuir, les fibres végétales, le métal, la céramique, et une combinaison de ceux-ci.
- [Revendication 15] Méthode selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que le support est une paroi, opaque ou transparente, tel qu'un mur, un sol ou une fenêtre, un meuble, une caisse en plastique, un piquet, un tuteur, une clôture, une palissade, une agrafe, un crochet, une plaque en carton, une plaque en verre, une plaque en plastique, une plaque métallique, un chiffon, une bâche, un sac, une caisse de transport ou un T-shirt.
- [Revendication 16] Utilisation d'un dispositif multicouche autocollant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou d'un kit selon la revendication 12 pour la modification du comportement chez un animal.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2013/251773 A1 (GALIATSATOS VASSILIOS
[US] ET AL) 26 septembre 2013 (2013-09-26)

WO 97/31623 A1 (PENNZOIL PROD CO [US])
4 septembre 1997 (1997-09-04)

US 2006/009552 A1 (HUSEMANN MARC [DE] ET
AL) 12 janvier 2006 (2006-01-12)

EP 3 187 046 B1 (MELCHIOR MAT AND LIFE
SCIENCE FRANCE [FR])
12 décembre 2018 (2018-12-12)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT