

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2006

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | | |
|---|-------------------------------|--------------------|
| * | Annexe 1
Demande de brevet | 2006/B(Ch)/f/1-6 |
| * | Annexe 2
Notification | 2006/B(Ch)/f/7-8 |
| * | Annexe 3
Document 1 | 2006/B(Ch)/f/9-12 |
| * | Annexe 4
Document 2 | 2006/B(Ch)/f/13-15 |

Annexe 1 (Demande de brevet)

Formulations d'herbicide à libération contrôlée

5 [0001] La présente invention porte sur des formulations d'herbicide où l'herbicide est libéré lentement de sorte à produire un effet herbicide prolongé. C'est ce qu'on appelle des formulations à libération contrôlée. Les formulations herbicides à libération contrôlée sont particulièrement intéressantes comme herbicides de prélevée (herbicides appliqués à une parcelle avant l'apparition des mauvaises herbes). L'utilisation de formulations à libération contrôlée réduit la quantité d'herbicide nécessaire et minimise ainsi toute perte indésirable.

[0002] Pour arriver à une libération contrôlée, on encapsule l'herbicide dans des microcapsules. Selon la présente invention, une microcapsule est une gouttelette de solution herbicide (le "noyau liquide") renfermée dans une coquille polymérique poreuse. La coquille est en résine aminoplaste. Dans la présente invention, on entend par "résine aminoplaste" un polymère produit par condensation du formaldéhyde et d'au moins un composé comportant des groupes amines. Les microcapsules selon la présente invention doivent avoir un diamètre moyen compris entre 1 et 100 microns. Les meilleures microcapsules se caractérisent par une distribution granulométrique étroite et une porosité uniforme de la coque. Prises en combinaison ces caractéristiques permettent que l'herbicide soit libéré d'une manière prévisible et contrôlée.

[0003] Plusieurs procédés pour la fabrication de microcapsules sont connus. La fabrication de microcapsules contenant des herbicides l'est également. Dans l'état de la technique, les microcapsules herbicides sont cependant obtenues par des procédés où l'herbicide et un précurseur de la coquille polymérique sont dissous dans un solvant
5 organique. Un inconvénient de ces procédés est que le précurseur réagit souvent avec l'herbicide formant des sous-produits indésirables. Pour former les microcapsules, la présente invention recourt à un procédé de polymérisation in situ dans une émulsion d'huile dans de l'eau (dispersion de gouttelettes d'huile non miscibles à l'eau dans une phase aqueuse continue). Le précurseur de la coquille polymérique est dissous dans la
10 phase aqueuse tandis que l'herbicide est dissous séparément dans la phase d'huile. Ceci réduit le risque de réactions parallèles. Le procédé comprend les étapes suivantes:

- a) dissolution de l'herbicide dans un solvant organique non miscible à l'eau ;
- 15 b) formation d'une solution aqueuse d'un prépolymère de la résine aminoplaste destinée à former l'enveloppe et d'un colloïde protecteur ;
- c) mélange sous agitation rapide de la solution herbicide obtenue à l'étape a) et de la solution aqueuse obtenue à l'étape b) pour former une émulsion de
20 gouttelettes de la solution herbicide dans la solution aqueuse ;
- d) ajustement du pH de l'émulsion à un niveau compris entre 3 et 4 pour provoquer la polymérisation et la précipitation du matériau formant l'enveloppe autour des gouttelettes ; et
25
- e) séparation des microcapsules.

[0004] On peut utiliser selon la présente invention tout herbicide susceptible d'être dissous dans un solvant organique pour donner un liquide non miscible à l'eau, en
30 particulier les thiocarbamates ou les acétamides. Des exemples d'herbicides thiocarbamates encapsulables sont le S-éthyl diisobutylthiocarbamate, le S-éthyl-N-cyclohexyl-N-éthylthiocarbamate et le S-éthyl hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate. Un exemple d'herbicide acétamide encapsulable est le 2-chloro-N-éthoxyméthyl-6-éthylacét-o-toluidide.

[0005] À l'étape a), on peut utiliser n'importe quel solvant organique non miscible à l'eau et qui est inerte vis-à-vis des composés utilisés dans la présente méthode. Parmi les solvants les plus indiqués on citera le xylène et le kérosène.

5 [0006] À l'étape b), on forme une solution aqueuse d'un prépolymère hydrosoluble d'une résine aminoplaste. Le prépolymère aminoplaste hydrosoluble est le produit de la réaction de condensation entre d'une part le formaldéhyde et d'autre part un composé comportant des groupes amines et des groupes qui après la formation du prépolymère se prêtent à une polymérisation par condensation. La nature du prépolymère
10 aminoplaste n'a pas d'influence significative sur les propriétés herbicides de la microcapsule obtenue. Le prépolymère aminoplaste utilisé est typiquement un prépolymère urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde. Parmi les prépolymères aminoplastes disponibles dans le commerce conviennent l'AMSELL 135 ou le POLYMEM 204.

15

[0007] La solution aqueuse de l'étape b) contient également un colloïde protecteur. Ce colloïde protecteur est un polymère hydrosoluble qui stabilise l'émulsion. La stabilisation de l'émulsion permet d'obtenir des microcapsules présentant une distribution granulométrique plus étroite et une porosité de l'enveloppe plus uniforme. En règle
20 générale, l'utilisation d'un colloïde protecteur conduit à des microcapsules dont l'effet herbicide est plus fiable. Le colloïde protecteur est contenu dans l'enveloppe des microcapsules. Les polymères pouvant servir de colloïdes protecteurs sont bien connus de l'état de la technique. Parmi les colloïdes protecteurs on peut utiliser les polymères de l'acide acrylique, les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique, les copolymères
25 d'acide acrylique et d'acide styrènesulfonique, les copolymères de styrène et d'anhydride maléique, les carboxyméthylcelluloses et l'alcool polyvinylique. Les colloïdes protecteurs préférés sont des polymères et copolymères à base d'acide acrylique, la préférence allant à un copolymère de l'acide acrylique et de l'acide styrènesulfonique. Les colloïdes protecteurs préférés, et notamment le copolymère
30 d'acide acrylique et d'acide styrènesulfonique qui selon la présente invention est particulièrement préféré, permettent d'obtenir une distribution granulométrique des microcapsules particulièrement étroite, ainsi qu'une porosité de l'enveloppe particulièrement uniforme. Le colloïde protecteur est généralement utilisé dans une quantité comprise entre 0,1 et 5 % en poids de la solution aqueuse.

[0008] Le rapport pondéral entre la solution aqueuse et la solution herbicide utilisé à l'étape c) pour former l'émulsion n'est pas critique. Généralement, la solution herbicide représentera entre 10 et 60 % en poids de l'émulsion obtenue selon l'étape c). Un procédé utilisant moins de 10 % en poids de solution herbicide est économiquement peu intéressant. Si on utilise plus de 60 % en poids de la solution herbicide, il est souvent difficile d'obtenir une émulsion stable.

[0009] Pour obtenir une émulsion uniforme, le mélange est habituellement agité entre 10 et 45 minutes au moyen d'un mélangeur classique à cisaillement élevé. Les conditions d'agitation déterminent la taille des gouttelettes de la solution herbicide dans l'émulsion, et donc la taille des microcapsules. Les conditions d'agitation en vue d'obtenir des microcapsules d'un diamètre donné peuvent être déterminées par des expériences de routine. Typiquement une vitesse d'agitation comprise entre 1000 et 10000 tours par minute conduit à des microcapsules dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 100 microns.

[0010] À l'étape d), le pH de l'émulsion est ajusté à une valeur comprise entre 3 et 4, ce qui entraîne la polymérisation par auto-condensation du prépolymère aminoplaste. Le polymère formé précipite à la surface des gouttelettes d'herbicide, formant ainsi l'enveloppe des microcapsules. N'importe quel acide hydrosoluble peut être utilisé ici. L'acide chlorhydrique et l'acide citrique conviennent particulièrement. Cette étape se déroule de préférence à une température située entre 40 et 60 °C.

[0011] À l'étape e), les microcapsules sont séparées par filtration ou par séchage par atomisation.

[0012] Exemples

[0013] Exemple 1 : préparation de microcapsules

5 [0014] On prépare une solution organique en dissolvant 132 g de S-éthyl hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate (herbicide thiocarbamate) dans 70 g de kérosène. Dans un récipient séparé, on prépare une solution aqueuse. La solution aqueuse est constituée de 180 g d'eau, de 2 g de PROCOLL (colloïde protecteur qui est un copolymère d'acide acrylique et d'acide styrènesulfonique) et de 50 g de AMSHELL 135 (solution aqueuse à
10 70 % d'un prépolymère urée-formaldéhyde de pH 7,5). On émulsifie la solution organique dans la solution aqueuse au moyen d'un mélangeur à fort cisaillement, à 5000 tours par minute pendant 20 minutes. Une émulsion stable est obtenue.

[0015] On chauffe l'émulsion jusqu'à 50 °C en agitant doucement, puis on ajoute
15 lentement de l'acide chlorhydrique pour amener le pH à 3,5. On continue à agiter pendant 3 heures pour obtenir une dispersion de microcapsules. Après refroidissement de la dispersion à température ambiante, les microcapsules sont séparées par filtration. L'observation au microscope permet de confirmer la formation de microcapsules individuelles ayant un diamètre moyen de 20 microns.

20

[0016] Exemple 2 : test d'activité herbicide de prélevée

[0017] On a semé une parcelle de la ferme expérimentale Apple-Tree avec un mélange de mauvaises herbes. La première moitié de la parcelle a été immédiatement traitée
25 avec les microcapsules de l'exemple 1. La deuxième moitié de la parcelle a été traitée avec une qualité équivalente d'une solution de 132 g de S-éthyl hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate dans 70 g de kérosène.

[0018] Après une période de 45 jours les mauvaises herbes étaient nettement moins
30 nombreuses dans la parcelle traitée avec les microcapsules. Ceci démontre l'efficacité des herbicides encapsulés dans les traitements de prélevée.

Revendications

1. Microcapsules d'un diamètre moyen compris entre 1 et 100 microns qui consistent en un noyau d'un herbicide dissous dans un solvant organique non miscible à l'eau et d'une enveloppe d'une résine aminoplaste contenant un colloïde protecteur.
2. Microcapsules selon la revendication 1 où l'herbicide est un thiocarbamate ou un acétamide.
3. Procédé pour former les microcapsules selon la revendication 1, qui consiste en les étapes suivantes :
 - a) dissolution de l'herbicide dans un solvant organique non miscible à l'eau ;
 - b) formation d'une solution aqueuse d'un prépolymère de la résine aminoplaste destinée à former l'enveloppe, et d'un colloïde protecteur ;
 - c) mélange sous agitation rapide de la solution herbicide obtenue à l'étape a) et de la solution aqueuse obtenue à l'étape b) pour former une émulsion de gouttelettes de la solution herbicide dans la solution aqueuse ;
 - d) ajustement du pH de l'émulsion à un niveau compris entre 3 et 4 pour provoquer la polymérisation et la précipitation du matériau formant l'enveloppe autour des gouttelettes; et
 - e) séparation des microcapsules.
4. Utilisation des microcapsules selon les revendications 1 ou 2 comme herbicides à libération contrôlée.

Annexe 2 (Notification)

1. Le document 1 (cf. revendications, exemple 2 et paragraphes [0002], et [0005] à [0007]) divulgue des microcapsules comportant une enveloppe constituée d'un aminoplaste et d'un colloïde protecteur. À l'exemple 2, le diamètre moyen des particules est de 40 microns et le liquide encapsulé est une solution d'un herbicide acétamide dans du xylène. Le procédé utilisé pour former les microcapsules est un procédé de polymérisation in situ, où un prépolymère amine-formaldéhyde est dissous dans la phase aqueuse avec le colloïde protecteur ; dans cet exemple la polymérisation et la précipitation du polymère peuvent être obtenues par acidification à un pH de 3,5. Le procédé peut être utilisé pour obtenir des formulations d'herbicides à libération contrôlée.
2. Le document 1 détruit donc la nouveauté de l'objet des revendications 1 à 4 (articles 52(1), 54(1) et 54(2) CBE).
3. Le document 2 fait partie de l'état de la technique, conformément aux articles 54(3) et (4) CBE, pour tous les États contractants désignés dans la présente demande. Le document 2 est donc à considérer en ce qui concerne l'examen de la nouveauté de la demande. Le document 2 (cf. revendications) divulgue aussi des microcapsules d'un diamètre moyen compris entre 1 et 100 microns. Elles consistent d'un noyau d'herbicide thiocarbamate en solution encapsulé dans une enveloppe constituée d'une résine aminoplaste mélamine-formaldéhyde et d'un colloïde protecteur. Le colloïde protecteur est choisi parmi les copolymères de styrène et d'anhydride maléique et les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique. Les microcapsules sont fabriquées au moyen du procédé revendiqué dans la présente demande. Par conséquent, le document 2 détruit également la nouveauté des revendications 1 à 4.

4. Si le demandeur souhaite maintenir sa demande, il doit déposer de nouvelles revendications qui tiennent compte des objections susmentionnées. Ces nouvelles revendications devront satisfaire aux exigences de la CBE en matière de nouveauté, d'activité inventive, de clarté et éventuellement d'unité (articles 54, 56, 84 et 82 CBE). Le demandeur doit également veiller à ce que les modifications n'étendent pas l'objet de la demande au-delà du contenu de la demande telle que déposée initialement (article 123(2) CBE).
5. Dans la lettre de réponse, il convient d'indiquer les caractéristiques qui distinguent les nouvelles revendications par rapport à l'état de la technique divulgué dans les documents 1 et 2 ainsi que leur signification. En outre, le demandeur devra présenter clairement sa position eu égard à l'activité inventive, en particulier le problème technique résolu par rapport à l'état de la technique divulgué dans le document 1 et la manière dont ce problème est résolu (règle 27(1)(c) CBE et Directives C-IV, 9.8).
6. Toute revendication indépendante doit spécifier toutes les caractéristiques techniques nécessaires pour définir l'invention (Directives C-III, 4.4). Ainsi, chaque revendication indépendante doit contenir la totalité des caractéristiques techniques indispensables à la résolution du problème qui sous-tend l'invention.
7. Afin de faciliter l'examen quant à la question de savoir si l'objet des nouvelles revendications s'étend au-delà de la demande telle que déposée, le demandeur est prié d'indiquer exactement leur fondement dans les documents de la demande telle qu'initialement déposée (article 123(2) CBE, Directives E-II, 1 et C-VI, 5,3). Si le demandeur a recours à un disclaimer, il devra de préférence être clairement indiqué dans la réponse en quoi ce disclaimer est conforme aux conditions telles qu'énoncées dans les décisions G 1/03 et G 2/03 de la Grande Chambre de recours.
8. Avant d'adapter la description aux nouvelles revendications, il est suggéré d'attendre que la division d'examen ait déclaré ce jeu comme recevable.

Annexe 3 (Document 1)

[0001] La microencapsulation de noyaux liquides est communément utilisée pour protéger ces dernières. En formant des microcapsules dont l'enveloppe est, par exemple, une résine urée-formaldéhyde, on entoure la solution d'une paroi externe protégeant ainsi la solution de facteurs susceptibles d'entraîner sa perte ou une diminution de son activité.

[0002] Des noyaux liquides contenant par exemple des produits pharmaceutiques, des pesticides, des herbicides, des agents de conservation ou des catalyseurs peuvent être encapsulés en vue d'une libération contrôlée sur une longue durée.

[0003] La présente invention fournit une méthode de formation de microcapsules comportant les étapes suivantes :

- A. Formation d'une part d'un liquide organique destiné à former le noyau des microcapsules et d'autre part d'une solution aqueuse d'un prépolymère et d'un colloïde protecteur destinés à former l'enveloppe;
- B. Mélange des deux solutions et émulsification du mélange pour former de fines gouttelettes renfermant le noyau liquide ;
- C. Polymérisation du prépolymère par acidification de l'émulsion à un pH compris entre 3,2 et 4,5 au moyen d'un acide hydrosoluble (par exemple l'acide citrique ou chlorhydrique) et chauffage de l'émulsion à une température de 40 à 60 °C, ce qui donne lieu à une précipitation du matériau de l'enveloppe; et
- D. Séparation des microcapsules obtenues du liquide résiduel.

[0004] Dans une première étape, on prépare d'une part une solution dans un solvant non miscible à l'eau, tel que le kérosène ou le xylène, ladite solution étant destinée à former un noyau liquide et d'autre part une solution aqueuse d'un colloïde protecteur et d'un prépolymère destinés à former l'enveloppe, ledit prépolymère étant de préférence
5 un prépolymère urée-formaldéhyde. On mélange ensuite les deux solutions. Le noyau liquide représente généralement entre 10 et 60 % du poids de l'émulsion.

[0005] Le mélange des deux solutions obtenu est agité au moyen d'un mélangeur à fort cisaillement. Les conditions d'agitation déterminent dans l'émulsion la taille des
10 gouttelettes de la solution constituant le noyau liquide, et donc la taille des microcapsules formées. Le diamètre moyen des microcapsules est généralement compris entre 1 et 100 microns. Des microcapsules d'un diamètre moyen de 40 microns ont été obtenues après agitation pendant 10 à 45 minutes à 3000 tours par minute. On peut également agiter à des vitesses inférieures ou supérieures.
15 Le chauffage et l'acidification de l'émulsion entraînent la polymérisation du prépolymère urée-formaldéhyde ; le polymère obtenu précipite sur les gouttelettes pour former l'enveloppe de la microcapsule. L'enveloppe représente habituellement entre 10 et 20 % du poids de la microcapsule. Pour la formation de microcapsules il est nécessaire que le pH, l'acide utilisé pour l'acidification et la température correspondent à ce qui est
20 spécifié plus haut. Un temps de réaction de 20 minutes est généralement suffisant. On obtient alors des microcapsules dont l'enveloppe est un polymère urée-formaldéhyde. Les microcapsules sont séparées par filtration ou par séchage par atomisation.

[0006] Le prépolymère urée-formaldéhyde décrit ci-dessus peut être remplacé par
25 d'autres prépolymères aminoplastes. Ainsi, on peut donc également utiliser en sus ou à la place du prépolymère urée-formaldéhyde un prépolymère mélamine-formaldéhyde ou thiourée-formaldéhyde. Les colloïdes protecteurs utilisables selon la présente invention sont des polymères hydrosolubles choisis parmi les copolymères du styrène et de l'anhydride maléique, l'alcool polyvinylique, la carboxyméthylcellulose, les amidons et
30 les amidons modifiés. Ces composés stabilisent l'émulsion lors de la formation de l'enveloppe.

[0007] La matière à encapsuler peut renfermer n'importe quelle matière soluble dans le solvant non miscible à l'eau. La matière encapsulée sera de préférence un herbicide acétamide, même si d'autres pesticides tels que les herbicides thiocarbamates et les insecticides organophosphatés peuvent aussi être utilisés. Les microcapsules formées
5 conviennent à une application dans des herbicides de prélevée.

[0008] Les exemples suivants illustrent la mise en oeuvre de la présente invention :

[0009] Exemple 1 - préparation du prépolymère

10

[0010] Un mélange de 220 grammes d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % et de 80 grammes d'urée est amené à un pH de 8 à l'aide d'hydroxyde de sodium et maintenu à une température de 70 °C pendant une heure pour produire une solution de prépolymère urée-formaldéhyde.

15

[0011] Exemple 2 - formation de microcapsules

[0012] On dilue 100 g de la solution de prépolymère obtenue selon l'exemple 1 dans 200 g d'eau et 4 g de SEGURO (un colloïde protecteur à base d'alcool polyvinylique).

20

On prépare séparément une solution organique de 120 g de 2-chloro-N-éthoxyméthyl-6-éthylacét-o-toluidide (herbicide acétamide) dans 280 g de xylène. Les deux solutions sont mélangées et agitées pendant 30 minutes à 3000 tours par minute pour former une émulsion. Le pH de l'émulsion est ensuite ajusté à 3,5 au moyen d'acide chlorhydrique et l'émulsion est chauffée jusqu'à une température de 50 °C. On laisse réagir pendant

25

30 minutes puis on sèche l'émulsion par atomisation. On observe au microscope que les microcapsules obtenues sont de haute qualité et qu'elles présentent une distribution granulométrique étroite et un diamètre moyen de 40 microns.

Revendications

1. Procédé pour former des microcapsules, comportant les étapes suivantes :
 - a) formation d'une part d'une solution organique destinée à former le noyau des microcapsules et d'autre part d'une solution aqueuse d'un prépolymère amine formaldéhyde et d'un colloïde protecteur destinés à former l'enveloppe;
 - b) mélange des deux solutions et émulsification du mélange pour former de fines gouttelettes renfermant le noyau liquide ;
 - c) polymérisation du prépolymère par acidification de l'émulsion à un pH compris entre 3,2 et 4,5 au moyen d'un acide hydrosoluble et chauffage de l'émulsion à une température comprise entre 40 et 60 °C ce qui donne lieu à une précipitation du matériau de l'enveloppe; et
 - d) séparation des microcapsules obtenues du liquide résiduel.
2. Procédé selon la revendication 1, où la solution constituant le noyau liquide renferme un herbicide acétamide.

Annexe 4 (Document 2)

(état de la technique au titre des articles 54(3) et (4) CBE)

[0001] La présente invention porte sur des formulations d'herbicides thiocarbamates.

5 Les herbicides thiocarbamates sont très efficaces pour éliminer les mauvaises herbes par traitement de prélevée des cultures. Ces herbicides subissent toutefois des pertes par évaporation. Le but de la présente invention est de fournir des herbicides thiocarbamates dans une formulation moins sujette aux pertes par évaporation. La solution au problème consiste à intégrer l'herbicide thiocarbamate dans une
10 microcapsule dont l'enveloppe est une résine mélamine-formaldéhyde et dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 100 microns.

[0002] La présente invention emploie un procédé de polymérisation in situ pour former les microcapsules. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 15
- a) mise en solution de l'herbicide dans un solvant organique non miscible à l'eau ;
 - b) formation d'une solution aqueuse d'un prépolymère d'une résine mélamine-formaldéhyde et d'un colloïde protecteur choisi parmi les copolymères du
20 styrène et de l'anhydride maléique et les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ;
 - c) mélange de la solution herbicide de l'étape a) et de la solution aqueuse de l'étape b) sous agitation rapide de sorte à former une émulsion de gouttelettes de solution herbicide dans la solution aqueuse ;
25
 - d) ajustement du pH de l'émulsion à une valeur située entre 3 et 4 afin de provoquer la polymérisation du prépolymère et la précipitation du matériau formant l'enveloppe autour des gouttelettes ; et
30
 - e) séparation des microcapsules ;

[0003] On citera comme exemples d'herbicides thiocarbamates encapsulables, le S-éthyl diisobutylthiocarbamate, le S-éthyl-N-cyclohexyl-N-éthylthiocarbamate et le S-éthyl
35 hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate. Comme solvant pour l'herbicide, on utilisera généralement le kérosène ou le xylène.

[0004] Le prépolymère utilisé pour obtenir l'enveloppe peut être n'importe quel prépolymère mélamine-formaldéhyde hydrosoluble. L'enveloppe représente habituellement entre 10 et 20 % du poids de la microcapsule. Comme prépolymère on peut utiliser le POLYMEM 204 qui est disponible dans le commerce. La solution

5 aqueuse de l'étape b) contient le prépolymère ainsi qu'un colloïde protecteur. Le colloïde protecteur est choisi parmi les copolymères du styrène et de l'anhydride maléique et les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique. Il est généralement utilisé dans une quantité comprise entre 0,1 et 5 % en poids de la solution aqueuse.

10 [0005] Pour former l'émulsion à l'étape c), le rapport pondéral entre la solution aqueuse et la solution herbicide n'est pas critique. Généralement, la solution herbicide représentera entre 10 et 60 % du poids de l'émulsion obtenue selon l'étape c). Un procédé utilisant moins de 10 % en poids de solution herbicide n'est habituellement pas rentable du point de vue économique. Si la solution herbicide représente plus de 60 %
15 en poids de l'émulsion, il est souvent difficile d'obtenir une émulsion stable. Pour obtenir une émulsion uniforme, il est nécessaire que le mélange soit agité pendant une durée comprise entre 10 et 45 minutes, au moyen d'un mélangeur classique à cisaillement élevé.

20 [0006] À l'étape d), le pH de l'émulsion est ajusté à une valeur comprise entre 3 et 4, ce qui entraîne la polymérisation par auto-condensation du prépolymère aminoplaste. N'importe quel acide hydrosoluble peut être utilisé ici. L'acide chlorhydrique et l'acide citrique conviennent particulièrement. Cette étape se déroule de préférence à une température située entre 40 et 60 °C.

25 [0007] À l'étape e), les microcapsules sont séparées par filtrage ou par séchage par atomisation.

[0008] Exemple

30 [0009] On prépare et on isole des microcapsules contenant du S-éthyl hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate (herbicide thiocarbamate).

[0010] Les microcapsules sont placées dans un récipient scellé puis chauffées à 50 °C. Le récipient est purgé à l'azote toutes les 2 heures et le gaz récupéré est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe mesure la quantité d'herbicide précédemment encapsulé qui a été perdue par évaporation. Après 24 heures, la perte cumulée s'élève à 20 %. La perte par évaporation d'un herbicide non encapsulé, en solution dans le kérosène, est suivant le même test de plus de 50 %.

Revendications

1. Procédé pour former des microcapsules d'herbicides thiocarbamates, consistant en les étapes suivantes :
 - a) mise en solution de l'herbicide dans un solvant organique non miscible à l'eau ;
 - b) formation d'une solution aqueuse d'un prépolymère d'une résine mélamine-formaldéhyde et d'un colloïde protecteur choisi parmi les copolymères du styrène et de l'anhydride maléique et les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ;
 - c) mélange de la solution herbicide de l'étape a) et de la solution aqueuse de l'étape b) sous agitation rapide de sorte à former une émulsion de gouttelettes de solution herbicide dans la solution aqueuse ;
 - d) ajustement du pH de l'émulsion à une valeur située entre 3 et 4 afin de provoquer la polymérisation du prépolymère et la précipitation autour des gouttelettes du matériau formant l'enveloppe ; et
 - e) séparation des microcapsules.
2. Microcapsules d'un diamètre moyen compris entre 1 et 100 microns, constituées d'un noyau composé d'un herbicide thiocarbamate dissous dans un solvant organique non miscible à l'eau, et d'une enveloppe de résine mélamine-formaldéhyde contenant un colloïde protecteur choisi parmi les copolymères du styrène et de l'anhydride maléique et les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique
3. Microcapsules selon la revendication 2, où l'herbicide est choisi parmi le S-éthyl diisobutylthiocarbamate, le S-éthyl-N-cyclohexyl-N-éthylthiocarbamate et le S-éthyl hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate.