



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.²: A 01 N 17/08

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



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

617 068

⑳① Numéro de la demande: 6704/76	⑦③ Titulaire(s): Westvaco Corporation, New York/NY (US)
⑳② Date de dépôt: 28.05.1976	
⑳③ Priorité(s): 28.05.1975 US 581634	⑦② Inventeur(s): Humbert T. Dellicolli, Charleston/SC (US) Peter Dilling, Charleston/SC (US) Sten I. Falkehag, Mount Pleasant/SC (US)
⑳④ Brevet délivré le: 14.05.1980	
④⑤ Fascicule du brevet publié le: 14.05.1980	⑦④ Mandataire: E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Composition pesticide à support de gel, et procédé pour la préparer.

⑤⑦ La composition pesticide à libération prolongée et contrôlée du principe actif - par exemple un carbamate, un organophosphate - comprend un support sous forme de gel de lignine réticulée avec de l'épichlorohydrine. Ce support peut gonfler de manière réversible. Le rapport pondéral du principe actif pesticide au support est de 0,01 : 1 à 1 : 1. Le gel-support se fabrique à partir d'une solution de lignine qu'on fait réagir avec de l'épichlorohydrine.

REVENDEICATIONS

1. Composition pesticide comprenant un gel-support au sein duquel est dispersé physiquement un pesticide apte à être libéré dans les conditions de l'environnement en engendrant le pesticide actif, le rapport pondéral du pesticide au support étant de 0,01 : 1 à 1 : 1, caractérisée par le fait que le support comprend un gel de lignine réticulée avec de l'épichlorhydrine, apte à être déshydraté ou gonflé à plusieurs reprises.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le pesticide est un pesticide insoluble dans l'eau.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le pesticide est l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le pesticide est le phosphorodithioate de O-éthyl-S,S-dipropyle, le phosphorothioate de O,O-diméthyl-O-p-nitro-phényle, un mélange de méthylcarbamate de m-(éthylpropyl)-phényle et de méthylcarbamate de m-(1-méthylbutyl)phényle, le 2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(méthoxyméthyl)acétanilide ou l'acide 3-amino-2,5-dichlorobenzoïque, sel d'amine.

5. Procédé de fabrication d'une composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gel-support est préparé en faisant réagir une solution de lignine dont la concentration est comprise entre 10% et 25% en volume, avec 1 à 5 moles d'épichlorhydrine, à une température comprise entre 80 et 95°C, pendant une durée de 5 mn à 2 h, de façon à former ainsi un gel apte à être déshydraté ou gonflé à plusieurs reprises.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on ajoute, au cours de la réaction, jusqu'à 50% d'une substance de protection qui est le bicarbonate de sodium ou la liqueur noire sulfométhylée, et que l'on élimine cette substance par lavage après la formation du gel.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme lignine de la lignine qui provient de la digestion alcaline de la matière lignocellulosique.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme solution de lignine de la lessive résiduaire du procédé au bisulfite de fabrication du papier.

9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme lignine une lignine alcaline sulfonée.

La présente invention concerne des compositions de pesticides à libération prolongée, ainsi qu'un procédé pour préparer ces compositions. Ces nouvelles compositions comprennent un support perfectionné, à base de lignine, permettant la libération contrôlée des pesticides, par exemple des pesticides organiques insolubles dans l'eau ou des sels solubles dans l'eau de ces pesticides.

Techniquement parlant, les avantages de la libération contrôlée des pesticides sont nombreux et divers. L'incorporation d'un produit toxique à une matrice protège le pesticide des processus de dégradation qui ont lieu normalement. Cela permet d'utiliser des composés moins stables que les hydrocarbures halogénés (par exemple, des carbamates, des organophosphates, des pyréthroïdes). Cela permet aussi de trouver de nouvelles applications pour les pesticides existants. Par exemple, le parathion et ses dérivés ne peuvent, à cause de leur dégradation, être utilisés dans la terre, à moins que des applications très fréquentes à hautes doses du pesticide puissent être tolérées. La stabilité de conservation des formules peut également être augmentée pour les raisons susmentionnées. Dans de nombreuses parties sous-développées du monde, les pesticides sont souvent appliqués à la main par des personnes qui ne portent pas d'équipement protecteur, ou qui portent un équipement protecteur très réduit. La libération

ralentie du produit toxique a pour résultat une toxicité réduite pour les personnes qui travaillent avec lui. Des applications spéciales de produits de lutte contre les parasites sont réalisées par adoption de la libération contrôlée. On peut en trouver un exemple dans les auges d'alimentation des animaux, dans lesquelles une substance biologiquement active doit être libérée rapidement et avec précision.

A l'heure actuelle, les pesticides connus ont souvent une durée utile très brève, car ils sont dégradés par les bactéries en métabolites biologiquement inactifs, ou bien entraînés par la pluie dans les couches souterraines où ils ne peuvent atteindre le parasite contre lequel ils sont destinés à lutter, ou bien rendus inactifs par volatilisation, ou par dégradation catalysée par les rayons ultraviolets par suite de l'exposition à la lumière solaire. Il est donc souhaitable de disposer d'une composition grâce à laquelle des quantités appropriées d'un pesticide organique biologiquement actif peuvent être libérées continuellement sur un laps de temps relativement long. Une étude exhaustive de la libération contrôlée des pesticides et de l'intérêt de l'utilisation des compositions à libération contrôlée a été présentée par Allan *et al.*, dans un article intitulé «Pesticides, Pollution and Polymers», dans «Chem. Tech.» (mars 1973).

Les procédés d'obtention d'une libération contrôlée ou prolongée des pesticides sont nombreux dans la technique antérieure. Le brevet des E.U.A. N° 3516941, par exemple, décrit un procédé permettant d'obtenir une libération contrôlée de produits de la taille d'une gouttelette, par micro-encapsulation.

Le brevet des E.U.A. N° 3393990 décrit une composition de pesticide dans laquelle le pesticide est broyé de façon à avoir une grande surface spécifique et à présenter son efficacité maximale. Le pesticide est maintenu en place à l'aide d'un substrat formé par un copolymère stabilisé, pendant qu'il est libéré lentement.

Le brevet des E.U.A. N° 3172752 a pour objet une composition permettant la libération contrôlée d'une substance agricole active. Cette composition a des particules grossières formées à partir de perlite broyée et expansée qui a été correctement calibrée et séchée. Les particules de perlite expansée sont revêtues et imprégnées d'une matière de maintien durcie qui se dissout lentement et qui a un caractère visqueux avant d'être durcie. Au moins une substance agricole active est dispersée uniformément au sein de cette matière et est maintenue sur les particules qui recouvrent les surfaces et remplissent les pores de façon à lier intimement et étroitement la substance agricole aux particules de perlite.

Un autre procédé de contrôle de la libération des pesticides est révélé dans le brevet des E.U.A. N° 3813236. Ce brevet décrit la liaison chimique covalente d'un pesticide et d'un substrat polymère qui est une lignine. Le pesticide est libéré par destruction des liaisons chimiques covalentes.

La présente invention, par contre, permet d'obtenir des compositions à libération prolongée par mélange physique de pesticides avec un support amélioré comprenant un gel de lignine réticulé regonflable. Le but général de la présente invention est donc de procurer une composition à libération prolongée comprenant un pesticide dispersé au sein d'un gel de lignine alcaline réticulé et regonflable auquel il est lié physiquement.

La présente invention a également pour objet de procurer des procédés permettant de disperser un pesticide au sein d'un gel de lignine alcaline par contact physique, avec formation d'un produit composite.

Un objet précis de la présente invention est de procurer une composition de pesticide à libération contrôlée comprenant, sous la forme d'un produit composite, un pesticide dispersé au sein d'une matrice de lignine alcaline et d'épichlorhydrine, de telle manière que la vitesse de libération du pesticide est réalisée par diffusion de l'ingrédient actif au sein de la matrice de lignine alcaline, ou bien par dégradation ou dissolution de la matrice de lignine, ou encore par l'ensemble de ces deux processus.

La présente invention a encore pour objet de procurer : des produits composites à base de lignine renfermant des pesticides qui sont stabilisés vis-à-vis des effets dégradants de la lumière solaire; des produits composites renfermant des pesticides dont la libération contrôlée n'est pratiquement pas influencée par la pluie; des matrices de lignine renfermant des pesticides qui résistent à l'action des micro-organismes; des compositions pesticides à libération contrôlée qui conservent une activité maximale et utile sur des périodes de temps prolongées dans les conditions d'environnement normales des végétaux.

D'autres objets caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Le caractère unique de la lignine alcaline en tant que support pour les compositions à libération contrôlée est démontré par plusieurs faits. La propriété la plus attirante de la lignine alcaline est peut-être son originalité chimique. Les fonctions chimiques de la lignine représentées par les groupements hydroxyle phénolique, carboxylate et hydroxyle aliphatique, ainsi que la forte teneur aromatique des ramifications qui forment le motif ou la molécule de lignine, permettent à la lignine d'être modifiée. Par exemple, le blocage de certains groupes du motif lignine ou la réticulation de la molécule permettent de former une matrice tridimensionnelle. La réticulation permet de bloquer les groupements fonctionnels polaires ou de former des liaisons C—C entre les positions contiguës aux groupements hydroxyle phénoliques, en créant des réseaux dont la structure des pores et la polarité varient. Une fois modifiée, la lignine peut prendre la forme de fines poudres ou de gros granulés. Ici, les modifications sont purement physiques et dépendent largement de facteurs tels que les conditions de séchage et les moyens utilisés pour le broyage.

La forte teneur aromatique de la lignine en fait un excellent absorbeur des rayons ultraviolets. Cela est tout particulièrement important car un grand nombre des pesticides non persistants et des régulateurs de croissance des insectes que l'on utilise actuellement sont très sensibles à l'hydrolyse ou à la dégradation catalysées par les rayons ultraviolets. Un tel processus rend généralement le pesticide biologiquement inactif. Les propriétés antioxydantes de la lignine confèrent une stabilité supplémentaire aux matières incorporées à une matrice de lignine. La lignine est un bon agent dispersant, propriété intéressante pour l'application à pratiquement toutes les formules sèches de pesticides, par exemple poudres mouillables, poussières ou granules. Les produits composites à libération contrôlée sont transformés en ces formules classiques. Si certaines des propriétés dispersantes sont déjà incorporées à la matrice, la préparation de formules classiques s'en trouve facilitée.

Bien que l'on sache former des compositions à libération contrôlée qui sont à base de lignines alcalines ou de lignines kraft, la présente invention a pour objet de procurer une matrice de lignine améliorée à cette fin, dans laquelle un support est formé par réticulation de molécules de lignine avec de l'épichlorhydrine, de manière à former un gel réversible. Pour les besoins de cette invention, un gel de lignine signifiera une matrice réticulée tridimensionnelle qui peut être, à plusieurs reprises, déshydratée et gonflée à son volume hydraté ou gonflé de départ. Le rapport pondéral du pesticide au support de lignine est compris entre 0,01 : 1,0 et 1 : 1.

On s'est aperçu qu'on pouvait obtenir des propriétés améliorées de libération contrôlée par incorporation physique d'un pesticide dans un gel de lignine, en utilisant le support de lignine perfectionné selon la présente invention.

Pour préparer le support utilisé selon cette invention, on peut faire appel à n'importe laquelle des lignines alcalines. Ces lignines proviennent de la digestion alcaline de la matière lignocellulosique. Le plus souvent, on les obtient comme sous-produits du procédé alcalin de fabrication du papier, dans lequel on utilise de l'hydroxyde de sodium seul ou en association avec du

sulfure de sodium. Ces lignines sont généralement appelées lignine à la soude, lignine kraft ou lignine au sulfate, selon le procédé de trituration utilisé. Ce produit de départ, la lignine alcaline, est utilisée sous la forme de sel, c'est-à-dire sous une forme dans laquelle le cation sodium ou potassium a remplacé l'hydrogène, pour être soluble dans l'eau. En outre, on peut utiliser d'autres cations formateurs de sels pour la solubilisation dans l'eau, comme l'ion ammonium. Dans la forme de réalisation concrète préférée de cette invention, la lignine alcaline employée est une lignine de pin kraft. Bien que l'on puisse faire appel à des lignines de lessive résiduaire du procédé au bisulfite ou à des lignines alcalines sulfonées, on ne les utilise normalement pas, car elles impliquent des problèmes supplémentaires de traitement.

Le support perfectionné est un gel, ce qui, selon la définition de l'IUPAC, signifie qu'il est gonflable de manière réversible. On prépare ce support en faisant réagir un sel d'une lignine qui a été dissous dans une solution de 10 à 25% (poids/volume) de la lignine dans l'eau. Il est également préférable d'ajuster le pH entre 11 et 12. A cette solution, on ajoute de l'épichlorhydrine à raison de 1 à 10 moles d'épichlorhydrine pour 1000 g de lignine. On chauffe cette solution à une température comprise entre 50 et 100°C, et de préférence entre 80 et 95°C, de façon que la réaction de réticulation se produise. Cette réaction est typiquement achevée au bout de 2 h environ, mais elle peut l'être en pas plus de 5 mn. La matière ainsi traitée forme un gel de lignine regonflable.

Pour faciliter l'obtention et la conservation des structures de pores au séchage, on peut préparer des gels-supports en présence de composés de protection ou de charges. Des charges exemplaires comprennent le bicarbonate de sodium et la liqueur noire sulfométhylée. Lorsqu'on utilise les charges, on lave les gels, après les avoir produits, pour éliminer les éventuels produits de départ n'ayant pas réagi et les charges non incorporées. Un lavage prolongé avec une base forte peut être suivi par un lavage à l'eau à pH neutre pour éliminer la charge incorporée et laisser les pores dans la matrice. Dans le cas des gels préparés à l'aide de bicarbonate de sodium, un lavage à l'acide dilué, suivi par le lavage à l'eau, permet également d'éliminer toutes les traces de bicarbonate des vides interstitiels des gels. La charge peut être utilisée à raison de jusqu'à 50% du poids de la lignine, et de préférence à raison de 5 à 30%. En règle générale, le gonflement réversible se produit d'autant plus rapidement que le gel à matrice de lignine réticulée est plus poreux.

Les caractéristiques chimiques différentes de la surface des gels les rendent attractifs comme supports de libération contrôlée pour des pesticides différents. La faible surface spécifique à sec (disons 1,8 m²/g par exemple) et la structure de pores anhydre quasi inexistante du gel de bicarbonate permettent au support d'accepter et de retenir de grandes quantités de pesticides liquides sans libération rapide du produit toxique. Une fois que le gel a été séché, la diminution de surface spécifique et du volume de pores apparent permet l'emprisonnement de la plus grande partie du pesticide à l'intérieur des particules de la lignine réticulée. La libération rapide de la substance ainsi emprisonnée n'a pas lieu en raison de la diffusion limitée du pesticide au sein de la matrice de support, dont la masse volumique apparente a augmenté en raison de la fermeture des pores.

Avec les pesticides solides et les solides cireux à bas point de fusion, il est préférable d'utiliser les gels ayant la plus grande surface spécifique (35 m²/g par exemple). Avec les gels ayant une plus grande surface spécifique, et avec des charges supérieures à 20% environ avec certains liquides, on a observé une libération trop prématurée du produit toxique liquide. Inversement, les tentatives effectuées pour charger les gels ayant une surface spécifique moindre avec de fortes concentrations d'agents toxiques solides ont conduit à des produits composites dans lesquels la plus grande partie du pesticide se trouvait à la surface des particules. Une telle composition ne permet qu'un contrôle très limité de la

libération du produit toxique, ou bien n'offre qu'une protection très réduite à la substance qui n'est pas immédiatement nécessaire pour le contrôle biologique. Les gros pores qui subsistent après le séchage du gel ayant une plus grande surface spécifique procurent plus d'accessibilité du pesticide à l'environnement que le gel ayant une surface spécifique moindre. Cela est nécessaire en raison du déplacement plus lent des matières solides du support à la région voisine des particules ou des granules.

Une caractéristique particulièrement attrayante de ces supports de gels est leur aptitude à échanger l'eau, dans les gels emprisonnés au cours de la synthèse, avec du méthanol, de l'éthanol, du formamide et d'autres solvants organiques polaires. Cela permet de charger ou d'imprégner les pores ou les vides du gel avec le pesticide ayant une solubilité dans l'eau faible ou nulle.

Les supports de gel réticulés à l'aide de l'épichlorhydrine peuvent être imprégnés ou chargés de pesticides de deux façons. Premièrement, et de façon tout à fait évidente, le mode opératoire le plus simple consiste à délayer simplement le support sec dans une solution du pesticide, et à faire évaporer le solvant. Cela conduit à un produit composite dont la substance active est maintenue surtout à la surface des particules du support. Une certaine diffusion du produit toxique à l'intérieur du support a lieu si le pesticide est assez polaire. Etant donné que la concentration la plus forte de l'agent se trouve à la surface, le chargement du gel non gonflé est prévu pour la préparation de produits composites renfermant des concentrations relativement faibles de pesticide. Les produits composites qui sont préparés de cette manière ont

probablement une durée de vie brève et n'offriraient qu'une protection minimale à l'agent toxique vis-à-vis de la dégradation.

Deuxièmement, on peut faire appel à un gel échangé par solvant et prégonflé. On fait subir un gonflement préalable au support dans une solution alcaline, on abaisse le pH à une valeur neutre ou légèrement acide ($5 \leq \text{pH} \leq 7$), et on lave le gel avec du méthanol ou tout autre solvant approprié. On délaie ensuite le gel dans une solution de pesticide et on fait évaporer le solvant. Les produits composites qui sont préparés de cette façon peuvent être chargés de 35% en poids de pesticide liquide et de 50% en poids de pesticide solide, c'est-à-dire selon un rapport de 2 à 1, sans aucune perte apparente de pesticide dans les opérations ultérieures de broyage et de criblage. Cependant, pour obtenir un produit efficace sans utiliser de quantités excessives de support, on utilise habituellement un rapport pesticide/support d'au moins 0,01/1. Les détails précis de la préparation du support et de l'incorporation du pesticide sont décrits dans les exemples ci-après.

Les pesticides qu'il est possible de combiner physiquement aux lignines réticulées qui sont décrites ci-dessus comprennent surtout ceux qui sont insolubles dans l'eau. Des sels solubles dans l'eau de ces composés peuvent également être contenus dans les compositions de support selon la présente invention, mais le contrôle de la libération de ces pesticides n'est pas aussi bon en raison de leur solubilité dans l'eau. Les sels solubles dans l'eau des pesticides seront libérés rapidement et en un laps de temps plus bref que les pesticides insolubles dans l'eau. Certains des pesticides spécifiques qui peuvent être employés comprennent :

Nom commun	Nom privatif	Description chimique
Composés insolubles dans l'eau		
2,4-D		acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
dicamba	Banvel	acide 3,6-dichloro-O-anisique
chlorpyrifos	Dursban	phosphorothiate de O,O-diéthyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyle
éthoprop	Mocap	phosphorodithioate de O-éthyl-S,S-dipropyle
leptophos	Phosvel	phénylphosphonothioate de O-(4-bromo-2,5-dichlorophényl)-O-méthyle
méthylparathion		phosphorothioate de O,O-diméthyl-O-p-nitrophényle
éthylparathion	Parathion	phosphorothioate de O,O-diéthyl-O-p-nitrophényle
métalkamate	Bux	mélange de méthylcarbamate de m-(éthylpropyl)phényle et de méthylcarbamate de m-(1-méthylbutyl)phényle
carbofuran	Furadan	méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-7-benzofurannyle
méthoprene	Altosid	11-méthoxy-3,7,11-triméthylododéca-2,4-diénoate d'isopropyle
—	Altozar	3,7,11-triméthylododéca-2,4-diénoate d'éthyle
alachlor	Lasso	2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(méthoxyméthyl-acétanilide
diallate	Avadex	diisopropylthiocarbamate de S-(2,3-dichloroallyle)
triallate	Avadex BW	diisopropylthiocarbamate de S-(2,3,3-trichloroallyle)
bifénos	Modown	5-(2',4'-dichlorophénoxy)-2-nitrobenzoate de méthyle
2,4-D	—	acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (sels d'amine ou de base forte)
dicamba	Banvel	acide 3,6-dichloro-o-anisique (sel d'amine)
chloramben	Amiben	acide 3-amino-2,5-dichlorobenzoïque (sel d'amine)

Les formules composites comprenant le support et le pesticide peuvent être préparées par diverses techniques. La plus directe consiste à délayer le support solide, gonflé ou non gonflé, dans les pesticides liquides, à chauffer, puis à laisser la composition se refroidir. On élimine l'excès de pesticide par décantation ou filtration.

On peut également dissoudre le pesticide dans le solvant utilisé pour éliminer l'eau du support. Par exemple, on peut dissoudre le pesticide dans du méthanol, du formamide ou du diméthylformamide. On délaie ensuite dans la solution le support gonflé dans le même solvant, et on fait évaporer le solvant. Si l'on veut obtenir une forte charge (plus de 25%) de pesticide solide, par

exemple de Dursban ou de Bux, on commence par chauffer au point d'ébullition du solvant le produit composite, après avoir fait évaporer l'excès de solvant, et on le maintient à cette température pour chasser le solvant. On porte alors la température au point de fusion du pesticide et on l'y maintient jusqu'à fusion du pesticide. On refroidit alors rapidement cette composition pour faire pénétrer l'excès de pesticide à l'intérieur du support.

Un autre procédé consiste à dissoudre le pesticide dans un solvant non gonflant comme le dichlorométhane. On chauffe le support non gonflé, on l'ajoute à la solution, et on fait évaporer le solvant. On peut également chauffer comme ci-dessus pour les agents toxiques solides. On peut également préparer des produits composites en utilisant la technique actuellement en vigueur pour préparer les formules granulaires classiques qui utilisent comme support de l'argile ou des rafles de maïs broyées. Autrement dit, on peut pulvériser sur le support chauffé une solution de l'agent dans un solvant volatil, comme le dichlorométhane.

Bien que, dans le passé, on ait préparé des formules composites en faisant appel à de la lignine kraft non modifiée chimiquement, on obtient avec les gels-supports selon cette invention certains avantages que ne procurent pas les lignines non modifiées. Par exemple, une forte charge de produit toxique dans la lignine kraft résulte souvent en des produits composites qui ont été assez plastifiés pour empêcher le broyage en formules granulaires et pulvérulentes. Les interactions spécifiques entre le support et le pesticide qui provoquent la plastification ne se produisent pas dans les gels de lignine selon cette invention. Deuxièmement, l'emploi d'une lignine non modifiée nécessite la dissolution de la lignine soit dans un solvant organique, soit dans une base forte aqueuse concentrée. Cela implique un traitement supplémentaire par l'opérateur qui manipule le pesticide et, dans le cas des solutions alcalines, produit un milieu dans lequel peu de pesticides du type organophosphate ou du type carbamate peuvent être introduits. L'emploi de solutions aqueuses de lignine produit des effluents qui sont souvent pollués par le produit toxique. Les gels se composent déjà de matrices tridimensionnelles préformées qui, après la préparation initiale, ne nécessitent pas d'opération de synthèse supplémentaire pour produire une matrice.

La libération de quantités variables de pesticide actif peut être commandée par le rapport du pesticide au support de lignine. La quantité de pesticide qui est physiquement dispersée au sein du gel de lignine est un des facteurs qui imposent le temps nécessaire à la libération du composé pesticide sur le site d'application. Le degré particulier de réticulation ou les conditions particulières de traitement qui permettent de former les gels de lignine influencent le mécanisme de libération en vertu de la structure des pores et de la densité de réticulation du gel de lignine. Ainsi donc, on peut régler la quantité de pesticide qui est libérée en un laps de temps donné en choisissant les conditions de traitement pour l'obtention des gels réticulés ainsi que le degré de chargement en produit toxique.

Les compositions à libération prolongée selon cette invention ont de nombreux avantages pour l'utilisateur final par rapport aux autres compositions connues de pesticide, ces avantages comprenant la plus grande facilité de manipulation des matières solides que des liquides, la toxicité réduite pour l'homme et pour le règne animal, le contrôle de la libération continue des produits composites contenant le pesticide actif, les moindres risques de surapplication, et des applications moins nombreuses et plus efficaces. La dose exacte qui est appliquée dépend de la vitesse de libération de la composition, de la végétation ou de l'insecte contre lesquels il faut lutter, de la durée voulue de la lutte et du pesticide utilisé.

La mise en pratique de l'invention est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1:

Cet exemple illustre le mode opératoire général de modification de la lignine en le support amélioré. On a dissous dans l'eau une quantité suffisante du sel de sodium de la lignine kraft pour faire une solution contenant 20% en poids par volume de la lignine, et on a ajusté le pH à 11,5 à l'aide de soude. On a ajouté à cette solution une charge, du carbonate de sodium à raison de 10% en poids de lignine, et on a porté la température à 85-87°C en agitant. A cette solution, on a ajouté 3 moles d'épichlorhydrine pour 1000 g de lignine, en 5 mn, tout en agitant sans interruption. La réaction était terminée au bout de 2 h. La substance ainsi traitée formait un gel de lignine regonflable, et on l'a entreposée à l'état humide avec sa propre couche surnageante.

Exemple 2:

Cet exemple illustre l'importance de la température dans la préparation du gel-support de lignine. On a préparé des supports à partir des solutions de lignine en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1, mais en réticulant les supports à différentes températures de réaction.

Echantillon	Température (° C)	Durée (h)	Formation d'un gel
1	23-27	12	non
2	45-50	8-10	non
3	70-75	6-8	non
4	85-87	2	oui
5	90-95	< 1	oui
6	100	0,085	non

L'échantillon N° 1, après 12 h de réaction, a formé une composition continue ressemblant à du pudding. L'échantillon N° 3 a formé à 70°C des particules détachées dispersées dans un milieu continu ayant un seuil de déformabilité suffisant pour que l'on observe la formation d'une suspension des particules. L'échantillon N° 6, formé à 100°C pendant 5 mn environ (0,085 h) a formé des nodules vitreux durs. Aucune des lignines réticulées représentées par les échantillons N°s 1 à 3 et 6 ne pouvait se regonfler après déshydratation initiale, même après chauffage prolongé dans des solutions fortement alcalines. Comme ces lignines ne sont pas gonflables, elles ne représentent pas des gels utilisables selon cette invention. Ainsi traités et séchés de nouveau, les échantillons N°s 1 et 3 ont formé des matières solides dures et fragiles dont le volume sec représentait moins du quart de celui de l'échantillon gonflé. D'autre part, ces gels de lignine se cassaient spontanément, après avoir été séchés, en faisant apparaître des surfaces très réfléchissantes le long des lignes de cassure. Cela révèle un tassement très serré des particules dans les échantillons qui se composaient de particules en suspension une fois gonflées. Ces résultats montrent que, pour obtenir un gel-support réticulé regonflable en vue de la libération contrôlée de pesticides solubles dans l'eau, il faut préparer le support à une température comprise entre 80 et 95°C environ.

Exemple 3:

Cet exemple illustre l'importance de l'addition de l'épichlorhydrine en un bref laps de temps. On a chauffé à 80-85°C des échantillons de la solution de lignine à 20% provenant de l'exemple 1, et on ajouté 3 moles d'épichlorhydrine, en agitant, en différents laps de temps.

(Tableau en tête de la colonne suivante)

Ainsi que le montrent les résultats, on obtient le gel recherché lorsqu'on ajoute l'épichlorhydrine en un laps de temps relativement bref. Si l'on ajoute l'épichlorhydrine goutte à goutte en un laps de temps prolongé (échantillon N° 5), il se forme un gel peu

N° de l'échantillon	Durée de l'addition	Type de gel
1	d'un seul coup	pas de gel
2	2 à 3 mn	gel particulaire regonflable
3	10 mn	gel particulaire
4	15 à 20 mn	fluide gélatineux peu épais
5	1 à 2 h	fluide gélatineux peu épais
6	2 h (4 à 5 parties)	gel continu ferme

épais ayant un seuil de déformabilité très bas. Ce gel se compose de particules dans une matrice continue et nécessite une déshydratation pour être assez ferme pour ne pas couler de lui-même.

Si on ajoute l'épichlorhydrine (échantillon N° 6) en quatre à cinq fractions séparées et en un laps de temps de 2 h, on obtient un gel continu et ferme qui est regonflable à 40% environ. L'addition de l'épichlorhydrine en une dose massive (échantillon N° 1) conduit fréquemment à la formation d'un bloc solide et non regonflable de lignine réticulée dans le réacteur.

Exemple 4 :

Cet exemple illustre le caractère déterminant de la concentration de départ de la lignine. On a suivi le mode opératoire général de l'exemple 1, mais en faisant varier la concentration de départ de la solution de lignine.

N° de l'échantillon	Concentration de la lignine (% en poids/volume)	Aptitude au regonflement
1	5	non
2	10	un peu
3	15	oui
4	20	oui
5	25	un peu
6	50	non

Les meilleurs résultats montrent que la concentration de la lignine doit être comprise entre 15 et 20% en poids par volume. Des concentrations plus fortes de lignine ont conduit à la formation de matières solides ayant une aptitude au regonflement et une porosité faibles ou nulles. L'emploi d'une concentration plus faible donne moins de produit et nécessite une durée de réaction supplémentaire pour la formation de la substance.

Exemple 5 :

Cet exemple illustre l'emploi de différentes lignines de départ pour préparer le gel support de lignine regonflable dans les conditions de l'exemple 1.

N° de l'échantillon	Lignine de départ	Gel regonflable
1	lignine de pin kraft de l'exemple 1	oui
2	sel de sodium de la lignine kraft sulfonée	oui
3	lignine de lessive résiduaire du procédé au bisulfite	oui

Aussi bien la lignine kraft sulfonée que la lignine de lessive résiduaire du procédé au bisulfite ont donné des gels regonflables utilisables comme supports de pesticides.

Exemple 6 :

Cet exemple illustre l'effet sur le support de différents degrés

de réticulation avec l'épichlorhydrine en utilisant le mode opératoire général de l'exemple 1.

N° de l'échantillon	Quantité d'épichlorhydrine (moles)	Durée de réaction	Gel
1	1	15 mn	médiocre
2	1	2 h	médiocre
3	2	30 mn	assez bon
4	2	2 h	bon
5	3	15 mn	bon
6	3	2 h	excellent
7	5	5 mn	médiocre

Ces résultats indiquent que l'on a préparé les meilleurs gels en réticulant la lignine avec 3 moles d'épichlorhydrine pour 1000 g de lignine pendant 2 h.

Exemple 7 :

Une fois que l'on a préparé le support, on l'apprête pour la composition des produits composites en procédant à une série de lavages. Le premier se fait avec plusieurs volumes d'eau pour éliminer la lignine qui n'a pas réagi, les sels minéraux et les charges. Ce lavage est suivi d'un lavage à l'acide dilué pour attaquer et éliminer la charge emprisonnée, dans le cas de l'utilisation de carbonate de soude, et pour neutraliser la base résiduelle emprisonnée dans le gel. La soude emprisonnée hydrolyse en un temps très bref les produits toxiques du type organophosphate et du type carbamate. Le lavage à l'acide est ensuite suivi généralement d'un lavage supplémentaire à l'eau pour ramener le pH de l'ensemble dans l'intervalle de 6 à 8 et pour éliminer les sels supplémentaires éventuels formés au cours de la neutralisation de la base emprisonnée. Ces sels réduisent la capacité de retenue de pesticide du support en formant des surfaces dont la polarité est assez grande pour réduire l'absorption des pesticides organiques par la lignine. Dans les cas où le pesticide est soluble dans la lignine, la présence de fortes concentrations de sels minéraux réduit cette solubilité.

Un traitement complémentaire du support n'est pas nécessaire lorsqu'on utilise des pesticides solubles dans l'eau, par exemple des sels des herbicides du type acide phénoxyacétique. De telles substances ne constituent pas la majorité des substances utilisées dans les travaux actuels de libération contrôlée; ce sont les substances insolubles dans l'eau qui constituent cette majorité. Dans de tels cas, l'eau qui est emprisonnée dans les pores du gel empêche leur pénétration par le pesticide. Par conséquent après le dernier lavage à l'eau, on débarrasse le gel de la plus grande quantité d'eau possible par filtration lorsque le gel doit être utilisé avec un pesticide insoluble dans l'eau. Une fois sec, le gel de lignine réticulée était une fine poudre fluide de couleur rouge-brun ayant une surface spécifique de 1,8 m²/g (absorption de l'azote, BET) et pratiquement aucune structure de pore, ou bien un produit granulaire sableux de couleur chamois ayant une surface spécifique de 35 m²/g et une porosité bien définie. Les supports traités selon cet exemple 7 ont été transformés en produits composites à libération contrôlée selon les exemples suivants.

Exemple 8 :

On a délayé le gel sec dans de la soude aqueuse de pH 12 et on l'a chauffé à 75°C pendant 2 h. On a éliminé la couche surnageante par filtration et on a lavé le gel gonflé avec de l'eau jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit égal à 8. On a redélayé le gel dans de l'acide chlorhydrique à pH 3 pendant 15 mn, on l'a filtré et lavé avec de l'eau à 70°C jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit neutre. On a alors saturé le gâteau de filtration avec du méthanol et on a éliminé l'excès d'alcool par filtration. On a constaté que ce

gel contenait 63,8% de matières volatiles (36,2% de matières solides).

On a délayé 270,5 g de gel humide (97,6 g à sec) dans 1000 ml de méthanol technique et on l'a chauffé à 50°C. A la suspension de gel dans le méthanol, on a ajouté 56,8 g d'éthoprop technique (Mocap) ayant une activité de 92%. On a porté la suspension au point d'ébullition du méthanol et on a laissé s'évaporer l'alcool. On a obtenu 149,9 g d'un produit composite granulaire de gros calibre et de couleur brun rougeâtre.

Exemple 9:

On a chauffé 180 g de gel sec non gonflé dans un four à 115°C et on l'a ajouté à une solution de 21,82 g de méthoprène (Altosid) ayant une activité de 92,4%, dans l'hexane. On a laissé l'hexane s'évaporer à la température ambiante. On a obtenu 200 g d'une poudre fluide et rouge-brun.

Exemple 10:

On a regonflé un gel comme dans l'exemple 8 et on a constaté qu'il contenait 32,9% de matières solides. On a délayé 332,1 g de gel humide (112,5 g de support sec) dans du méthanol technique dans lequel on avait dissous 37,5 g de FMC 18739 technique (activité 88,6%). On a obtenu 145 g d'une poudre rouge molle qui était fluide, mais qui pouvait adhérer aux surfaces cireuses lisses.

Exemple 11:

On a délayé 387 g de gel gonflé humide (22% de matières solides) dans 300 ml de méthanol technique. On a dissous 57,2 g de Bux technique (38,9 g de produit actif) dans 200 ml de méthanol et on a ajouté cette solution à la suspension de gel. On a chauffé l'ensemble à 65°C jusqu'à ce que la totalité de l'excès de méthanol se soit évaporée. On a ensuite séché à l'étuve, à une température de 40°C, la formule composite qui avait la consistance d'une pâte épaisse. On a obtenu 140 g d'une substance granulaire de couleur chamois clair.

Exemple 12:

On a délayé dans 500 ml d'eau 515 g de gel gonflé humide (35% de matières solides, soit 180 g de matière sèche). A cette

suspension de gel, on a ajouté 27,9 ml d'Amiben Super 6 qui renfermait 20 g de sel d'amine du chloramben. On a ajusté le pH de la suspension à 3,5-4 à l'aide d'acide sulfurique et on a fait évaporer l'eau. On a obtenu 200 g d'une poudre brun rougeâtre.

Exemple 13:

Afin de vérifier l'efficacité d'un produit composite à libération contrôlée formé de gel de lignine et d'éthoprop (Mocap), on a sélectionné trois lopins identiques de 0,008 ha de superficie. On a traité l'un des lopins avec du Mocap 10G, formule granulaire classique, à raison de 5,6 kg de produit actif par hectare; le second lopin n'a pas été traité et sert de témoin. On a traité le troisième lopin avec un produit composite à libération contrôlée et à support de gel de lignine, ayant une activité de 25% (invention) à raison de 4,5 kg de produit actif par hectare. L'espèce cible était le nématode responsable des nœuds des racines du concombre. Le tableau ci-dessous donne les résultats de l'essai.

Traitement	Méthode d'application	Dose (kg/ha)	Rendement par ha	Indice des nœuds de racines
Témoin		0	52	3,0
Ethotrop	Epandage	5,6	45	2,8
Invention	Epandage	4,5	52	1,6

Indice des nœuds de racines: 0,0 = pas de dommage pour les racines
5,0 = galls massives, racines pourries, etc.

Le produit composite à libération contrôlée selon l'invention a assuré une meilleure destruction des nématodes que son équivalent commercial avec 20% en moins de produit toxique. Une légère augmentation du rendement par hectare (non significative statistiquement) a été observée. Cela est dû à une réduction apparente de la phytotoxicité du nématocide et/ou à une destruction plus efficace des nématodes.