

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 556 234**

(21) N° d'enregistrement national :

**84 07225**

(51) Int Cl\* : B 01 J 13/02; A 01 N 25/28.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10 mai 1984.

(30) Priorité : JP, 12 décembre 1983, n° 234688/83.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 14 juin 1985.

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

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

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

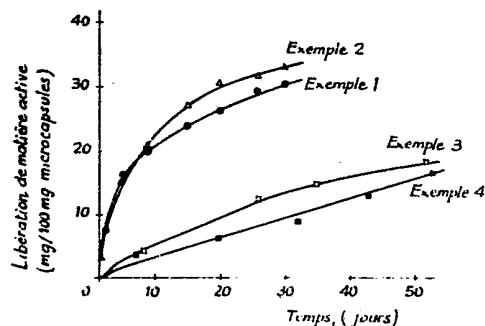
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Procédé de préparation d'une microcapsule contenant une matière active liquide.

(57) Procédé pour former une microcapsule contenant une  
matière active liquide.

On dissout dans un solvant organique un polymère et une  
matière active dont la solubilité dans le polymère est de 5 %  
en poids au maximum, le solvant étant capable de dissoudre  
les deux composants et étant plus volatil que la matière active,  
on atomise la solution au travers une tuyère dans une atmos-  
phère gazeuse, en formant un brouillard de fines gouttelettes  
liquides à partir desquelles on laisse évaporer le solvant.



FR 2 556 234 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'une microcapsule contenant une matière active liquide. Elle concerne plus précisément un procédé pour préparer une microcapsule à partir de laquelle une substance active liquide, chimiquement instable, peut être libérée à une vitesse pratiquement contrôlée tout en restant stable pendant des durées prolongées.

On connaît déjà plusieurs procédés de préparation d'une microcapsule à paroi de polymère contenant une matière active liquide à température ambiante ou une solution liquide d'une telle matière active. Selon un procédé typique, on utilise un polymère formé au préalable en tant que matière de formation de la paroi et on sèche une émulsion aqueuse du polymère. Si la matière active à encapsuler est une solution aqueuse, on observe en général le mode opératoire suivant : on dissout un polymère filmogène dans un solvant organique ayant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau et on ajoute la solution aqueuse de la matière active à la solution de polymère en formant une émulsion primaire eau-dans-l'huile (E/H). L'émulsion est ajoutée sous agitation à une solution aqueuse contenant une substance colloïdale protectrice telle que de la gélatine ou un agent tensioactif, avec formation d'une émulsion secondaire (E/H)/E. Cette émulsion est chauffée ou placée sous vide pour élimination du solvant organique et formation d'une microcapsule dans laquelle la paroi polymère retient la matière active. De tels procédés sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 523 906.

Si la matière active est une huile insoluble ou peu soluble dans l'eau, ou s'il s'agit d'une solution d'une telle huile, on peut utiliser le procédé suivant : on dissout la matière active et un polymère filmogène hydrophobe non miscible avec cette matière dans un solvant organique capable de dissoudre les deux composants mais qui est peu soluble dans l'eau et a un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau ; on disperse la solution obtenue dans une solution aqueuse contenant une substance colloïdale protectrice telle que la gélatine ou un agent tensioactif, avec formation d'une émulsion H/E ; l'émulsion est ensuite chauffée ou placée sous vide pour élimination du solvant organique

et formation d'une microcapsule dans laquelle la matière active est confinée par la paroi polymère. De tels procédés sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 660 304 et 3 960 757.

5 Ces procédés antérieurs d'encapsulation laissent  
relativement peu de latitude dans le choix du polymère filmogène  
parce que ce choix dépend totalement de la nature de la matière  
active à encapsuler, huileuse ou aqueuse. En outre, ces procédés  
comportent des opérations de formation d'une émulsion primaire  
ou secondaire, et la qualité de l'émulsion secondaire obtenue ne  
10 donne pas toujours satisfaction. Parmi les autres inconvénients,  
le solvant utilisé doit être insoluble dans l'eau et il faut en  
général des durées prolongées pour l'éliminer.

On cherche de plus en plus à lutter contre les  
parasites avec des perturbations minimales du système écologique ;  
15 un procédé efficace à cet égard consiste à libérer lentement des  
phéromones sexuelles dans l'air. Les phéromones sexuelles sont  
sécrétées par les glandes des segments terminaux de l'abdomen  
des insectes femelles et elles peuvent être utilisées pour attirer  
les insectes mâles dans des pièges dans lesquels ils sont tués,  
20 ou encore pour gêner les accouplements normaux. Les microcapsules  
préparées par les procédés de la technique antérieure sont natu-  
rellement efficaces dans une certaine mesure pour la libération  
lente de phéromones. Toutefois, la plupart des phéromones sont  
instables chimiquement parce qu'elles contiennent des liaisons  
25 insaturées ou des groupes aldéhydes. Les phéromones encapsulées,  
exposées aux conditions ambiantes, se transforment facilement en  
d'autres substances qui n'ont pas l'effet voulu. Par conséquent,  
il est en général difficile de préparer des microcapsules à  
partir desquelles des phéromones peuvent être libérées lentement  
30 en attirant les mâles et en gênant les accouplements pendant des  
durées prolongées. En particulier, dans le procédé classique  
d'encapsulation, on forme les microcapsules dans l'eau, et l'eau  
ou l'oxygène présent dans l'eau peuvent accélérer la dégradation  
de la matière active liquide ; dans les cas extrêmes, celle-ci  
35 peut même être perdue dans l'eau. Il peut également se produire  
facilement une pénétration d'eau dans la microcapsule lorsque la

matière active est une huile ou une solution d'une huile.

La demanderesse a cherché à remédier aux inconvénients décrits ci-dessus des procédés antérieurs d'encapsulation. A la suite de ses recherches, elle a trouvé un nouveau procédé de préparation d'une microcapsule contenant une matière active liquide qui permet une plus grande latitude dans le choix de la matière filmogène servant à confiner la matière active liquide, qui permet d'obtenir la microcapsule sans formation d'une émulsion primaire ou secondaire comme c'est le cas dans les procédés classiques, et qui donne une microcapsule permettant la libération prolongée d'une matière active liquide instable chimiquement (par exemple une phéromone contenant un groupe aldéhyde) sans sacrifier son activité.

Le procédé selon l'invention pour préparer une microcapsule contenant une matière active liquide se caractérise en ce qu'il comprend les stades opératoires suivants :

(1) on dissout dans un solvant organique un polymère, une matière active ayant une solubilité limitée dans ledit polymère et qui est liquide à température ambiante (par exemple environ 20 à 30°C), et facultativement un antioxydant, le solvant organique en question étant capable de dissoudre les composants respectifs et étant plus volatil que la matière active ;

(2) on atomise la solution obtenue au travers d'une tuyère dans une atmosphère gazeuse en formant un brouillard de fines gouttelettes liquides ; et

(3) on élimine le solvant des gouttelettes liquides par évaporation, formant ainsi une microcapsule dans laquelle la matière active liquide est confinée par la paroi qui est constituée du polymère mis en oeuvre.

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

les figures 1 et 2 sont des graphiques sur lesquels on a représenté en fonction du temps la libération des matières actives à partir de divers échantillons de microcapsules préparés conformément à l'invention,

la figure 3 est une photographie au microscope électronique représentant en coupe les microcapsules selon l'invention contenant une matière active liquide confinée,

les figures 4 et 5 sont des graphiques sur lesquels on a représenté en fonction du temps la libération des matières actives à partir d'autres échantillons des microcapsules selon l'invention, ainsi que, à titre de comparaison, la libération des matières actives à partir d'échantillons comparatifs et

la figure 6 est un graphique représentant, en fonction du temps, la quantité résiduelle de matière active contenue dans les microcapsules selon l'invention ainsi que dans un échantillon comparatif.

Une matière active liquide selon l'invention est une substance liquide à température ambiante et qui possède des activités chimiques ou physiologiques, par exemple des activités agrochimiques, des activités d'attraction, de répulsion ou des activités aromatiques. La matière active liquide peut être huileuse ou aqueuse. Parmi les matières actives ayant une activité agrochimique, on citera les insecticides comme les insecticides du commerce Naled, Diazinon et Sumithion ; des bactéricides comme la  $\beta$ -propiolactone. Parmi les autres matières actives liquides, on citera des matières répulsives telles que l'éther monohexylique, du triéthylèneglycol et le N,N-diéthyl-m-toluamide ; des matières attractives comme l'acétate de dodécyle, l'acétate de Z-11-tétradécényle, l'acétate de Z-9-dodécényle et le Z-11-hexadécénal ; et des substances ayant une activité aromatique comme les esters, éthers et aldéhydes dérivant d'hydrocarbures en  $C_6-C_{16}$ .

La microcapsule selon l'invention peut contenir uniquement la matière active liquide. Si la matière active liquide contient un groupe aldéhyde, on peut également confiner dans la microcapsule un antioxydant qui empêche efficacement les dégradations de la matière active, laquelle conserve alors l'activité voulue. Par conséquent, l'utilisation d'un antioxydant est particulièrement efficace lorsqu'on veut parvenir à une libération entretenue et prolongée d'une matière active liquide contenant un groupe aldéhyde et instable chimiquement, par exemple couramment les phéromones.

Comme autres exemples de matières actives contenant un groupe aldéhyde, on citera des bactéricides comme le Formothion ; des substances attractives comme le E-11-tétradécénal, le Z-11-tétradécénal, le Z-9-tétradécénal, le Z-11-hexadécénal, le Z-11-octadécénal et le Z,Z,Z-9,12,15-octadécatriénal ; et les aldéhydes dérivant d'hydrocarbures en  $C_6-C_{16}$ .

Ainsi donc, la microcapsule selon l'invention contient au moins la matière active liquide, mais elle peut contenir également un antioxydant qui empêche les dégradations de cette matière active et dont la nature est choisie en fonction de la nature et des propriétés de la matière active. En général, on choisit des antioxydants qui sont miscibles avec la matière active liquide. L'antioxydant est en général utilisé en proportion de 0,1 à 20 % en poids, et de préférence de 1 à 15 % en poids, par rapport à la matière active. Comme exemples d'antioxydants, on citera des composés phénoliques comme le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol et les bisphénols alkylés ; des phosphites comme le phosphite de tris-nonylphényle et le phosphite de triphényle ; des imidazoles comme le 2-mercaptobenzimidazole ; des thiodipropionates comme le 3,3'-thiodipropionate de distéaryle et le 3,3'-thiodipropionate de diallyle ; des amines comme la diphénylamine nonylée et la N,N'-diallyl-p-phénylènediamine ; et des propionates comme le 3-(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de n-octadécyle. Ces antioxydants peuvent être utilisés isolément ou en combinaison entre eux.

La matière active liquide utilisée dans l'invention doit avoir une solubilité limitée dans le polymère filmogène ; l'expression "solubilité" désigne le nombre de parties en poids de la matière active liquide qu'on peut dissoudre dans 100 parties en poids du polymère. L'expression "solubilité limitée", telle qu'elle est utilisée dans la présente demande, indique qu'un maximum de 5 parties en poids de la matière active se dissolvent dans 100 parties en poids du polymère. On préfère utiliser un polymère qui ne dissout que 0,01 à 2 parties en poids de matière active pour 100 parties du polymère. Par conséquent, on ajoute au moins 5 parties en poids de la matière active liquide pour 100 parties en poids du polymère, mais on peut former la microcapsule voulue

même en ajoutant jusqu'à 250 parties en poids de la matière active. De préférence, la matière liquide est ajoutée en proportion de 10 parties en poids à 200 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère et dans les meilleures conditions, la matière active liquide est ajoutée en proportion de 40 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère.

Le polymère qu'on utilise dans l'invention est choisi correctement en fonction de la nature de la matière active liquide. Parmi les divers polymères qu'on peut utiliser dans l'invention, on préfère les matières thermoplastiques vitreuses. Comme exemples de polymères, on citera les polysulfones, les polyéther-sulfones, les éthers polyallyliques, les oxydes de polyphénylène, les sulfures de polyphénylène, les polyesters, les polycarbonates, les polystyrènes, les copolymères acrylonitrile-styrène, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, les polyacrylates et polyméthacrylates de méthyle, les polyamides, les polyimides, les chlorures de polyvinylidène, les fluorures de polyvinylidène, les esters cellulosiques, la cellulose régénérée, les polyuréthannes, les alcools polyvinyliques, les chlorures de polyvinyle, les acétates de polyvinyle, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle et les copolymères séquencés polystyrène-polybutadiène. Ces polymères peuvent être utilisés isolément ou en combinaison entre eux.

Le solvant organique utilisé conformément à l'invention doit être capable de dissoudre le polymère filmogène, la matière active liquide et l'antioxydant facultatif. D'autre part, le solvant doit répondre à une autre exigence : il doit être plus volatile (c'est-à-dire avoir un point d'ébullition plus élevé) que la matière active. Le choix du solvant organique dépend du type du polymère, de la matière active liquide et de l'antioxydant. Comme exemples de solvants organiques, on citera des hydrocarbures aliphatiques halogénés inférieurs comme le chlorure de méthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone ; des alcools aliphatiques inférieurs comme le méthanol et l'éthanol et leurs esters acétiques ; l'acétonitrile, l'acétone, l'éther éthylique

et le tétrahydrofuranne. Ces solvants organiques peuvent être utilisés isolément ou en combinaison entre eux. On préfère les hydrocarbures aliphatiques halogénés inférieurs comme le chlorure de méthylène.

5 Conformément à l'invention, on dissout la matière active liquide et le polymère filmogène, et facultativement l'antioxydant, dans le solvant organique et on fait passer la solution au travers d'orifices de tuyère dans une atmosphère gazeuse dans laquelle le solvant organique est éliminé par évaporation des fines gouttelettes de la solution. La concentration  
10 totale de la matière active liquide et du polymère (et de l'antioxydant lorsqu'il y en a un) dans la solution formée sous (1) est en général de 1,0 à 50 % en poids, de préférence de 1,5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la solution.

15 L'évaporation du solvant organique peut être réalisée en général en température ambiante, mais si on le désire, on peut opérer à température élevée et/ou sous vide. Les orifices de tuyère sont choisis, d'après leur diamètre, en fonction de la dimension voulue des microcapsules. Quoiqu'il ne s'agisse pas  
20 d'un facteur critique, les diamètres d'orifice vont d'environ 0,1 à 1 mm, et de préférence d'environ 0,4 à 0,8 mm. Au fur et à mesure que le solvant organique s'évapore des gouttelettes liquides, il se produit une séparation de phases entre le polymère et la matière active liquide qui n'a qu'une solubilité limitée  
25 dans le polymère. Par suite, le polymère forme une pellicule qui constitue la paroi confinant la matière active liquide et facultativement l'antioxydant. La microcapsule ainsi obtenue à une dimension d'environ 1 à 200  $\mu$ m et une épaisseur de paroi qui en général représente du dixième au centième de la dimension de la  
30 capsule.

Conformément à l'invention, on forme la microcapsule dans une atmosphère gazeuse et il n'y a pas d'eau qui pénètre dans la microcapsule, ce qui constitue un avantage sur les procédés classiques dans lesquels la microcapsule est séchée en atmosphère  
35 humide et absorbe donc inévitablement au moins une certaine quantité d'eau. Dans l'invention, la matière active liquide confinée dans



la microcapsule est donc protégée contre les dégradations provoquées par l'humidité. On peut parvenir à une meilleure protection de la matière active contre les dégradations en introduisant dans la microcapsule un antioxydant avec la matière active, et on peut ainsi conserver l'activité de la matière active pendant des durées prolongées.

On peut utiliser un polymère filmogène quelconque pour autant qu'il ne permette qu'une lente dissolution et une lente élimination de la matière active liquide vers l'extérieur. Le solvant organique peut également être choisi parmi de nombreux composés capables de dissoudre non seulement le polymère et la matière active liquide, mais également l'antioxydant éventuel, et qui sont plus volatils que la matière active liquide. Dans les procédés classiques, il fallait utiliser un polymère soluble dans l'eau en tant que matière filmogène, même lorsque la matière active liquide était une huile. Le procédé selon l'invention permet d'utiliser un polymère soluble dans l'huile en combinaison avec une matière active liquide huileuse.

La microcapsule préparée conformément à l'invention contient la matière active liquide à l'état confiné, de préférence avec un antioxydant. Comme la matière active liquide n'a qu'une solubilité limitée dans le polymère filmogène, elle ne diffuse pas facilement dans la paroi environnante, et par conséquent on assure ainsi la libération entretenue de la matière active sans sacrifice sur son efficacité. Ainsi, la microcapsule selon l'invention permet de libérer la matière active liquide dans une atmosphère environnante à une vitesse contrôlée et pratiquement constante, en conservant l'efficacité de cette matière active. La microcapsule peut donc être utilisée avec avantage en tant que dispositif à "libération lente" pour des matières actives de types variés.

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

Exemple 1

On dissout 1 g d'une polysulfone (produit du commerce P-1700 de la firme Union Carbide Corporation) dans 100 ml de chlorure de méthylène. On ajoute encore 1 ml d'acétate de Z-9-dodécényle, un produit attractif pour insectes, et on forme une solution homogène en agitant le mélange. Cette solution est atomisée en courant descendant de la partie supérieure d'un récipient cylindrique de 50 cm de diamètre et de 3 m de hauteur au travers d'orifices de tuyère sous la forme de gouttelettes liquides d'une dimension de 30 à 40  $\mu$ m à température ambiante. Par évaporation du solvant organique, on obtient au pied du récipient des microcapsules de 1 à 10  $\mu$ m contenant environ 40 % de la matière active. On laisse les capsules reposer à l'air à 30°C et on note la vitesse de libération de la matière active en fonction du temps par mesure de la diminution de poids des capsules. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur la figure 1 des dessins annexés. La libération de la matière active à partir de ces microcapsules est entretenue pendant au moins 30 jours et à l'expiration de cette période de 30 jours, 75 % de la matière active encapsulée à l'origine ont été libérés.

La solubilité de l'acétate de Z-9-dodécényle est de 0,4 partie pour 100 parties de la polysulfone.

Exemple 2

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise en tant que matière active liquide en quantité de 1 ml l'acétate de Z-11-tétradécényle qui est un produit attractif pour insectes. On prépare des microcapsules d'une dimension de 1 à 10  $\mu$ m contenant environ 40 % de la matière active. On suit la libération de la matière active comme décrit dans l'exemple 1 ; les résultats des mesures sont représentés sur la figure 1 des dessins annexés. La libération de matière active à partir des capsules est entretenue pendant au moins 30 jours, et à l'expiration de cette période de 30 jours, 75 % de la matière active encapsulée à l'origine ont été libérés.

La solubilité de l'acétate de Z-11-tétradécényle est de 0,6 partie dans 100 parties de la polysulfone.

Exemple 3

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise en tant que matière active liquide en quantité de 1 ml l'insecticide Diazinon et en tant que polymère filmogène un polycarbonate du commerce, de marque Merlon de la firme Mobay Chemical Co. On forme des microcapsules de 1 à 10  $\mu$ m contenant environ 50 % de la matière active. La libération de la matière active en fonction du temps est suivie comme dans l'exemple 1 et les résultats des mesures sont représentés graphiquement de la figure 1 des dessins annexés. La libération de matière active à partir des capsules est entretenue pendant au moins 50 jours et à l'expiration de cette période de 50 jours, environ 40 % de la matière active encapsulée à l'origine ont été libérés.

La solubilité du Diazinon est de 2 parties pour 100 parties du polycarbonate.

Exemple 4

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise en tant que matière active en quantité de 1 ml l'insecticide Naled et en tant que polymère filmogène le polycarbonate déjà utilisé dans l'exemple 3.

On forme des microcapsules de 1 à 10  $\mu$ m contenant environ 50 % de la matière active. On suit la libération de la matière active comme décrit dans l'exemple 1 ; les résultats des mesures sont représentés graphiquement sur la figure 1 des dessins annexés. La libération de matière active à partir des capsules se poursuit pendant au moins 100 jours et à l'expiration de 50 jours, environ 30 % de la matière active encapsulée à l'origine ont été libérés.

La solubilité du Naled est de 2 parties pour 100 parties du polycarbonate.

Exemple 5

On dissout 4 g d'une polysulfone, la même que dans l'exemple 1, dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute 4 ml de Z-11-hexadécénal. On agite le mélange jusqu'à formation d'une solution homogène. On atomise cette solution au travers d'orifices de tuyère dans une atmosphère gazeuse à température

ambiante, formant des gouttelettes liquides de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . L'évaporation du solvant organique donne des microcapsules d'une dimension de 1 à 20  $\mu\text{m}$  contenant environ 40 % de matière active.

On suit la libération de la matière active à partir  
5 des capsules comme décrit dans l'exemple 1 ; les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2 des dessins annexés. La libération de matière active se poursuit pendant au moins 50 jours et à l'expiration de cette période de 50 jours, 50 % de la matière active encapsulée à l'origine ont été libérés.

10 Exemple 6

On dissout 6 g de polyméthacrylate de méthyle (produit du commerce Plexiglas de la firme Rohm and Haas Company) dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute 12 ml d'acétate de Z-11-tétradécényle. On forme une solution homogène par agitation  
15 du mélange. On atomise cette solution au travers d'orifices de tuyère dans une atmosphère gazeuse à température ambiante, formant ainsi des gouttelettes liquides d'une dimension de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . L'évaporation du solvant organique donne des microcapsules d'une dimension de 1 à 50  $\mu\text{m}$  contenant environ 65 % de la matière active.

On suit la libération de la matière active dans  
20 le cours du temps comme décrit dans l'exemple 1 ; les résultats obtenus sont reportés graphiquement sur la figure 2 des dessins annexés. A l'expiration d'une période de 10 jours, on constate que 50 % de la matière active encapsulée ont été libérés.

25 Exemple 7

On dissout 4 g d'une polysulfone (produit du commerce P-1700 de la firme Union Carbide Corporation) dans 100 ml de chlorure de méthylène. On ajoute un produit attractif pour insectes, le Z-11-hexadécénal, en quantité de 4 ml et un antioxydant,  
30 le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol, en quantité de 0,4 g, et on forme une solution homogène en agitant le mélange. On atomise la solution au travers d'orifices de tuyère en atmosphère gazeuse à température ambiante, en formant des gouttelettes de liquide d'une dimension de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . L'évaporation du solvant organique donne des micro-  
35 capsules d'une dimension de 1 à 20  $\mu\text{m}$  contenant environ 40 % de la matière active et 5 % de l'antioxydant.

La solubilité du Z-11-hexadécénal est de 0,7 partie dans 100 parties de la polysulfone.

Certaines des microcapsules préparées à l'exemple 7 sont représentées en coupe dans la photographie au microscope électronique (au grossissement de 7650) de la figure 3 : on peut facilement constater que ces microcapsules ont une dimension de 1 à 20  $\mu\text{m}$ .

On a abandonné certaines des microcapsules au repos à l'air à 30°C et on a suivi la libération de la matière active en fonction du temps comme décrit dans l'exemple 1. Les résultats des mesures sont représentés graphiquement dans la figure 4 des dessins annexés. Dans les conditions ménagées observées, la matière active reste stable à l'intérieur des microcapsules et est libérée régulièrement à un débit contrôlé pendant une durée de 50 jours.

On a maintenu le reste des microcapsules à 40°C sous irradiation par des rayons ultraviolets et on a suivi de la même manière la libération de la matière active en fonction du temps. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans la figure 5 des dessins annexés qui montre que, même dans les conditions sévères observées, la matière active peut être libérée des microcapsules pendant une durée prolongée. On a également déterminé dans des conditions sévères analogues la variation dans le temps de la quantité résiduelle de Z-11-hexadécénal dans les microcapsules. Les résultats des mesures sont représentés graphiquement sur la figure 6 des dessins annexés, qui montre qu'après un délai de 10 jours, il subsiste environ 5 % de la matière active dans les microcapsules selon l'invention.

#### Exemple comparatif

A titre de comparaison, on prépare des microcapsules par le procédé classique suivant : on dissout 1 g d'une polysulfone, la même qui a été utilisée dans l'exemple 7, dans 10 ml de chlorure de méthylène. On ajoute ensuite 1 ml de Z-11-hexadécénal et 0,1 g d'un antioxydant, le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol. On forme une solution homogène en agitant. On disperse la solution dans 1 000 ml d'une solution aqueuse de gélatine à 1 % à température ambiante,

formant ainsi une émulsion. On chauffe l'émulsion à 45°C et à cette température on agite en permanence afin d'éliminer le solvant organique par évaporation. On forme ainsi des microcapsules d'une dimension d'environ 10  $\mu$ m contenant environ 40 % de la matière active et environ 5 % de l'antioxydant.

On suit la libération en fonction du temps de la matière active à partir de certaines des microcapsules à 30°C comme décrit dans l'exemple 7. Les résultats des mesures sont représentés graphiquement sur la figure 4 qui montre que même dans les conditions ménagées observées, la libération de matière active à partir de l'échantillon comparatif de microcapsule ne peut pas être poursuivie au-delà de 15 jours.

On place le reste des microcapsules comparatives à une température de 40°C et on les expose à des rayons ultraviolets et on suit de la même manière la libération de matière active en fonction du temps. Les résultats des mesures sont représentés sur la figure 5 des dessins annexés. Dans les conditions sévères observées, la libération de matière active à partir de l'échantillon comparatif de microcapsules ne dure que 2 jours. Dans les mêmes conditions sévères, on suit la variation en fonction du temps de la quantité résiduelle de Z-11-hexadécénal dans les microcapsules. Les résultats des mesures sont représentés graphiquement sur la figure 6 des dessins annexés, qui montre que la quantité résiduelle de Z-11-hexadécénal tombe à moins de 5 % au bout d'une journée.

#### Exemple 8

On dissout 4 g d'une polysulfone -la même que dans l'exemple 1- dans 100 ml de chlorure de méthylène. On ajoute ensuite 4 ml d'un produit attractif pour insectes, le Z-11-tétradécénal, et 0,4 g d'un antioxydant, le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol. On forme une solution homogène en agitant le mélange. On atomise la solution au travers d'orifices de tuyères dans une atmosphère gazeuse à température ambiante, en formant des gouttelettes de liquide d'une dimension de 30 à 40  $\mu$ m. On forme ainsi comme décrit dans l'exemple 7 des microcapsules d'une dimension de 1 à 20  $\mu$ m contenant environ 40 % de la matière active et 5 % de l'antioxydant.

La solubilité du Z-11-tétracécénal est de 0,7 partie pour 100 parties de la polysulfone.

On expose les microcapsules à des radiations ultraviolettes à 40°C. Même dans des conditions aussi sévères,  
5 la matière active est libérée en permanence des capsules à un débit contrôlé pendant une durée de 15 jours.

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

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation d'une microcapsule contenant une matière active liquide, caractérisé en ce qu'il comprend les stades opératoires suivants :

5 (a) on dissout dans un solvant un polymère et une matière active ayant une solubilité limitée, ne dépassant pas 5 parties en poids dans 100 parties en poids dudit polymère, et qui est liquide à température ambiante, ledit solvant organique étant capable de dissoudre les composants respectifs et étant  
10 plus volatile que ladite matière active ;

(b) on atomise la solution obtenue au travers d'une tuyère dans une atmosphère gazeuse, formant ainsi un brouillard de fines gouttelettes liquides ; et

(c) on élimine le solvant des gouttelettes liquides  
15 par évaporation, formant ainsi des microcapsules dans lesquelles la matière active liquide est confinée par la paroi des microcapsules consistant en le polymère mis en oeuvre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, au stade opératoire (a), on dissout en outre un antioxydant  
20 dans le solvant organique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière active liquide est soluble dans le polymère en quantité de 0,01 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère.

25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute entre 5 et 250 parties en poids de la matière active liquide pour 100 parties en poids du polymère.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est choisi dans le groupe consistant en les  
30 polysulfones, les polyéther-sulfones, les éthers polyallyliques, les oxydes de polyphénylène, les sulfures de polyphénylène, les polyesters, les polycarbonates, les polystyrènes, les copolymères acrylonitrile-styrène, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, les polyacrylates de méthyle, les polyméthacrylates de  
35 méthyle, les polyamides, les polyimides, les chlorures de polyvinylidène, les fluorures de polyvinylidène, les esters cellulosiques,



- la cellulose régénérée, les polyuréthannes, les alcools poly-  
vinyliques, les chlorures de polyvinyle, les acétates de poly-  
vinyle, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les copolymères  
chlorure de vinyle-acétate de vinyle et les copolymères séquencés  
5 polystyrène-polybutadiène.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
ce que la matière active liquide est une substance liquide à  
température ambiante et qui possède des activités chimiques ou  
physiologiques, par exemple des activités agrochimiques, d'attrac-  
10 tion, de répulsion ou aromatiques.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
ce que le solvant organique volatil est choisi dans le groupe  
consistant en les hydrocarbures aliphatiques halogénés inférieurs,  
les alcools aliphatiques inférieurs et leurs esters acétiques,  
15 1'acétonitrile, 1'acétone, 1'éther éthylique et le tétrahydrofuranne.
8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en  
ce que la matière active liquide contient un groupe aldéhyde et  
en ce que l'on ajoute l'antioxydant en proportion de 0,1 à 20 %  
du poids de la matière active liquide.
- 20 9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en  
ce que l'antioxydant est choisi dans le groupe consistant en les  
antioxydants phénoliques, les antioxydants du type phosphites, les  
antioxydants du type imidazoles, les antioxydants du type thio-  
dipropionates, les antioxydants du type amines, les antioxydants  
25 du type propionates.
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en  
ce que l'antioxydant est ajouté en proportion de 1 à 15 % du  
poids de la matière active liquide.
11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en  
30 ce que l'antioxydant est choisi dans le groupe consistant en le  
2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol, les bisphénols alkylés, le phosphite  
de trisnonylphényle, le phosphite de triphényle, le 2-mercapto-  
benzimidazole, le 3,3'-thiodipropionate de distéaryle, le 3,3'-thio-  
dipropionate de diallyle, la diphénylamine nonylée, la N,N'-diallyl-  
35 p-phénylènediamine et le 3-(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-  
propionate de n-octadécyle.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'antioxydant est ajouté en proportion de 0,1 à 20 % du poids de la matière active liquide.
13. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'antioxydant est ajouté en proportion de 1 à 15 % du poids de la matière active liquide.
14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration totale de la matière active liquide et du polymère dans la solution formée au stade opératoire (a) est de 1,0 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la solution.
15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration totale de la matière active liquide et du polymère dans la solution formée au stade opératoire (a) est de 1,5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la solution.
16. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration totale de la matière active liquide, du polymère et de l'antioxydant dans la solution formée au stade opératoire (a) est de 1,0 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la solution.
17. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration totale de la matière active liquide, du polymère et de l'antioxydant dans la solution formée au stade opératoire (a) est de 1,5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la solution.

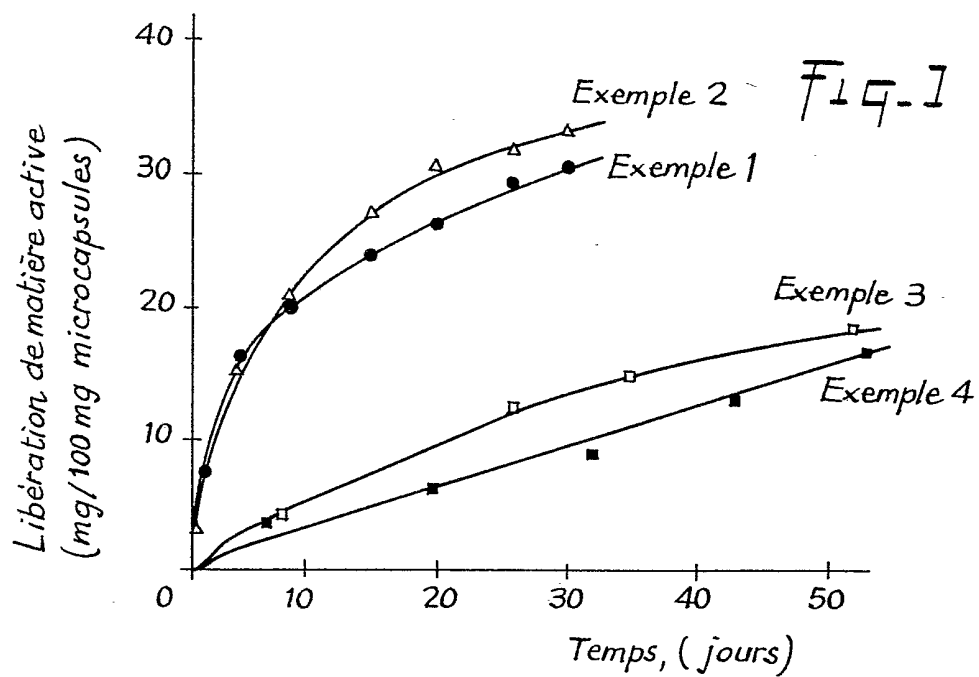
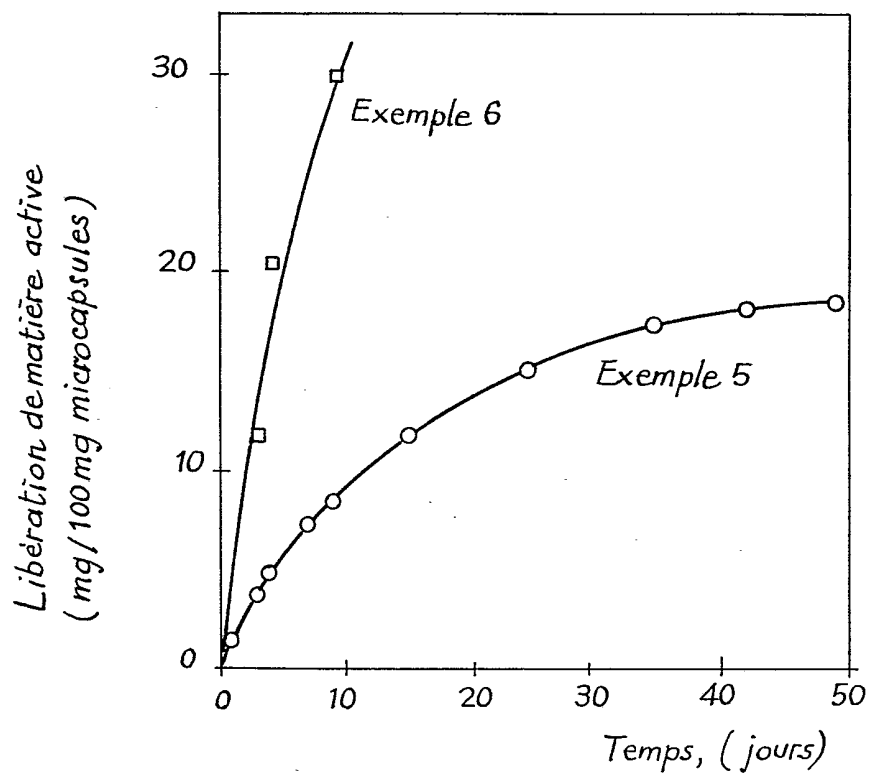


Fig. 2



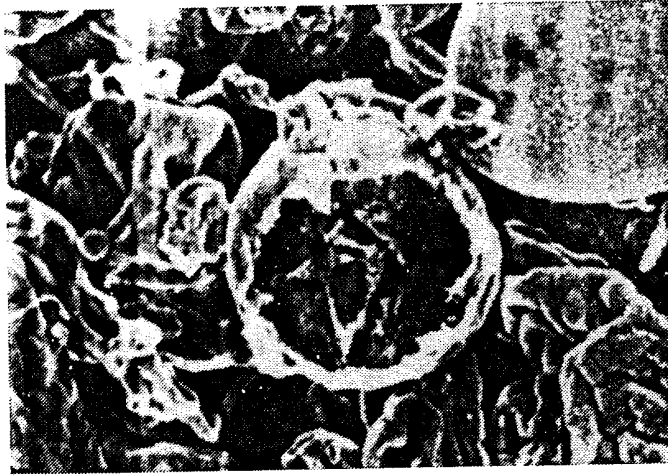


Fig-3

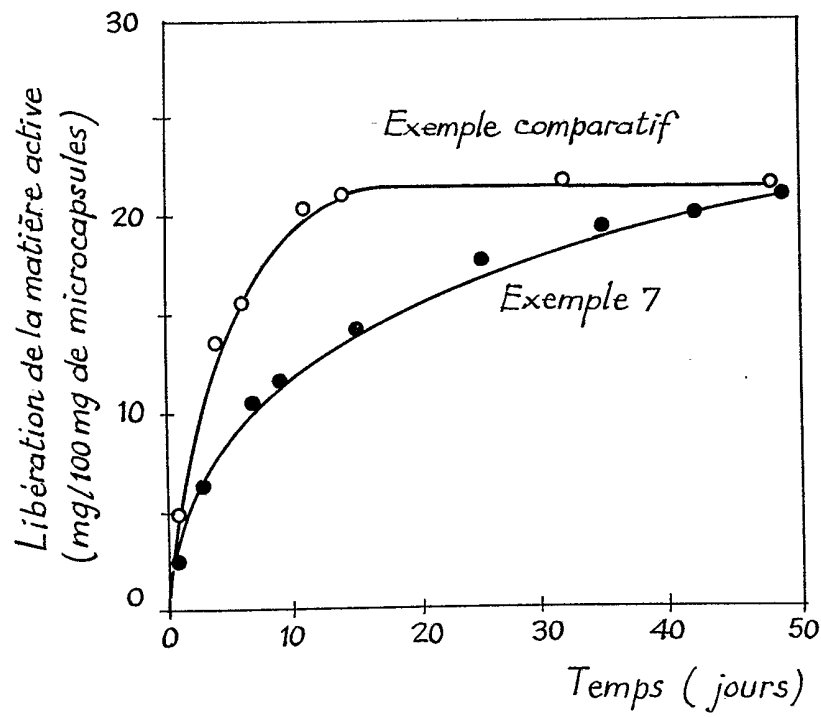


Fig-4

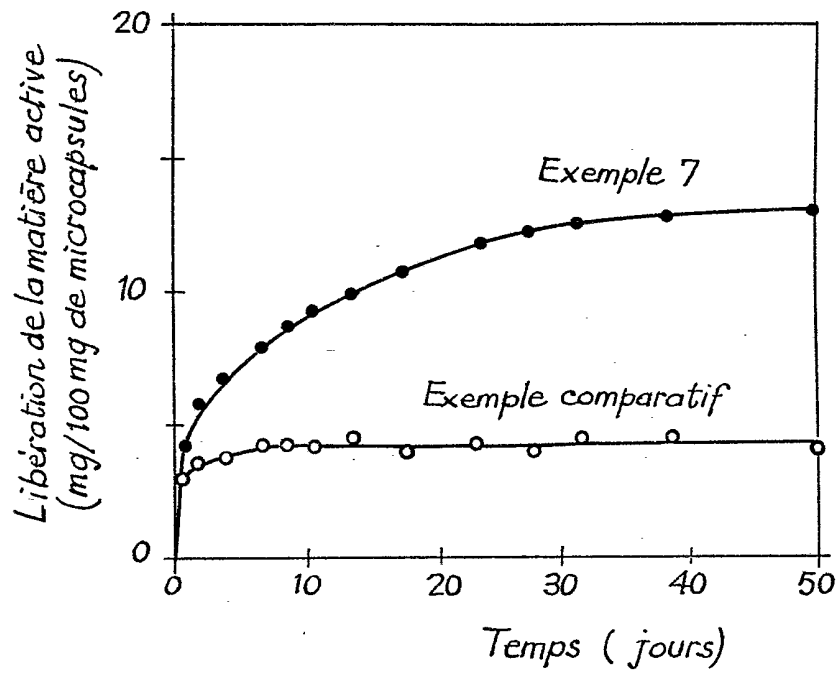


Fig-5

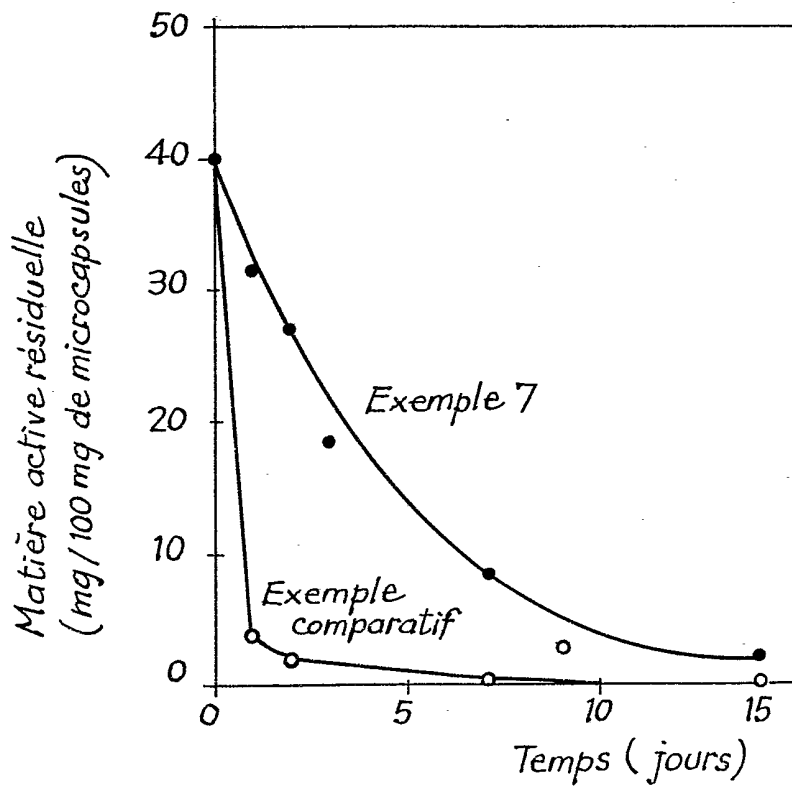


Fig-6