

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 642**

51 Int. Cl.:
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 51/00 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06831460 .8**
96 Fecha de presentación: **22.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1965638**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **MICROCÁPSULAS DE LIBERACIÓN RETARDADA.**

30 Prioridad:
23.12.2005 GB 0526416

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2012

73 Titular/es:
SYNGENTA LIMITED
European Regional Centre Priestley Road Surrey
Research Park
Guildford Surrey GU2 7YH , GB

72 Inventor/es:
MULQUEEN, Patric, Joseph;
WALLER, Anne;
SHIRLEY, Ian, Malcolm y
CHAVANT, Michael

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 375 642 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas de liberación retardada.

Esta invención se refiere a microcápsulas nuevas que comprenden un compuesto biológicamente activo y procedimientos para la preparación y para el uso de tales microcápsulas. En particular se refiere a un producto que comprende microcápsulas que comprenden ellas mismas

(a) una envoltura polimérica; y

(b) un núcleo que comprende un agroquímico que tiene un punto de fusión por encima de 25°C caracterizado porque este agroquímico está disperso como un sólido en un material hidrofóbico que tiene un punto de fusión mayor de o igual a 25°C pero que no muestra una temperatura de transición vítrea.

La tecnología de microcápsulas existe desde hace varios años. Las microcápsulas tienen una variedad de usos, especialmente para contener colorantes, tintes, reactivos químicos, farmacéuticos, materiales aromatizantes, y más especialmente agroquímicos, esto es fungicidas, bactericidas, insecticidas, herbicidas y similares.

Las formulaciones microencapsuladas de agroquímicos pueden explotarse para una gran variedad de aplicaciones tanto en protección de cultivos y mercados de productos profesionales, y pueden aplicarse vía una variedad de métodos tal como pulverización foliar, aplicación en suelos y como tratamientos de semillas. Tales formulaciones hacen posible que la velocidad de liberación del agroquímico sea controlada durante un período deseado de tiempo y encuentran aplicación para el control de malas hierbas, hongos e insectos, tales como termicidas, pulverizaciones residuales, tratamientos del césped y como tratamientos de semillas (entre otros).

En su uso comercial, los productos agroquímicos están sujetos a una variedad de factores medioambientales que dan como resultado una reducción de la eficacia de la formulación, que incluye escorrentía y lixiviación del suelo (que puede conducir a una contaminación de la aguas subterráneas), resistencia a la lluvia y lavado de las semillas; siendo los compuestos activos solubles en agua particularmente susceptibles a tales pérdidas.

Las microcápsulas de esta invención son útiles para controlar la velocidad de liberación del compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua, en las que el compuesto biológicamente activo es un pesticida (agroquímico), y son particularmente útiles para controlar la liberación en cualquier medio donde esté presente el agua, por ejemplo la liberación de compuestos activos como pesticidas en suelos. Las microcápsulas son incluso más particularmente útiles para controlar la liberación de compuestos activos como pesticidas solubles en agua en suelos con un contenido alto de humedad como resultado de fuertes caídas de lluvia o exceso de riego. Otra ventaja es que tales productos pueden reducir también la cantidad de producto soluble en agua que es arrastrado a niveles más bajos de suelos por la caída de lluvia o riego.

Tales usos pueden incluir la aplicación de estos productos en la protección de cosechas para el uso de insecticidas en cosechas vegetales para extender la eficacia de un producto en suelos; uso de tal producto para proporcionar características de liberación a largo plazo en sectores de mercado específicos tal como control de termitas; uso de tal producto para aumentar el período de eficacia en el césped, cuando se formula junto con fertilizantes como un gránulo, o se aplica directamente sobre el césped mediante un método de aplicación apropiada y que luego está sujeto a niveles altos de riego (tal como se emplea comúnmente en campos de golf); uso de tales productos para la protección de semillas cuando se aplican antes de sembrar y combinados con inertes apropiados para proporcionar un recubrimiento eficaz de las semillas; y uso de tal producto para proporcionar una depósito residual más duradero donde se pueda requerir un depósito más duradero.

Se conocen comúnmente varias tecnologías útiles en la producción de microcápsulas (por ejemplo como se describen en el capítulo 4 de "Controlled Delivery of Crop Protection Agents", pub. Taylor and Francis, Londres 1990). Una de tales tecnologías de particular utilidad para la encapsulación de agroquímicos es la polimerización interfacial en la que las paredes de las microcápsulas están formadas generalmente de un material polimérico producido por una reacción de polimerización que tiene lugar preferentemente en la interfase entre dos fases, habitualmente una fase acuosa y una fase orgánica no miscible con el agua. Así, se pueden producir a partir de una emulsión del tipo agua en aceite o más habitualmente una emulsión del tipo aceite en agua.

Se conocen microcápsulas que comprenden, en la fase orgánica, suspensiones de compuestos sólidos biológicamente activos en disolventes orgánicos o compuestos líquidos biológicamente activos (por ejemplo como se describen en los documentos de patentes WO 95/13698, EP 0730406, US 5993842 y US 6015571, estando sus contenidos totalmente incorporados en este texto por medio de referencias).

Los procedimientos para la microencapsulación de compuestos biológicamente activos solubles en agua son también conocidos, pero en estos el compuesto biológicamente activo generalmente está disuelto en agua o un disolvente miscible en agua antes de la encapsulación.

Ahora se ha descubierto que es posible encapsular compuestos agroquímicos sólidos que están dispersos en una fase sustancialmente inmiscible en agua, en la que el agroquímico está disperso en un material hidrofóbico que tiene un punto de fusión mayor o igual a 25°C pero que no muestra una temperatura de transición vítrea.

5 En nuestra solicitud de patente WO2007072052 en tramitación junto con la presente (que reivindica la prioridad de la misma solicitud de patente tal como esta solicitud), un método particular de producir un efecto similar de tener un agroquímico disperso en una difusión que limita la estructura es producir una matriz al menos parcialmente sólida en la que el agroquímico está retenido más eficazmente. En este caso particular, la matriz (no continua) se forma vía una polimerización interfacial de una emulsión del tipo aceite en agua, en la que el material sólido biológicamente activo soluble en agua está disperso en el aceite. Sorprendentemente, en esta invención que lleva a cabo dicha polimerización interfacial da como resultado la formación de una matriz de polímero (no continua) que está distribuida en todas las microcápsulas, más que siendo restringida a la interfase, como se enseña comúnmente en la técnica anterior.

10 Existen varios problemas que deben solventarse para la encapsulación exitosa de una suspensión de partículas sólidas en la que una microcápsula formada por polimerización interfacial de una emulsión del tipo de aceite en agua.

15 Primeramente, se debe producir una suspensión estable del sólido en un líquido sustancialmente inmiscible en agua. Si se usan dispersantes o tensioactivos, no deben interferir con cualquier otro procedimiento de dispersión usado al fabricar las microcápsulas.

20 Segundo, la suspensión debe estar dispersa en agua para producir gotas estables bien dispersas. Para sustancias biológicamente activas, es preferible tener gotas muy pequeñas de líquido dispersas en agua para presentar un área superficial alta de las microcápsulas resultantes. Producir gotas muy pequeñas requiere fuerzas de cizallamiento grandes que tenderían a romper las gotas y/o liberar el sólido de la suspensión. Habitualmente se requieren tensioactivos para conseguir una buena dispersión y gotas estables.

25 Tercero, la presencia de uno o más tensioactivos puede hacer inestable el sistema de gotas dispersas y el fenómeno de inversión de fase puede ocurrir; es decir el agua forma pequeñas gotas en el líquido; una emulsión del tipo agua en aceite.

Cuarto, el sólido suspendido en el líquido inmiscible en agua es probable que migre a la fase acuosa, particularmente cuando se usan tensioactivos emulsionantes.

30 El tercero y último de estos problemas es incluso más exigente de solventar para la encapsulación de compuestos biológicamente activos solubles en agua, y se ha encontrado que se requieren modificaciones a los procedimientos descritos en los documentos de patentes WO 95/13698, EP 0730406, US 5993842, US 6015571, US 2003/0119675 y JP 2000247821 para la encapsulación de suspensiones de compuestos insolubles en agua.

35 Ahora se ha descubierto que es posible producir microcápsulas que comprenden un compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua disperso en una matriz (no continua) que es al menos parcialmente sólida y que está distribuida en las microcápsulas. Además se ha descubierto que la velocidad de liberación del compuesto biológicamente activo puede variarse dentro de un intervalo extremadamente amplio; sorprendentemente, son posibles velocidades de liberación muy lentas en medios acuosos a pesar de la solubilidad en agua del compuesto. Esto confiere beneficios útiles a los productos que utilizan tal tecnología.

40 Una técnica muy adecuada para la formación de dichas cápsulas es la polimerización interfacial vía una emulsión del tipo aceite en agua; sorprendentemente, esto da como resultado la formación de una matriz de polímero (no continua) que está distribuida en las microcápsulas, más que estando restringida a la interfase, como se enseña en la técnica anterior.

Las microcápsulas pueden producirse usando la siguiente metodología:

45 Etapa 1 - producir el compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua, con el tamaño de partícula requerido, adecuadamente mediante un procedimiento de molturación. Un tamaño de partícula de Diámetro Medio de Volumen (DMV) adecuado del sólido es 0,01-50 μm ; más adecuadamente el límite inferior es 0,5 μm e incluso más adecuadamente el límite inferior es 1,0 μm ; más adecuadamente el límite superior es 10 μm e incluso más adecuadamente el límite superior es 5 μm .

50 Etapa 2 - suspender el compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua en un líquido sustancialmente inmiscible en agua. El líquido es preferentemente un mal disolvente para el sólido, es decir que no disolverá cantidades significativas del sólido.

El líquido contiene preferentemente un dispersante capaz de mantener el sólido en el líquido pero no permite que el sólido sea extraído por el agua cuando la suspensión está dispersa en agua. Además, cuando la suspensión se añade al agua, el dispersante no debe permitir que ocurra la inversión de fase.

Alternativamente, los procedimientos de las etapas 1 y 2 pueden variarse llevando a cabo un procedimiento de molturación para reducir el tamaño de partícula del compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua, después de que el compuesto haya sido suspendido en el líquido sustancialmente inmiscible en agua (molturación en el medio).

5 Etapa 3 - se prepara una dispersión física de la fase orgánica en una fase acuosa. Para obtener la dispersión apropiada, la fase orgánica se añade sobre la fase acuosa, bajo agitación. Se emplea un medio de dispersión adecuado para dispersar la fase orgánica en la fase acuosa. La selección del procedimiento y aparato de dispersión dependerá del tamaño de partícula deseado de la emulsión (y del producto final) a producir. Un medio de dispersión adecuado es típicamente un dispositivo rotor/estator de alto cizallamiento (como una máquina de laboratorio
10 Silverson™) para pequeños (productos DVM <10 micras) aunque se pueden emplear otros medios como solubilizadores de Cowles™, dispositivos de mezcla simples para tamaños de partícula mayores y incluso un equipamiento de homogeneización de alta presión. La elección de tal equipamiento está dentro del ámbito del experto en la técnica. Un medio adecuado puede ser cualquier dispositivo de alto cizallamiento con el fin de obtener un tamaño de gota deseado (y partícula de microcápsula correspondiente) dentro del intervalo de aproximadamente
15 1 a aproximadamente 200 µm; adecuadamente de aproximadamente 1 a 150 µm; más adecuadamente de aproximadamente 1 a 50 µm; y el más adecuado de aproximadamente 3 a 50 µm, DVM. Una vez que se ha obtenido el tamaño de gota deseado, el medio de dispersión es discontinuo. Solo se necesita una agitación suave para lo restante del procedimiento. La fase orgánica comprende encapsular el compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua suspendido en el líquido sustancialmente inmiscible en agua preparado como se ha descrito anteriormente en las etapas 1 y 2. La fase acuosa comprende agua y al menos un emulsionante y/o coloide protector.

Claramente existe un relación entre el tamaño de partícula del compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua y el tamaño de partícula de las microcápsulas; con el fin de obtener control sobre la velocidad de liberación del compuesto biológicamente activo, la relación DVM del tamaño de partícula de este compuesto frente al de las microcápsulas será típicamente el valor 1:5; adecuadamente en el intervalo 1:3 a 1:100; más adecuadamente 1:5 a 1:20.

Con el fin de obtener las microcápsulas, la fase orgánica y/o la fase acuosa deben contener uno o más materiales que puedan reaccionar para formar un polímero. En una realización preferida, la fase orgánica contiene al menos un diisocianato y/o poliisocianato, mientras la fase acuosa contiene al menos una diamina y/o poliamina. En la situación en la que al menos se incluye una diamina y/o poliamina en la fase acuosa, este componente se añade a la fase acuosa después de la formación de la emulsión del tipo aceite en agua como se ha descrito anteriormente en la etapa 3.

Etapa 4 – se añade al menos una diamina y/o poliamina a la emulsión del tipo aceite en agua a través de la fase acuosa, manteniendo una agitación suave. Se continúa la agitación típicamente durante 30 minutos a 3 horas hasta que la formación de la matriz (no continua) se completa. La temperatura de reacción está generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C. En esta situación donde están presentes aproximadamente cantidades equimolares de grupos isocianato y amino, la temperatura de reacción es aproximadamente de 20°C a aproximadamente 40°C, e incluso más preferentemente aproximadamente de 20°C a aproximadamente 30°C. En esta situación donde está presente un exceso de grupos isocianato, la temperatura de reacción es preferentemente aproximadamente de 30°C a aproximadamente 60°C, e incluso más preferentemente aproximadamente de 40°C a aproximadamente 50°C. Tiempos de reacción por encima de 3 horas combinados con temperaturas de 60°C o superiores no están recomendados; tales condiciones han sido utilizadas para la encapsulación de suspensiones de compuestos solubles en agua (documentos US 2003/0119675 y JP 2000247821) pero se ha descubierto que tales condiciones no son adecuadas para la formación de las microcápsulas de esta invención, como resulta en una baja eficacia en la encapsulación (la solubilidad en agua de los compuestos activos incrementa cuando aumenta la temperatura, dando como resultado cantidades excesivas del compuesto activo que se transfiere a la fase acuosa).

Para formar una matriz (no continua), son posibles muchas otras técnicas de encapsulación, incluyendo:

- 50 (i) Preparación de una microcápsula en la que está presente un monómero en la fase dispersa y hace que experimente una polimerización para formar la matriz (no continua). Tales monómeros deberían ser esencialmente inmiscibles en agua y típicamente comprender un monómero de vinilo reactivo, por ejemplo ésteres de alquilo C₁-C₆ de ácido acrílico y metacrílico como acrilato de etil-hexilo y metacrilato de etil-hexilo. La reticulación también puede introducirse eligiendo un acrilato apropiado o monómero de metacrilato como metacrilato de glicidilo;
- 55 (ii) preparación de una microcápsula en la que el compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua está disperso dentro de un líquido en el que se disuelve un reactivo, y en el que el líquido y el reactivo hacen que reaccione para formar la matriz (no continua). Tales efectos pueden conseguirse mediante dos especies reactivas, como se requiere para producir un poliuretano. Estos incluyen polioles solubles en un líquido orgánico para reaccionar con un isocianato adecuado. Cuando la especie reactiva isocianato tiene suficiente funcionalidad, el poliol puede contener solo un grupo hidroxilo polimerizable.
- 60

Muchas sustancias químicas son válidas incluidos alcoholes y productos tensioactivos derivados de procedimientos de alcoxilación (incluido óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o sus mezclas). Cuando el isocianato tiene menos funcionalidad o donde se deseen altos grados de reticulación dentro de la matriz (no continua), el componente poliol puede comprender más de un compuesto con OH funcional (hidroxilo) polimerizable, comprendiendo adecuadamente dos o más grupos hidroxilo, por molécula de media. Los compuestos con hidroxilo funcional polimerizables pueden ser alifáticos y/o aromáticos. Los compuestos con hidroxilo funcional polimerizables pueden ser lineales, cíclicos, fusionados y/o ramificados. Los compuestos con hidroxilo funcional polimerizables particulares incluyen al menos un diol, al menos un triol, y/o al menos un tetrol. Cualquiera de estos compuestos poliol puede ser monomérico, oligomérico, y/o polimérico como se desee. Si es oligomérico y/o polimérico, el (los) poliol(es) pueden elegirse entre uno o más poliéteres, poliésteres, poliuretanos, poliacrílicos, resinas epoxi, poliamidas, poliaminas, poliureas, polisulfonas, con hidroxilo funcional o sus combinaciones, o similares. También son adecuados polioles de poliéteres como el éter de polialquileno y polioles de poliéster y son comercialmente asequibles relativamente a bajo coste y son hidrolíticamente estables.

Los polioles de éter de polialquileno adecuados incluyen polímeros de poli(óxido de alquileno) que son esencialmente inmiscibles en agua y solubles en orgánico, como polímeros y copolímeros poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos, incluidos dioles y trioles; por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano y polioles de bajo peso molecular similares. Los polioles de poliéter adecuados comercialmente asequibles incluyen aquellos vendidos bajo la marca Voranol® (The Dow Chemical Company).

Los polioles de poliéster que son adecuados de acuerdo con la invención incluyen policondensados conocidos de compuestos orgánicos dihidroxi y opcionalmente polihidroxi (trihidroxi, tetrahidroxi) y ácidos dicarboxílicos y también opcionalmente ácidos policarboxílicos (tricarboxílico, tetracarboxílico) o ácidos hidroxycarboxílicos o lactonas. En vez de los ácidos libres policarboxílicos también es posible usar los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes ésteres policarboxílicos de alcoholes inferiores para preparar los poliésteres como, por ejemplo, anhídrido ftálico. Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, 1,2-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicoles de polialquileno, como polietilenglicol, y también 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol. Ejemplos de polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo en la molécula, que pueden usarse adicionalmente, si se desea, incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, di-trimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilol-benceno e isocianurato de trihidroxietilo.

Una clase particularmente adecuada de polioles útiles en las composiciones, recubrimientos y métodos de la invención son polioles de poliéster-éter basado en anhídrido ftálico insolubles en agua que se describen, por ejemplo, en el documento US 6 855 844 que se incorpora como referencia en este texto. Polioles de poliéster-éter basados en anhídrido ftálico adecuados comercialmente asequibles incluyen el "Stepanpols" (Stefan Company).

Otras materias primas relativamente simples incluyen productos naturales que contienen grupos hidroxilo reactivos como aceite de castor. Estos sistemas requieren la adición de un catalizador adecuado que puede añadirse según se necesite en cualquiera de las fases en la formulación. Los catalizadores adecuados son bien conocidos en la técnica aunque incluyen catalizadores organometálicos como dilaurato de dibutilestano y aminas terciarias como trietilamina y diisopropilamina; y

(iii) preparación de una microcápsula en la que un compuesto que forma una matriz (no continua) ocasiona la separación dentro de la microcápsula al retirar un disolvente volátil para este compuesto. Esto puede conseguirse preparando primero una dispersión del compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua en una solución de una matriz (no continua) insoluble en agua que forma un polímero y un disolvente volátil inmisible en agua para esta matriz (no continua) insoluble en agua que forma un polímero, segundo formar una emulsión de esta mezcla inmisible en agua en agua, estabilizar esta emulsión mediante una técnica apropiada y luego retirar el disolvente volátil mediante un procedimiento adecuado de evaporación, produciendo una dispersión en agua de microcápsulas que contienen el compuesto sólido biológicamente activo soluble distribuido en la matriz (no continua) del polímero insoluble en agua. La estabilización de la emulsión intermedia puede conseguirse mediante cualquier procedimiento adecuado de microencapsulación, como una policondensación interfacial mediante las rutas bien conocidas y resumidas anteriormente pero también mediante tales rutas como se han identificadas en el documento US 5460817, donde la tecnología se identifica como útil para compuestos biológicamente activo insolubles en agua (y solubles en aceite) como clorpirifos y trifluralina aunque no se refiere a la utilidad para dispersiones en un aceite o polímero de un compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua.

En esta presente invención, la matriz está provista de un sólido hidrofóbico con un punto de fusión mayor de 25°C y que no muestra una temperatura de transición vítrea. Esto implica la preparación de una microcápsula en la que el agroquímico está disperso en un sólido hidrofóbico que mantiene por encima de su punto de fusión durante el procedimiento, y que se deja posteriormente solidificar por enfriamiento. Son posibles otras realizaciones por las que

5 el sólido hidrofóbico se mezcla con líquidos orgánicos inmiscibles en agua de tal modo que la mezcla de combinación muestre todavía un punto de fusión por encima de 25°C. Tales productos evitan el uso de ceras con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente (25°C) e incluyen parafina, cera, cera de carnauba, cera de abeja, y otras ceras naturales, sintéticas o semisintéticas. El procedimiento de encapsulación puede llevarse a cabo en una dispersión en agua del material fundido a una temperatura adecuada durante el cual se separa una envoltura de polímero en la interfase entre la fase de aceite dispersa y agua y donde la dispersión en agua del material fundido contiene el compuesto sólido disperso biológicamente activo soluble en agua. Esta dispersión de sólido en un material fundido puede prepararse mediante técnicas típicas de molienda de compuesto técnico biológicamente activo en el material fundido o por dispersión de compuesto técnico seco previamente molido en el material fundido. También serían aparentes otras técnicas para conseguir esto para un experto en la técnica.

10 En la preparación de tales microcápsulas, es normal asumir que cualquier líquido sustancialmente inmiscible en agua (o sólido hidrofóbico) usado para la preparación de la dispersión del compuesto sólido biológicamente activo insoluble en agua será esencialmente retenido en la microcápsula (a menos que se retire deliberadamente por evaporación tal como se ha discutido anteriormente).

15 Una pérdida no deseada de disolvente (o sólido hidrofóbico) puede alterar (o desestabilizar) la estructura de la cápsula y las características de liberación. Una realización preferida de la cápsula es cuando el líquido inmiscible en agua (y/o sólido hidrofóbico) no migra a la fase acuosa y, además, no es volátil por lo que las operaciones de secado de las composiciones acuosas no dan como resultado la pérdida de disolvente y así la alteración de la composición de la cápsula deseada.

Las microcápsulas de esta invención pueden producirse usando la metodología siguiente:

25 Etapa 1 - producir el agroquímico sólido con el tamaño de partícula requerido, adecuadamente mediante un procedimiento de molienda. Un Diámetro Medio de Volumen (DMV) adecuado del sólido es 0,01-50 µm; más adecuadamente el límite inferior es 0,5 µm e incluso más adecuadamente el límite inferior es 1,0 µm; más adecuadamente el límite superior es 10 µm e incluso más adecuadamente el límite superior es 5 µm.

30 Etapa 2 - suspender el agroquímico sólido en un líquido sustancialmente inmiscible en agua (o mezcla fundida con sólido hidrofóbico o sólido hidrofóbico fundido). El líquido (o mezcla fundida con sólido hidrofóbico o sólido hidrofóbico fundido) es preferentemente un disolvente malo para el sólido, es decir no disolverá cantidades significativas del sólido.

El líquido contiene preferentemente un dispersante capaz de retener el sólido en el líquido pero que no deja al sólido ser extraído en el agua cuando la suspensión está dispersa en agua. Además, cuando la suspensión se añade al agua, el dispersante no debe dejar que ocurra la inversión de fase.

35 Alternativamente, los procedimientos de las etapas 1 y 2 pueden variarse al llevar a cabo un procedimiento de molienda para reducir el tamaño de partícula del compuesto agroquímico, después de que el compuesto haya sido suspendido en el líquido sustancialmente inmiscible en agua (o mezcla fundida con sólido hidrofóbico o sólido hidrofóbico fundido) (molienda en el medio).

40 En este caso, el sólido hidrofóbico fundible se mantiene por encima de su punto de fusión y la operación de molienda se lleva a cabo a tal temperatura elevada. Alternativamente, el agroquímico puede molidarse por separado hasta el tamaño requerido en una operación de molienda en seco y añadirse a un sólido hidrofóbico fundible, o puede ser molido en un líquido orgánico inmiscible en agua y añadido a un sólido hidrofóbico fundible. En circunstancias excepcionales, es posible molidarlo en un medio acuoso y con una selección apropiada de tensioactivos, dispersar la base de molienda acuosa como una emulsión del tipo agua en aceite en el sólido hidrofóbico fundible.

45 Etapa 3 - se prepara una dispersión física de la fase orgánica en una fase acuosa. Para obtener la dispersión apropiada, la fase orgánica se añade a la fase acuosa, bajo agitación. Claramente para conseguir esta parte del procedimiento, la temperatura a la cual se desarrolla el procedimiento es superior a la del punto de fusión del sólido hidrofóbico (o mezcla del sólido hidrofóbico con líquido inmiscible en agua adecuado). Se emplea un medio de dispersión adecuado para dispersar la fase orgánica en la fase acuosa. La selección del procedimiento y el aparato de dispersión dependerá del tamaño de partícula deseado de la emulsión (y producto final) a producir. Un medio de dispersión adecuado es típicamente un dispositivo rotor/estator de alto cizallamiento (como una máquina de laboratorio Silverson™) para pequeños (productos DVM <10 micras) aunque se pueden emplear otros medios tales como solubilizadores de Cowles™, dispositivos de mezcla simples para tamaños de partícula mayores e incluso un equipamiento de homogeneización de alta presión. La elección de tal equipamiento está dentro del ámbito del experto en la técnica. Un medio adecuado puede ser cualquier dispositivo de alto cizallamiento con el fin de obtener un tamaño de gota deseado (y partícula de microcápsula correspondiente) dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 µm. Preferentemente el tamaño de gota es de aproximadamente 3 a aproximadamente 150 µm, y más preferentemente de 5 a aproximadamente 120 µm. Una vez obtenido el tamaño de gota deseado, el medio de dispersión es discontinuo. Solamente se requiere una agitación suave para lo restante del procedimiento.

La fase orgánica comprende el compuesto sólido biológicamente activo soluble en agua suspendido en el líquido sustancialmente inmiscible en agua para ser encapsulado preparado como se ha descrito anteriormente en las etapas 1 y 2. La fase acuosa comprende agua y al menos un emulsionante y/o coloide protector.

Adecuadamente el núcleo también comprende un líquido inmiscible en agua.

5 Adecuadamente el material hidrofóbico es una cera.

Adecuadamente el núcleo es totalmente o parcialmente sólido; más adecuadamente es parcialmente sólido.

10 Claramente hay una relación entre el tamaño de partícula del agroquímico sólido y el tamaño de partícula de las microcápsulas; con el fin de obtener el control sobre la velocidad de liberación del compuesto biológicamente activo, la relación DMV del tamaño de partícula de este compuesto de las microcápsulas tendrá típicamente el valor 1:5; adecuadamente en el intervalo 1:3 a 1:100; más adecuadamente 1:5 a 1:20.

15 Con el fin de obtener las microcápsulas, la fase orgánica y/o la fase acuosa debe contener uno o más materiales que puedan reaccionar para formar un polímero. En una realización preferida, la fase orgánica contiene al menos un diisocianato y/o poliisocianato, mientras que la fase acuosa contiene al menos una diamina y/o poliamina. En la situación en la que al menos se incluye una diamina y/o poliamina en la fase acuosa, este componente se añade a la fase acuosa después de la formación de la emulsión del tipo aceite en agua como se ha descrito anteriormente en la etapa 3.

20 Etapa 4 – se añade al menos una diamina y/o poliamina a la emulsión del tipo aceite en agua a través de la fase acuosa, manteniendo una agitación suave. Esta parte del procedimiento puede realizarse a una temperatura por encima del punto de fusión del sólido hidrofóbico (o mezcla del sólido hidrofóbico con líquido inmiscible en agua adecuado). En una realización, sin embargo, el producto de reacción en esta etapa del procedimiento puede enfriarse (mediante una variedad de técnicas) y después añadir un monómero reactivo a la mezcla de reacción enfriada. Este enfriamiento en esta etapa del procedimiento deja solidificar el sólido hidrofóbico. En una realización, se puede añadir un isocianato soluble en aceite o dispersable en agua en esta etapa y se deja equilibrar sobre la superficie de la emulsión solidificada. A partir de entonces, se puede añadir otro reactivo (como una diamina). La agitación se continúa típicamente durante 30 minutos a 3 horas hasta que la formación de la pared de polímero de la cápsula esté completa. La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C. En la situación en la que están presentes cantidades aproximadamente equimolares de grupos isocianato y amino, la temperatura de reacción es preferentemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C, e incluso más preferentemente preferentemente de aproximadamente 20°C y aproximadamente 40°C. En esta situación donde está presente un exceso de grupos isocianato, la temperatura de reacción es preferentemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C, e incluso más preferentemente de aproximadamente 40°C y aproximadamente 50°C. Tiempos de reacción de más de 3h combinado con temperaturas de 60°C o superiores no están recomendadas; tales condiciones han sido utilizadas para la encapsulación de suspensiones de compuestos insolubles en agua (documentos US 2003/0119675 y JP 2000247821) pero se ha descubierto que tales condiciones no son adecuadas para la formación de las microcápsulas de esta invención, como resulta en una baja eficacia en la encapsulación (la solubilidad en agua de los compuestos activos aumenta con el incremento de temperatura, dando como resultado cantidades excesivas del compuesto activo que se transfiere a la fase acuosa).

40 Esta invención incluye agroquímicos sólidos. Cuando se usa la expresión soluble en agua al referirse al compuesto agroquímico sólido para ser encapsulado, esto se define como una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1-100 g/l, preferentemente en el intervalo 0,5-50 g/l, a 20°C. Este puede ser cualquier compuesto del grupo que comprende compuestos farmacéuticos y agroquímicos como insecticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, rodenticidas, molusquicidas y reguladores del crecimiento de plantas.

45 Los herbicidas adecuados incluyen 2,3,6-TBA, 2,4-D, 2-cloro-6'-etil-N-isopropoximetilacetato-o-toluidina, acifluorfenol, alaclor, ametrina, amicarbazona, amidosulfurón, asulam, azimsulfurón, benzolina, benfuresato, bensulfuron-metilo, bentazona, bromacilo, carbetamida, cloridazón, clorimuron-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, clomazona, cloransulam-metilo, cianizina, ciclosulfamurón, dicamba, diclorprop, diclorprop-P, diflufenzopir, dimetaclor, dimetipina, difenamid, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón, fenoxaprop-P, flazasulfurón, florasulam, flucetosulfurón, flumioxazina, fluometurón, flupirsulfurón-metil-sodio, fluroxipir, fomesafeno, foramsulfurón, halosulfurón-metilo, haloxifop-P, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazetapir, imazasulfurón, yodosulfurón-metil-sodio, isourón, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mesosulfurón-metilo, mesotriona, metamitrón, metazaclor, metildimron, metasulfam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón-metilo, monolinuron, naptalam, oxasulfurón, penoxsulfam, petoxamid, primisulfurón-metilo, prometón, propaclor, propanilo, profam, propoxicarbazona de sodio, prosulfurón, piroxifeno, quinmerac, rimsulfurón, simetrina, sulcotrión, sulfentrazona, sulfometurón-metilo, sulfosulfurón, tebutiurón, tepraloxidim, terbacilo, terbumetón, tifensulfurón-metilo, tralcoxidim, triasulfurón, tribenurón-metilo, triclopir y trisulfurón-metilo.

Fungicidas adecuados incluyen 2-fenilfenol, azaconazol, azoxistrobina, carboxina, cimoxanilo, ciproconazol, dodemorf acetato, dodina, epoxiconazol, etridiazol, fenfuram, ferimzona, flusilazol, flutriafol, fuberidazol, furalaxilo,

- furametpiro, imazalilo, metalaxilo, metasulfocarb, metominostrobina, miclobutanilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, acetato de fenilmercurio, propiconazol, prothioconazol, pirimetanilo, piroquilón, tetraconazol, tiabendazol y triciclazol.
- 5 Fungicidas más adecuados incluyen 2-fenilfenol, azaconazol, carboxina, cimoxamilo, dodemorf acetato, dodina, etridiazol, fenfuram, ferimzona, flusilazol, flutriafol, fuberidazol, furalaxilo, , furametpiro, imazalilo, metalaxilo, metasulfocarb, metominostrobina, miclobutanilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, acetato de fenilmercurio, propiconazol, pirimetanilo, piroquilón, tetraconazol, tiabendazol y triciclazol.
- 10 Insecticidas adecuados incluyen abamectina, acetamiprid, aldicarb, azadiractina, azametifos, bendiocarb, carbarilo, carbofurano, clotianidina, criolita, dazomet, dimetilvinfos, DNOC, emamectina benzoato, etiofencarb, dibromuro de etileno, fenamifos, fenobucarb, fipronilo, flonicamid, imidacloprid, isoprocarb, lufenurón, metidationa, metil-isotiocianato, metlocarb, pirimicarb, propoxur, pimetozina, piridafentión, clorantraniliprol (RenaxapyrTM), sabadilla, spinosad, sulcofurón-sodio, tiacloprid, tiametoxam, tiofanox, triazamato, XMC y xililcarb.
- 15 Insecticidas más adecuados incluyen acetamiprid, aldicarb, azadiractina, azametifos, bendiocarb, carbarilo, carbofurano, clotianidina, criolita, dazomet, dimetilvinfos, DNOC, etiofencarb, dibromuro de etileno, fenamifos, fenobucarb, fipronilo, flonicamid, imidacloprid, isoprocarb, metidación, metil-isotiocianato, metlocarb, pirimicarb, propoxur, pimetozina, piridafentona, sabadilla, spinosad, sulcofurón-sodio, tiacloprid, tiametoxam, tiofanox, triazamato, XMC y xililcarb.
- Rodenticidas adecuados incluyen cloralosa, clorofacinona, coumatetralilo y estricnina.
- Molusquicidas adecuados incluyen metaldehido y niclosamida.
- 20 Reguladores del crecimiento de plantas incluyen ácido 1-naftilacético, ácido 4-indol-3-ilbutírico, ancimidol, cloxifonac, etilclozato, flurprimidol, ácido giberélico, ácido indol-3-ilacético, maleico hidrazida, mefluidida, prohexadiona-calcio y trinexapac-etilo.
- Insecticidas particularmente adecuados son los neonicotinoides como acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam. Un insecticida especialmente adecuado es tiametoxam.
- 25 En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de un producto para combatir o controlar una plaga agrícola que comprende la aplicación sobre la plaga o en un sitio de la plaga, una cantidad eficaz como plaguicida del producto. Los plaguicidas pueden incluir enfermedades (hongos), insectos o malas hierbas. Adecuadamente la plaga es una termita.
- La concentración del agroquímico sólido es adecuadamente de 0,1-80%, más adecuadamente 0,1-70% (el más adecuado 0,1-65%) en peso de la microcápsula.
- 30 Para estos casos en los que el agroquímico sólido está suspendido en un líquido sustancialmente inmiscible en agua, dicho líquido puede ser cualquier líquido que no disuelva el compuesto en ninguna cantidad apreciable pero que sea un disolvente suficientemente bueno para formar una solución con el sólido hidrofóbico por encima del punto de fusión del sólido hidrofóbico. Adecuadamente la solubilidad en agua del líquido bajo condiciones ambientales (típicamente 20°C) es aproximadamente 5000 ppm en peso o menos.
- 35 Ejemplos adecuados de tales líquidos son compuestos orgánicos aromáticos tal como xilenos o naftalenos, por ejemplo Solvesso® 200; compuestos orgánicos alifáticos como ésteres de alquilo, p.ej. Exxate® 700 – Exxate® 1000, Prifer® 6813; compuestos parafínicos, p.ej. gamas de disolventes Norpar® & Isopar®; ftalatos de alquilo, como ftalato de dietilo, dibutilftalato y dioctulftalato; alcoholes, como alcohol isopropílico; cetonas, como acetofenona y ciclohexanona; aceites minerales, p.ej. Cropspray® 7N o 11N; aceites o semillas vegetales, como semilla de colza; y aceites de semillas alquilados. El líquido puede ser una mezcla o más de un compuesto.
- 40 Además el líquido en el que se suspende el agroquímico puede ser el mismo o comprender un segundo compuesto biológicamente activo. Además, el sólido hidrofóbico con un punto de fusión por encima de 25°C puede ser también un segundo (o más) compuesto biológicamente activo.
- 45 Los volúmenes de las fases de la fase orgánica dispersa y la fase acuosa continua pueden variar dentro de un amplio intervalo; típicamente la fase orgánica está presente de 5 a 70% en peso; adecuadamente de 15 a 70% e peso; y más adecuadamente de 15 a 50% en peso basado en la formulación total.
- 50 El sólido fundible hidrofóbico con un punto de fusión mayor o igual a 25°C es el medio por el que se puede producir una matriz para retener el agroquímico sólido más efectivamente en una microcápsula. El sólido fundible no debería mostrar una temperatura de transición vítrea ya que no es efectivamente un polímero. Tales productos evitan el uso de ceras con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente (25°C). Este sólido fundible hidrofóbico puede ser un componente sencillo o mezclas de formas derivadas de productos diseñados para producir un punto de fusión deseado. Esto incluirá combinaciones con líquidos inmiscibles en agua o sólidos hidrofóbicos de bajo punto de fusión que producen una mezcla con un punto de fusión reducido. Estos incluyen ceras, C₂₆ y superiores, ceras de parafina, colesterol, alcoholes grasos, como cetil-alcohol. Mono-, di- y triglicéridos de origen animal y vegetal como

sebo, grasa hidrogenada, aceite de castor hidrogenado, derivados de grasas como ácidos grasos, jabones, ésteres, almidones hidrofóbicos como etil-celulosa, lecitina, jabones metálicos de ácidos grasos como estearato de cinc, calcio o magnesio, palmitato u oleato.

- 5 Las ceras pueden ser de origen natural, significando que puede ser animal, vegetal o mineral. Las ceras animales incluyen cera de abeja, lanolina, cera shellac, y cera de insecto chino. La cera vegetal incluye carnauba, candelilla, arraigán y ceras de la caña de azúcar. Las ceras minerales incluyen ceras fósiles o terrestres que incluyen ozoquerita, cerisina, y ceras de montana o de petróleo, incluido parafina y ceras microcristalinas. Alternativamente las ceras pueden ser sintéticas o mezclas de ceras naturales y sintéticas. Por ejemplo, esto puede incluir polietileno parcialmente oxidado de bajo peso molecular, que puede estar preferentemente fundido junto con parafina.
- 10 Los derivados grasos pueden ser bien ácidos grasos, sales metálicas grasas de estos ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alcoholes grasos y ésteres grasos o mezclas de estos. En particular, el ácido puede ser un ácido carboxílico y las sales pueden ser sales de calcio, magnesio, cinc o de aluminio. La amida de ácido puede ser estearamida.
- 15 Esteres de esteroides o de esteroles de cadena larga, también pueden ser como colesterol o ergosterol. Los compuestos preferidos son ceras como aceite de castor hidrogenado, lanolina, cera de abeja o mezclas de aceites vegetales y ceras tal como el producto PB3TM. Para determinar la composición preferida de la fase orgánica (bien una cera total o mezcla de cera y líquido inmiscible en agua), se pueden construir fácilmente los diagramas de fase de los componentes probables para determinar los puntos de fusión óptimos para la fase orgánica compuesta. Tales composiciones pueden ser soluciones sólidas de cera en un aceite, mezclas eutécticas o incluso mezclas en las que
- 20 la cera y el aceite inmiscible en agua son homogéneas por encima del punto de fusión del sólido hidrofóbico pero que al enfriarse el sólido hidrofóbico se separa del líquido inmiscible en agua para producir dominios de material hidrofóbico sólido que puede introducir un paso tortuoso para retardar la liberación de un agroquímico sólido de la microcápsula final. En una realización específica, el líquido inmiscible en agua (y separadamente el sólido fundible hidrofóbico) puede ser un agroquímico o la fase orgánica hidrofóbica en la que se dispersa el agroquímico sólido
- 25 puede ser un mezcla eutéctica o solución sólida de al menos un agroquímico fundible en combinación con un segundo componente que puede ser un líquido inmiscible en agua y que puede también ser por separado un agroquímico.
- El líquido (mantenido por encima del punto de fusión del sólido fundible hidrofóbico) que contiene el agroquímico sólido contiene adecuadamente un dispersante. La elección exacta de dispersante(s) dependerá de la elección del sólido y del líquido aunque dispersantes particularmente adecuados son aquellos que actúan por impedimento estérico y son activos solamente en la interfase sólido/líquido orgánico y no actúan como agentes emulsionantes. Tales dispersantes se componen adecuadamente de (i) una cadena polimérica que tiene una fuerte afinidad por el líquido y (ii) un grupo que adsorberá fuertemente sobre el sólido.
- 30 Se dan ejemplos de dispersantes que pueden usarse en microcápsulas que contienen un compuesto sólido biológicamente activo suspendido en un líquido (y que son generalmente poliméricas) en el documento WO 95/13698, e incluyen productos asequibles bajo las marcas Hypermer®, Atlox®, Agrimer®, y Solsperse®.
- 35 En general, el intervalo de concentración de dispersante usada es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso basada en la fase orgánica, aunque también se pueden usar concentraciones mayores.
- 40 Para la encapsulación exitosa de suspensiones de un agroquímico sólido de acuerdo con la presente invención la elección de la combinación líquido/dispersante dentro de las microcápsulas es particularmente crítica. Sistemas adecuados incluyen Solvesso® 200 y Solsperse®17000; aceite de colza y Solsperse® 17000; una mezcla Norpar® 15/Prifer® 6813 con Z190-165®; y Cropspray® 7N o 11N con uno o más dispersantes elegidos entre Atlox® 4912, Atlox® LP1, Agrimer® AL22 y Agrimer® AL30. Tales combinaciones son particularmente adecuadas cuando el compuesto activo biológicamente es tiametoxam.
- 45 En general, el tensioactivo o tensioactivos en la fase acuosa de la suspensión de la microcápsula se eligen entre tensioactivos aniónicos, catiónicos, y no iónicos con un balance HLB (balance hidrofílico-lipofílico, por sus siglas en inglés) de aproximadamente 10 a aproximadamente 16 que es bastante alto para formar un emulsión estable del tipo aceite en agua; siendo particularmente adecuados tensioactivos no iónicos. Si se usa más de un tensioactivo, los tensioactivos individuales pueden tener valores de HLB inferiores a 10 o superiores a 16. Sin embargo, cuando se
- 50 combina junto con el valor total de HLB de los tensioactivos puede estar en el intervalo 10-16. Tensioactivos adecuados incluyen éteres de polietilenglicol de alcoholes lineales, nonilfenoles etoxilados, etoxilatos de trisilfenol, copolímeros bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, y alcoholes de polivinilo. Son particularmente adecuados alcoholes de polivinilo.
- 55 En general, el intervalo de concentración de tensioactivo en el procedimiento es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, basado en la fase acuosa, aunque también pueden usarse concentraciones mayores de tensioactivo.

Adicionalmente, también puede estar presente un coloide protector en la fase acuosa. Este debe adsorberse fuertemente sobre la superficie de las gotas de aceite (fundidas). Los coloides protectores adecuados incluyen

polialquilatos, metil-celulosa, alcoholes de polivinilo, mezclas de alcoholes de polivinilo y goma arábica, y poliacrilamidas. Son particularmente adecuados los alcoholes de polivinilo.

5 Debería haber suficiente coloide presente para dar una completa cobertura de las superficies de todas las gotas del líquido orgánico fundido. La cantidad de coloide protector empleado dependerá de varios factores, como peso molecular y compatibilidad. El coloide protector puede añadirse a la fase acuosa antes de la adición de la fase orgánica, o puede añadirse al sistema total después de la adición de la fase orgánica o su dispersión. El coloide protector está presente generalmente en la fase acuosa en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de la fase acuosa.

10 Cuando se usan emulsionantes y estabilizadores de coloide por separado en la fase acuosa, el emulsionante no debería desplazar el coloide protector de la superficie de las gotas del líquido orgánico.

En una realización preferida, la fase orgánica contiene al menos un diisocianato y/o poliisocianato, mientras que la fase acuosa contiene al menos una diamina y/o poliamina.

15 Se pueden emplear cualquier diisocianato o poliisocianato, o sus mezclas, siempre que sea soluble en el líquido elegido para la fase orgánica. Cuando se usan líquidos aromáticos, son adecuados isocianatos aromáticos como isómeros de diisocianato de tolieno, isómeros y derivados de diisocianato de fenileno, isómeros y derivados de diisocianatos de bifenileno, y/o polimetileno-polifenilenoisocianatos (PMPPPI). Cuando se usan líquidos alifáticos, son adecuados isocianatos alifáticos, por ejemplo isocianatos acíclicos alifáticos como hexametilendiisocianato (HMDI), isocianatos alifáticos cíclicos como diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-metileno-bis(ciclohexil-isocianato), y/o trímeros de HMDI o IPDI y similares. También se pueden usar poliisocianatos poliméricos, biurets, poliisocianatos bloque, y mezclas de poliisocianatos con modificadores de punto de fusión. El MDI particularmente preferido es poliisocianato. Si se desearan otras propiedades del isocianato como flexibilidad mayor, entonces se pueden emplear derivados pegilados en los que parte del isocianato reacciona con un poliol adecuado. Tales técnicas y sustancias químicas son bien conocidas por el experto en la técnica. En una realización, el isocianato puede añadirse directamente a un emulsión fría (y por lo tanto solidificada) de un agroquímico sólido disperso en un sólido hidrofóbico. Se deja equilibrar el isocianato con la emulsión solidificada antes de la adición de otros reactivos (como una diamina).

20 La concentración del isocianato(s), y la relación(es) en la que se usa más de un isocianato, se elige(n) de modo a obtener el perfil de velocidad de liberación deseada para la aplicación final particular. La concentración del isocianato(s) debe ser lo suficientemente alta para formar una matriz (no continua) dispersa en toda la microcápsula. En general, el isocianato(s) comprenderá de aproximadamente 5 a aproximadamente 75%, más adecuadamente aproximadamente de 7 a aproximadamente 30%, incluso más adecuadamente de 10 a aproximadamente 25% y el más adecuado de aproximadamente 10 a aproximadamente 20%, en peso de la microcápsula.

30 La diamina o poliamina, o sus mezclas, pueden ser cualquier compuesto(s) que sea(n) soluble(s) en la fase acuosa. Son muy adecuadas diaminas o poliaminas alifáticas o alicíclicas primarias o secundarias, como etilen-1,2-diamina, dietilentriamina, trietilentetramina, bis-(3-aminopropil)-amina, bis-(2-metilaminoetil)-metilamina, 1,4-diaminociclohexano, 3-amino-1-metilaminopropano, N-metil-bis-(3-aminopropil)amina, 1,4-diamino-n-butano, 1,6-diamino-n-hexano y tetraetilenpentamina. Son también adecuadas polietileniminas.

40 La relación molar de restos de amina frente a restos isocianatos puede variar de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1,5:1. Adecuadamente bien (i) se emplean concentraciones aproximadamente equimolares de restos amina e isocianatos, siendo el intervalo de la relación molar de restos amina frente a isocianato de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,3:1, en cuyo caso la reacción de formación de la pared se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura superior a la del punto de fusión del sólido hidrofóbico o, cuando se introduce por separado una etapa de enfriamiento en el procedimiento para reducir la temperatura por debajo del punto de fusión del sólido hidrofóbico, de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C, incluso más preferentemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C; o bien (ii) está presente un exceso significativo de isocianato, siendo el intervalo de la relación de amina frente a isocianato de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,35:1, en cuyo caso la reacción de formación de la pared se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C, incluso más preferentemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 50°C.

50 Se pueden usar otras sustancias químicas para paredes, por ejemplo poliuretanos y poliamidas, mediante una selección apropiada de componentes de formación de pared. Los glicoles adecuados para la adición a través de la fase acuosa incluyen aquellos divulgados anteriormente y que son solubles en agua. Esto puede incluir también glicoles polihidroxílicos sencillos, por ejemplo, los dioles adecuados son etilenglicol, 1,2-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicoles de polialquileno, como polietilenglicol, y también 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol. Ejemplos de polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo en la molécula, que pueden usarse adicionalmente, si se desea, incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, di-trimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilol-benceno e isocianurato de trihidroxietilo. Se puede emplear una mayor funcionalidad mediante el uso de azúcares varios como fructosa, dextrosa, glucosa y sus derivados. También se contemplan mezclas de compuestos que contienen hidroxilos reactivos solubles en

aceite y solubles en agua. Las poliamidas se pueden producir de una manera similar mediante selección de una materia prima de ácido apropiado (como cloruro de sebacoilo). También son parte de la presente invención mezclas, en cualquier relación, de poliureas, poliuretanos y poliamidas.

5 Por lo tanto, adecuadamente, el recubrimiento polimérico es un polímero que es una poliurea, una poliamida o un poliuretano o una mezcla de dos o más de estos polímeros; más adecuadamente es una poliurea.

De una manera similar, se pueden contemplar aminas solubles en aceite para ser añadidas a la fase de aceite antes de la preparación de la dispersión acuosa y a partir de entonces se puede añadir un reactivo isocianato adecuado dispersable en agua para completar la reacción interfacial.

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de fabricación de un producto como se ha descrito en este texto que comprende las etapas:

(i) fundir el material hidrofóbico para formar un líquido hidrofóbico;

(ii) dispersar el agroquímico en el líquido hidrofóbico;

(iii) emulsionar el líquido hidrofóbico en una fase acuosa;

(iv) opcionalmente enfriar la emulsión resultante;

15 (v) promover una reacción de polimerización interfacial para que ocurra en la interfase entre el líquido hidrofóbico y la fase acuosa para producir una suspensión de cápsula; y

(vi) opcionalmente dejar o promover que la suspensión de la cápsula se enfríe.

Adecuadamente el procedimiento comprende la etapa de enfriamiento rápido de una emulsión por debajo del punto de fusión del material hidrofóbico.

20 Adecuadamente el procedimiento implica una etapa en la que se introduce un isocianato a través de la fase acuosa.

Mediante la selección del tamaño de la microcápsula, la concentración y la química del isocianato, identidad de la amina y la relación de monómeros de isocianatos diferentes y/o aminas cuando más de un monómero de isocianato y/o amina está presente, la velocidad de liberación del agroquímico sólido puede variar de un valor de vida media (T50; el tiempo que lleva para perder el 50% del ingrediente activo de la cápsula (es decir liberado)) de unas pocas horas hasta varios meses o años. Es sorprendente que este amplio intervalo de velocidades de liberación es asequible por un agroquímico sólido y es particularmente inesperado que se obtengan velocidades extremadamente lentas en un sumidero acuoso.

25 Además, se pueden combinar mezclas de microcápsulas con diferentes velocidades de liberación en una formulación sencilla, para proporcionar un perfil de liberación a medida.

30 Las composiciones de las cápsulas, tal como se producen, serán dispersiones en agua. Estas microcápsulas pueden formularse posteriormente, para estabilizarlas para un almacenamiento de vida media larga, con agentes anti-sedimentación, que incluyen polisacáridos solubles en agua como goma de xantano, polisacáridos insolubles en agua como celulosa microcristalina y arcillas estructuradas como bentonitas. La celulosa microcristalina es un agente anti-sedimentación particularmente adecuado.

35 Además, es posible añadir agroquímicos adicionales a la fase acuosa, bien como sólidos, emulsiones (bien como una emulsión de un compuesto que es líquido a temperatura ambiente o como una emulsión de una solución de un agroquímico en un disolvente adecuado sustancialmente inmiscible en agua) o como una solución en agua o mezclas de los anteriores. El agroquímico añadido directamente a la fase acuosa externa puede ser el mismo compuesto que el de dentro de la microcápsula.

40 Por lo tanto la fase acuosa comprende adecuadamente un agroquímico. Adecuadamente un agroquímico en la fase acuosa tiene una solubilidad en agua dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C; más adecuadamente es un insecticida neonictinoide; incluso más adecuadamente es acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid o tiametoxam; y el más adecuado es tiametoxam.

45 Cuando está presente un agroquímico adicional en la fase acuosa, la concentración de este compuesto puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio. Generalmente la concentración de este compuesto estará entre 0 y 50% en peso, basado en el total de la fase acuosa.

50 Además, es posible secar tales composiciones basadas en agua. Esto puede conseguirse por concentración de la composición basada en agua (p.ej. sedimentación, centrifugación) seguido de una técnica adecuada de secado como un secado en tambor. También se puede conseguir mediante técnicas como secado por pulverización (incluido técnicas de aglomeración en lecho fluido y procedimientos de granulación similares) o, si los compuestos son sensibles al calor, liofilización o liofilización atmosférica. Las técnicas de secado por pulverización son preferidas

- ya que son rápidas y pueden aplicarse convenientemente a dispersiones como las microcápsulas de esta invención. La producción de un producto seco a partir de una dispersión basada en agua requiere habitualmente de la adición de otros componentes inertes para proteger la integridad de las cápsulas durante la etapa de secado, o durante el almacenamiento y también para hacer posible la fácil y completa re-dispersión del producto seco de vuelta al agua para la aplicación. Tales inertes incluyen sin ser limitantes, agentes de formación de películas esencialmente solubles en agua como alcoholes de polivinilo, polivinilpirrolidonas y ácidos poliacrílicos. Otros ingredientes pueden incluir tensioactivos, dispersantes, azúcares, lignosulfonatos, desintegrantes como polivinilpirrolidonas reticuladas y maltodextrinas.
- Los productos secos por otra parte, pueden contener otros agroquímicos que no estén encapsulados como se ha descrito anteriormente para el agroquímico sólido.
- También es posible usar un producto seco directamente sin dilución en agua. Tal uso puede ser un producto granulado en cultivo de arroz, para uso en césped sembrado y también como una materia prima para combinar con mezclas de fertilizantes para una aplicación posterior sobre el suelo, césped u otras dianas como arroz.
- Adecuadamente el producto seco es granular.
- Adecuadamente el producto seco es dispersable en agua.
- El amplio intervalo de velocidades de liberación que se puede conseguir con la tecnología de la presente invención hace posible la explotación en varias aplicaciones, incluido las salidas como protección de cosechas tradicionales tanto como producto aplicado a las hojas como al suelo, para uso sobre césped cultivado, como un tratamiento de semillas y numerosas otras aplicaciones como protección contra termitas y como pulverización residual duradera para el control general de plagas.
- Todavía en otro aspecto de la invención se proporciona el uso de una composición tal como se describe en este texto para la protección de materiales industriales (referido como "protección de materiales"). Adecuadamente el material industrial a proteger se elige entre el grupo que consiste en: madera; plástico; composite de plástico y madera; pintura, papel; y tableros para tabiques. La protección puede estar en forma de un producto que impide, repele o mata un ataque de una diana, como en el área de la protección contra termitas, o protección de la casa contra especies de insectos invasivos, pudiéndose situar una barrera entre el artículo a proteger (p.ej. un edificio) y el medioambiente externo en el que residen normalmente las especies de plagas.
- La expresión "Material Industrial" incluye aquellos materiales usados en la construcción y similares. Por ejemplo, Material Industrial puede ser madera para estructuras, puertas, armarios, unidades de almacenamiento, alfombras, particularmente alfombras de fibra natural como lana y yute, plásticos, madera (incluido madera artificial) y composite de plástico y madera.
- En una realización particular el Material Industrial es un recubrimiento. "Recubrimiento" incluye composiciones aplicadas a un sustrato, por ejemplo, pinturas, tintes, barnices, lacas, imprimaciones, recubrimientos semi-brillantes, recubrimientos brillantes, recubrimientos mates, estucados, recubrimientos anti-manchas, selladores penetrantes para sustratos porosos, hormigón, mármol, recubrimientos elastoméricos, almáciga, calafateados, sellantes, recubrimientos de tablonos y paneles, recubrimientos para transportación, recubrimientos de muebles, recubrimientos de bobinas, recubrimientos de puentes y tanques, pinturas para marcar superficies, recubrimientos y tratamientos de piel, recubrimientos para el cuidado de suelos, recubrimientos para papel, recubrimientos para el cuidado personal (como para el pelo, piel o uñas), recubrimientos para telas no tejidas o tejidas, pastas para pintar pigmentos, recubrimientos adhesivos (como, por ejemplo, adhesivos sensibles a la presión y adhesivos laminantes húmedos o en seco).
- Adecuadamente "recubrimiento" significa pintura, barniz, tinte, laca o yeso; más adecuadamente "recubrimiento" es una laca o alternativamente "recubrimiento" puede significar pintura. Pintura puede comprender, por ejemplo, un material filmógeno y un vehículo (este vehículo puede ser agua y/o un disolvente orgánico) y opcionalmente un pigmento.
- Además de esto, "Material Industrial" incluye adhesivos, sellantes, materiales para juntas, materiales para remates y aislamiento.
- "Madera" debe entenderse que incluye madera y productos de la madera, por ejemplo: productos derivados de tablonos, maderas para estructuras, contrachapado, panel aglomerado, tablero de virutas, vigas laminadas, tableros de virutas orientadas, tablero duro, tablero de partículas, madera tropical, tablonos estructurales, tableros de madera, traviesas de vías férreas, componentes de puentes, diques, vehículos fabricados en madera, cajas, palés, contenedores, postes de telégrafo, vallas de madera, aislamientos de madera, ventanas y puertas fabricados en madera, contrachapado, panel aglomerado, carpintería, o productos de madera que se usan bastante generalmente, para construir casas o cubiertas, en carpintería de edificios o productos de madera que se usan generalmente en la construcción de casas incluido madera artificiales, construcción y carpintería.
- "Material Industrial" también incluye tableros para tabiques como tableros basados en yeso.

- 5 Todavía en otro aspecto de la invención se proporcionan "Materiales Industriales" que comprenden una composición tal como se ha descrito en este texto. En una realización particular dichos materiales Industriales se eligen entre el grupo que consiste en: madera, composite de madera y plástico; pintura; papel, y tableros para tabiques. En una realización particular dichos materiales Industriales comprenden madera. Ejemplos de medios en los que el Material Industrial puede tratarse con un producto de acuerdo con la invención son: incluir dicho producto en el Material Industrial propiamente dicho, absorber, impregnar, tratar (en sistemas a presión cerrados o a vacío) dicho material con dicho fungicida, por inmersión o humectación del material para construcción, o recubrir el material para construcción por ejemplo mediante aplicación por recubrimiento en cortina, rodillo, cepillo, pulverización, atomización, espolvoreo, difusión o por colada.
- 10 El uso de microcápsulas de liberación lenta deja un período prolongado de control biológico comparado con formulaciones no encapsuladas, y para productos aplicados a suelos la extensión de la lixiviación puede reducirse por el uso de tales microcápsulas; esto último es particularmente relevante para aquellos compuestos activos con una solubilidad en agua apreciable descritos dentro de esta invención, por lo cual su solubilidad sustancial en agua los hace propensos a la lixiviación cuando se aplican en una forma no encapsulada. En la realización particular en la
- 15 que las microcápsulas se suspenden en un medio acuoso que comprende una suspensión de agroquímico no encapsulado, se pueden conseguir tanto la actividad destruida rápidamente y un período prolongado de control biológico, particularmente para insecticidas. Otras utilidades incluyen la incorporación de tales productos en materiales en las que se desea una liberación lenta de un material soluble en agua, como para el tratamiento de masas de agua y la adición a sistemas de riego por pivote central donde grandes volúmenes de agua lixivian rápidamente materiales activos.
- 20 Las suspensiones de microcápsulas de este modo producidas pueden utilizarse en la manera normal de tales productos, es decir almacenamiento de la suspensión y finalmente transferencia de la suspensión a un tanque para pulverización u otro equipo de pulverización, en el que se mezcla con agua para formar una suspensión pulverizable. Se puede utilizar un amplia gama de aplicaciones para la aplicación a suelos de tales microcápsulas, incluido
- 25 aplicaciones antes de la plantación o posterior a la plantación bien como pulverización diluida o como una ducha más concentrada, incluido la aplicación directa en el agujero de plantación. La aplicación puede también hacerse para la cubeta de la plántula etc. antes de transplantar. Para la protección contra termitas, las microcápsulas de esta invención pueden aplicarse como una ducha sobre el suelo debajo de las fundaciones, como una barrera de perímetro a modo de "trinchera y tratamiento" alrededor del exterior de las fundaciones, o aplicadas directamente
- 30 sobre el cemento. Alternativamente, la suspensión de microcápsulas puede convertirse en un producto de microcápsulas seco mediante secado por pulverización u otras técnicas conocidas y el material resultante empaquetado en forma seca.
- Se apreciará que hay muchos aspectos en la presente invención. En un aspecto, se refiere a un producto que comprende microcápsulas que ellas mismas comprenden
- 35 (a) una envoltura polimérica; y
- (b) un núcleo que comprende un agroquímico que tiene un punto de fusión por encima de 25°C caracterizado porque el agroquímico está disperso como un sólido en un material hidrofóbico que tiene un punto de fusión mayor o igual a 25°C pero que no muestra una temperatura vítrea.
- 40 Se dan otros aspectos y preferencias a continuación. En toda esta invención, en la que se emplea la expresión "líquido inmiscible en agua" esto también incluye sólidos fundibles hidrofóbicos por encima de su punto de fusión y mezclas de tales sólidos hidrofóbicos (por encima de su punto de fusión) con líquidos inmiscibles en agua.
- Un formulación de microcápsula en la que las microcápsulas comprenden un agroquímico sólido disperso en una matriz (no continua) que es al menos parcialmente sólida y que está distribuida en todas las microcápsulas, en la que las microcápsulas están suspendidas en una fase acuosa durante su formación.
- 45 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el agroquímico es un sólido a temperatura ambiente y está disperso en un orgánico no disolvente en las cápsulas.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente y un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente para prepararla en la que está presente un monómero en la fase dispersa y promueve la polimerización para formar la matriz (no continua).
- 50 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que un líquido inmiscible en agua es un monómero reactivo que contiene vinilo.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente y un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente para prepararla en la que el agroquímico sólido está disperso dentro del líquido en el que se disuelve un reactivo, y en la que el líquido y reactivo reaccionan para formar la matriz (no continua).
- 55 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que un líquido inmiscible en agua es un reactivo con una segunda especie reactiva por la que se forma una matriz (no continua).

- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el agroquímico sólido está disperso dentro de un líquido sustancialmente inmisible en agua que está retenido dentro de la microcápsula.
- 5 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el agroquímico sólido está disperso dentro de un material que se mantiene por encima de su punto de fusión durante el proceso, y que posteriormente se deja solidificar.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el líquido inmisible en agua es un sólido a temperatura ambiente y el procedimiento se realiza por encima del punto de fusión del líquido inmisible en agua, formando una matriz al enfriarse por debajo del punto de fusión. Por ejemplo, cuando se usa una cera para formar una matriz.
- 10 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el líquido sustancialmente inmisible en agua es o comprende un segundo agroquímico.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que está(n) presente(s) uno o más agroquímicos en la fase acuosa continua (bien como una dispersión sólida, una dispersión líquida o como una solución en la fase acuosa).
- 15 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el agroquímico sólido que está presente en la fase acuosa continua es el mismo agroquímico sólido que el que está disperso en las microcápsulas.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que el pesticida es tiametoxam.
- El uso de una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente para controlar la velocidad de liberación de un pesticida que de este modo proporcione un período largo de control biológico.
- 20 El uso de una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente para controlar la velocidad de liberación de un pesticida que de este modo proporcione una reducción en la lixiviación del pesticida.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que la formulación está basada en agua (cápsulas dispersas en agua).
- 25 Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que la formulación es un producto seco, producido mediante un procedimiento de secado como secado por pulverización o liofilización o mediante un procedimiento adecuado de concentración y secado final.
- Una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que un compuesto que forma una matriz (no continua) (adecuadamente un polímero) se separa dentro de la microcápsula mediante la eliminación de un disolvente volátil para este compuesto.
- 30 El uso de una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente para mejorar la seguridad de un agroquímico bien para el fabricante, el usuario o el medioambiente.
- Un procedimiento para formar una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que la matriz (no continua) se prepara bien antes de la cápsula, durante la preparación de la cápsula o después de la preparación de la cápsula.
- 35 Un procedimiento para formar una formulación para microcápsula tal como se ha descrito anteriormente en la que la matriz (no continua) se forma mediante una reacción de policondensación interfacial.
- Un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente en el que al menos está presente un reactivo para la reacción de policondensación en la fase dispersa (orgánica) y al menos está presente un reactivo para la reacción de policondensación en la fase continua (acuosa).
- 40 Un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente en el que los reactivos para la reacción de policondensación están presentes solamente en la fase dispersa.
- Los ejemplos siguientes se dan por medio de ilustraciones y no como limitación de la invención, en los que muchos ejemplos de cápsula se caracterizan por su DMV (Diámetro Medio de Volumen).

Ejemplos 1a-1j

- 45 Los ejemplos siguientes demuestran que el tiametoxam puede suspenderse en un sólido hidrofóbico fundible, seguido de encapsulación en una pared de poliurea, en la que los restos isocianato para la formación de la pared de poliurea se disuelven en el sólido hidrofóbico fundible. Tales formulaciones no son triviales de preparar con éxito debido a la alta solubilidad en agua del tiametoxam (4,1 g/l a 20°C) lo que significa que hay una tendencia por parte de las partículas de tiametoxam a migrar a la fase acuosa durante el proceso de emulsión y/o antes de que el sólido hidrofóbico fundible haya solidificado y de que la formación de la pared de la microcápsula se haya completado. La
- 50

prevención de la migración excesiva de las partículas de tiametoxam a la fase acuosa es particularmente un reto para este tipo de formulación debido a las elevadas temperaturas empleadas durante el proceso de emulsión.

5 Se encapsuló tiametoxam usando el procedimiento siguiente de acuerdo con las fórmulas dadas en la Tabla 1. Inicialmente se dispersó tiametoxam (se molió previamente en un molino de chorro de aire o similar) en un sólido hidrofóbico fundible (cera) en presencia de un dispersante soluble en aceite; esta dispersión se llevó a cabo usando alto cizallamiento a una temperatura típicamente de 10-20°C por encima del punto de fusión del sólido hidrofóbico fundible. Posteriormente se disolvió un isocianato en la suspensión de tiametoxam. Esta suspensión, luego, se emulsionó en una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) (llevándose a cabo la emulsión típicamente a una temperatura de 10-20°C por encima del punto de fusión de la cera). Se añadió agua adicional para reducir la temperatura de la emulsión, y se efectuó un rápido enfriamiento por inmersión de la emulsión en un baño de hielo/agua (manteniendo la agitación). Se añadió una solución acuosa de una amina polifuncional inmediatamente después de la iniciación del proceso de enfriamiento, y el enfriamiento se continuó hasta que la cera solidificó. Las formulaciones resultantes para cápsulas fueron caracterizadas por sus DMVs.

10 La cera de parafina (punto de fusión 53-57°C) y la cera de abeja (sintética, punto de fusión 61-65°C) son suministradas por Aldrich.

La lanolina (punto de fusión 38-44°C) es suministrada por Acros.

El PB3™ (punto de fusión 38-44°C) es una mezcla de aceite vegetal y aceite vegetal hidrogenado suministrado por Aarhus.

20 Docosane (punto de fusión 42°C) es asequible en Sigma-Aldrich.

Solvesso® 100 es un disolvente hidrocarburo aromático suministrado por Exxon.

El aceite de colza (de Brassica rapa) se obtuvo en Fluka.

Cropspray® 7N es un aceite mineral suministrado por Sun Oil Company.

Agrimer® AI22 y AL30 son copolímeros de vinilpirrolidona alquilados suministrados por ISP.

25 Solsperse® 17000 es un dispersante polimérico suministrado por Lubrizol.

Desmodur® Z4470 es el trímero de isoforondiisocianato suministrado por Bayer como solución al 70% en nafta 100.

Desmodur® W es 4,4'-metilenbis(ciclohexil-isocianato) suministrado por Bayer.

Gohsenol® GL05 es poli(alcohol vinílico) suministrado por Nipón Gohsei.

30

Tabla 1

Componente (% p/p)	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Tiametoxam	10	10	10	10	10	10
Agrimer AL-30	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Cera de abeja	9,2	9,2	9,2	-	-	-
Lanolina	-	-	-	9,2	9,2	9,2
Desmodur® Z4470 SN	1,5	3,2	7,1	1,5	3,2	7,1
Gohsenol GL05	2,7	2,7	2,7	5,4	5,4	5,4
Dietilentriamina	0,16	0,33	0,74	0,16	0,33	0,74
Agua (para emulsión)	44	44	44	41,3	41,3	41,3
Agua (para enfriar)	Hasta 100%					
DMV (µm)	31,7	29,0	39,7	22,1	23,6	20,14

Componente (% p/p)	1g	1h	1i	1j
Tiametoxam	10	10	10	10
Agrimer AL-30	0,8	0,8	0,8	0,8
PB3	9,2	9,2	9,2	-
Cera de parafina	-	-	-	9,2
Desmodur Z4470 SN	1,5	3,2	7,1	-
Desmodur W	-	-	-	2,2
Gohsenol GL05	2,7	2,7	2,7	2,7
Dietilentriamina	0,16	0,33	0,74	0,64
Agua (para emulsión)	44	44	44	44
Agua (para enfriar)	Hasta 100%	Hasta 100%	Hasta 100%	Hasta 100%
DMV (μm)	21,8	28,2	19,7	84,1

Ejemplos 2a-2c

5 Los ejemplos siguientes demuestran que un sólido hidrofóbico fundible contenido dentro de las cápsulas puede consistir en una mezcla de un sistema cera/disolvente.

Se encapsuló tiametoxam de acuerdo con las fórmulas dadas en la Tabla 2 usando la misma metodología que en los Ejemplos 1, pero con la etapa adicional de disolver un disolvente en la suspensión de tiametoxam en cera antes de la emulsión.

Tabla 2

Componente (% p/p)	2a	2b	2c
Tiametoxam	9,1	9,1	9,1
Agrimer AL-30	0,73	0,73	0,73
PB3	-	-	8,37
Cera de parafina	8,37	-	-
Cera de abeja	-	8,37	-
Solvesso 100	1,7	1,7	1,7
Desmodur Z4470 SN	3,2	3,2	3,2
Gohsenol GL05	2,7	2,7	2,7
Dietilentriamina	0,33	0,33	0,33
Agua (para emulsión)	44	44	44
Agua (para enfriar)	Hasta 100%	Hasta 100%	Hasta 100%
DMV (μm)	63,3	36,9	25,8

Ejemplos 3a-3b

5 Los ejemplos siguientes demuestran que un sólido hidrofóbico fundible contenido dentro de las cápsulas puede consistir en una mezcla de un sistema cera/disolvente; en estos ejemplos el contenido interno de las cápsulas comprende una mezcla de pasta de molturación, en cada una de las cuales se ha dispersado tiametoxam antes de mezclar las pastas de molturación.

10 Se encapsuló tiametoxam usando el procedimiento siguiente de acuerdo con las fórmulas dadas en la Tabla 3. Se mezcló una suspensión finamente molida de tiametoxam en un disolvente sustancialmente inmiscible en agua con una suspensión de tiametoxam en una cera a una temperatura por encima del punto de fusión de la cera. La encapsulación se llevó a cabo luego de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos 1.

Tabla 3

Componente (% p/p)	Pasta de molturación 1	Pasta de molturación 2	Pasta de molturación 3	3a	3b
Tiametoxam	50	50	50	-	-
Agrimer AL-30	4	-	-	-	-
Agrimer AL-22	-	5	-	-	-
Solsperse 17000	-	-	5	-	-
Lanolina	46	-	-	-	-
Cropspray 7N	-	45	-	-	-
Aceite de colza	-	-	45	-	-
Pasta de molturación 1	-	-	-	16	12
Pasta de molturación 2	-	-	-	4	-
Pasta de molturación 3	-	-	-	-	8
Desmodur W	-	-	-	2,2	-
Desmodur Z4470 SN	-	-	-	-	3,2
Gohsenol GL05	-	-	-	5,4	5,4
Dietilentriamina	-	-	-	0,64	0,33
Agua (para emulsión)	-	-	-	41,3	41,3
Agua (para enfriar)	-	-	-	Hasta 100%	Hasta 100%
DMV (μm)	-	-	-	10,7	15,0

Ejemplo 4

15 El ejemplo siguiente demuestra que tiametoxam puede suspenderse en una cera, seguido de encapsulación en una pared de poliurea, en la que los restos isocianato para la formación de la pared de poliurea se añaden a una emulsión acuosa del tiametoxam disperso en cera después de la solidificación de la cera. Este ejemplo también usa un nuevo método de enfriamiento que hace posible obtener una mayor concentración de tiametoxam en la formulación final.

5 El tiametoxam se encapsuló usando el procedimiento siguiente de acuerdo con las fórmulas dadas en la Tabla 4. Inicialmente se dispersó tiametoxam (molido previamente en un molino de chorro de aire o similar) en la cera en presencia de un dispersante soluble en aceite; esta dispersión se preparó usando alto cizallamiento a una temperatura típicamente de 10-20°C por encima del punto de fusión de la cera. Esta dispersión (suspensión) se emulsionó luego en una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) (llevándose a cabo la emulsión a una temperatura típicamente de 10-20°C por encima del punto de fusión de la cera). Luego la emulsión se enfrió rápidamente por debajo del punto de fusión de la cera por adición de hielo seco a la emulsión, agitando con un agitador de bajo cizallamiento.

10 Una vez que la temperatura estuvo a temperatura ambiente, se añadió un isocianato bajo agitación de bajo cizallamiento.

Después de 35 minutos, se añadió una amina polifuncional todavía bajo agitación.

Tabla 4

Ejemplo	4
Tiametoxam técnico	13,73
Agrimer AL-30	1,10
Docosane	12,63
Gohsenol GL05	3,66
Agua (para emulsión)	Hasta 100%
Desdomur W	6,4
Dietilentriamina	2,1
DMV (µm)	10,0

15 **Ejemplo 5**

El ejemplo siguiente demuestra que las microcápsulas preparadas de acuerdo con los ejemplo 1-3 son estables por encima de una alta temperatura de almacenamiento.

20 Las formulaciones preparadas de acuerdo con los ejemplos 1-3 se almacenaron hasta durante 3 semanas a 50°C, durante el cual no mostraron cambios esencialmente en el tamaño de partícula; los resultados se dan en la Tabla 5 & 6 a continuación.

Tabla 5

Ejemplo	1a	1b	1c	1d	1e	1f
DMV (µm) inicial	31,7	29,0	39,7	22,1	23,6	20,14
DMV después de 3 semanas de almacenamiento a 50°C (µm)	32,6	27,9	37,1	24,6	24,8	23,8

Tabla 6

Ejemplo	1g	1h	1i	2a	2c	3b
DMV (μm) inicial	21,1	28,2	19,7	63,3	25,8	15,0
DMV después de 1 semana de almacenamiento a 50°C (μm)	21,7	29,3	20,8	63,5	26,3	16,9

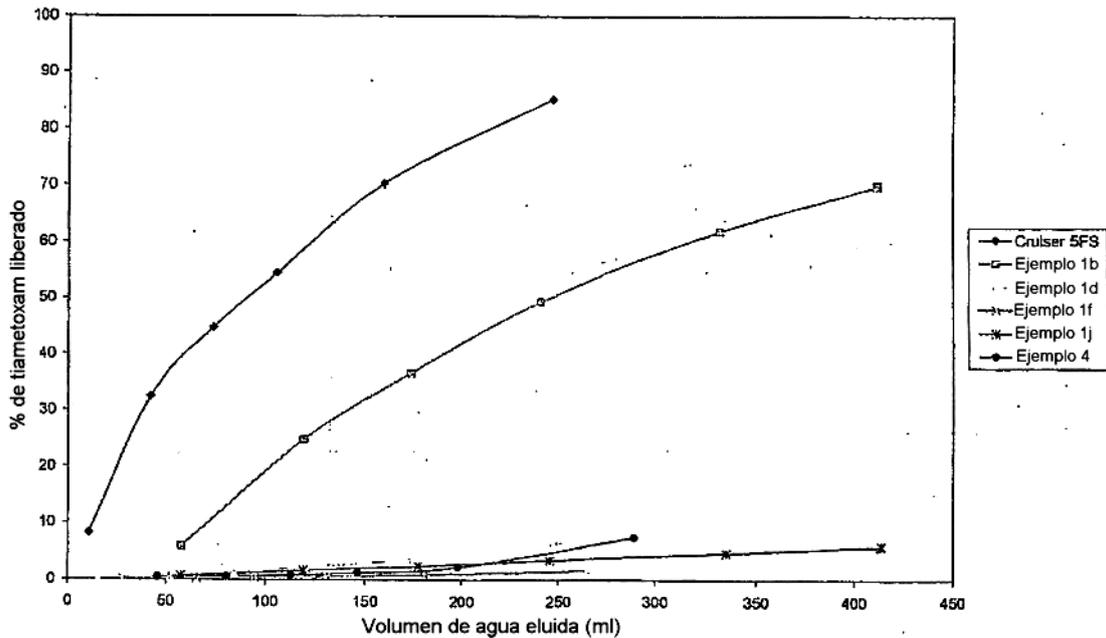
Ejemplo 6

5 Este ejemplo demuestra que los tratamientos de suelos que comprenden suspensiones encapsuladas de tiametoxam en una cera muestra un control grande de liberación de tiametoxam comparado con el tiametoxam no encapsulado en la forma Cruiser™ 5FS (un concentrado de la suspensión que contiene 500 g/l de tiametoxam).

10 Las suspensiones de tiametoxam en cera se mezclaron con un polímero de recubrimiento Spectrum™ 300C y se aplicaron a semillas de maíz en una desinfectadora de semillas para dar una carga de 1,25 mg de tiametoxam y 0,625 mg de Spectrum 300C por semilla.

15 Se colocaron diez semillas tratadas sobre 80 g aproximadamente de suelo en un embudo Buchner (tamaño de poro 2, 11 cm de diámetro) y se recubrieron con un suelo adicional de 35 g y un papel de filtro. Se pulverizaron cantidades fijas de agua sobre el papel de filtro, y el eluyente se recolectó, se pesó y se analizó para el contenido de tiametoxam. Los datos de velocidad de liberación obtenidos se muestran en la Figura 1.

Figura 1



REIVINDICACIONES

1. Un producto que comprende microcápsulas, comprendiendo ellas mismas
 - (a) una envoltura polimérica; y
 - (b) un núcleo que comprende un agroquímico que tiene un punto de fusión mayor o igual a 25°C caracterizado porque el agroquímico está disperso como un sólido en un material hidrofóbico que tiene un punto de fusión mayor o igual a 25°C pero que no muestra una temperatura de transición vítrea.
2. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 1, en el que el agroquímico tiene una solubilidad en agua dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C.
3. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 2, en el que el agroquímico es un insecticida neonictinoide.
4. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 3, en el que el agroquímico es acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid o tiametoxam.
5. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 4, en el que el agroquímico es tiametoxam.
6. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las microcápsulas están dispersas en una fase acuosa.
7. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el producto es un producto seco.
8. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 7, en el que el producto seco es granular.
9. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 7 u 8, en el que el producto seco es dispersable en agua.
10. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 6, en el que la fase acuosa comprende un agroquímico.
11. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 10, en el que el agroquímico en la fase acuosa tiene una solubilidad en agua dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C.
12. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 11, en el que el agroquímico en la fase acuosa tiene un insecticida neonictinoide.
13. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 12, en el que el agroquímico en la fase acuosa es acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid o tiametoxam.
14. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 13, en el que el agroquímico en la fase acuosa es tiametoxam.
15. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el núcleo comprende también un líquido inmiscible en agua.
16. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material hidrofóbico es una cera.
17. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el núcleo es totalmente o parcialmente sólido.
18. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el núcleo es parcialmente sólido.
19. Un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recubrimiento polimérico es un polímero que es una poliurea, una poliamida o un poliuretano o es una mezcla de dos o más de estos polímeros.
20. Un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 19, en el que el recubrimiento polimérico es una poliurea.
21. Un procedimiento para preparar un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que comprende las etapas:
 - (i) fundir el material hidrofóbico para formar un líquido hidrofóbico;

- (ii) dispersar el agroquímico en el líquido hidrofóbico;
 - (iii) emulsionar el líquido hidrofóbico en una fase acuosa;
 - (iv) opcionalmente enfriar la emulsión resultante;
 - 5 (v) promover una reacción de polimerización interfacial en la interfase entre el líquido hidrofóbico y la fase acuosa para producir una suspensión para cápsula; y
 - (vi) opcionalmente dejar o provocar que la suspensión para cápsula se enfríe.
22. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 21, que comprende la etapa de enfriamiento rápido de una emulsión por debajo del punto de fusión del material hidrofóbico.
- 10 23. procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 21 ó 22, en el que se introduce un isocianato a través de la fase acuosa.
24. Uso de un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para combatir o controlar una plaga agrícola que comprende aplicar a la plaga o al sitio de la plaga, una cantidad eficaz como pesticida del producto.
- 15 25. Uso de un producto como se ha reivindicado en la reivindicación 19, en el que la plaga es una termita.
26. Uso de un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para controlar la velocidad de liberación de un agroquímico.
27. Uso de un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para reducir la cantidad de agroquímico que es lixiviado a través del suelo.
- 20 28. Uso de un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en tratamiento de semillas.
29. Uso de un producto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para proporcionar la protección de materiales.