

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 955**

51 Int. Cl.:  
**A01N 25/28** (2006.01)  
**A01N 47/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06805714 .0**  
96 Fecha de presentación: **14.09.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1926377**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **Formulaciones basadas en el carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo**

30 Prioridad:  
**19.09.2005 IT MI20051724**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2012**

73 Titular/es:  
**SIPCAM S.P.A.**  
**VIA CARROCCIO, 8**  
**MILANO, IT**

72 Inventor/es:  
**BERNARDINI Marco;**  
**BORGO, Francesca;**  
**RUSSO, Edoardo;**  
**CAPUZZI, Luigi y**  
**ALBER, Robert**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 380 955 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**

Formulaciones basadas en el carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo.

5 La presente invención se refiere a formulaciones acuosas estables de carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC) y a un proceso para su fabricación.

De modo más específico, la presente invención se refiere a suspensiones acuosas de microcápsulas que contienen el IPBC y tienen la siguiente combinación de propiedades:

10 - elevada estabilidad química a la radiación UV y al almacenaje durante largo períodos de tiempo, incluso de un año;  
 - elevada estabilidad física, en particular con referencia a la ausencia de sedimentación irreversible;  
 - mantenimiento sustancial del color de la formulación, incluso después de largos períodos de almacenaje;  
 - liberación del ingrediente activo (biocida) a través de la microcápsula de modo que el agente microencapsulado  
 15 desarrolle su actividad biocida;  
 - regulación de la liberación en función de la aplicación;  
 - gran eficacia de la actividad biocida a lo largo del tiempo;  
 - baja toxicidad y compatibilidad medioambiental mejorada.

20 El compuesto carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC) es un sólido cristalino muy utilizado como biocida de amplio espectro de acción. El IPBC se emplea en particular para prevenir los ataques fúngicos sobre varios tipos de sustratos, composiciones intermedias y productos finales, por ejemplo pinturas y otros productos de recubrimiento, tensioactivos, proteínas, composiciones basadas en almidón, productos para usos cosméticos, tintas, emulsiones, resinas, emplastos (escayola), superficies de cemento, madera, cuero, plásticos, textiles, lubricantes y fluidos  
 25 auxiliares empleados en los sectores industriales.

El uso de dicho biocida ya es conocido ampliamente por prevenir la degradación debida a la acción de los microorganismos, también de productos en forma de dispersiones poliméricas, productos basados en agua, látices que contienen alcohol polivinílico, poliacrilatos o polímeros vinílicos, soluciones espesantes que contienen derivados de celulosa, suspensiones basadas en el caolín. Dicha degradación de hecho puede influir negativamente en la calidad y prestaciones de estos productos ya que el ataque de los microorganismos produce entre otros efectos variaciones en el pH y en las propiedades reológicas de las composiciones, la decoloración, la formación de gases y de malos olores.

35 Incluso el mismo IPBC está sometido a la degradación por varios motivos, por ejemplo la variación del pH, las temperaturas elevadas, pero sobre todo la incidencia de la radiación UV que provoca reacciones de fotooxidación. La degradación se pone de manifiesto en la práctica por la formación de yodo elemental y otros radicales libres que, aparte de disminuir la eficacia de la actividad biocida del mismo, confieren a las composiciones basadas en el IPBC y por consiguiente al sustrato, sobre el que se han aplicado dichas composiciones, una coloración que va del  
 40 amarillo al marrón. El amarilleo es un inconveniente en especial en sustratos, en los que se desea el color blanco. La degradación del IPBC se observa en las formulaciones acuosas y también en las formulaciones del IPBC que llevan disolventes, por ejemplo N-metilpirrolidona, Texanol<sup>®</sup> (isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol), sulfóxido de dimetilo (DMSO) o dipropilenglicol. En el caso de las primeras, en las que el ingrediente activo está dispersado por acción de otros componentes de la formulación, existe además el inconveniente de que la fuerte tendencia del IPBC a cristalizar en agua provoque la sedimentación y la aglomeración a lo largo del tiempo. Por consiguiente, estos  
 45 fenómenos hacen que las composiciones que contienen el IPBC sean inestables.

En la técnica anterior se conocen ya numerosas formulaciones líquidas de biocidas que contienen el IPBC, que llevan como aditivos otros compuestos apropiados que mejora la estabilidad química del IPBC. Por ejemplo, en la  
 50 patente US-4,552,885 se describe el uso de la 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina y de un absorbente UV para estabilizar formulaciones líquidas de fungicidas orgánicos, por ejemplo de IPBC, contra la degradación causada por la luz.

En la patente US-4,276,211 se describe un estabilizador orgánico epoxidado, que se añade a las composiciones líquidas que contienen carbamatos de yodo-alquínilo, por ejemplo el IPBC, para reducir el fenómeno del amarilleo.

55 En la patente US-6,353,021 se describen composiciones biocidas líquidas que contienen carbamatos de halopropinilbutilo, por ejemplo el IPBC, estabilizadas contra la degradación y el amarilleo empleando una mezcla sinérgica de un absorbente UV y un componente orgánico epoxidado.

60 En la patente US-6,616,740 se describen composiciones líquidas del IPBC en disolventes, por ejemplo Texanol<sup>®</sup>, a las que se añade el polietilenglicol, o el polipropilenglicol o el gliceriléster del polipropilenglicol, que poseen estabilidad de color, incluso a temperaturas elevadas y con exposición a la luz.

65 En la patente US-6,506,794 se describen formulaciones acuosas de IPBC estabilizadas con alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado y con un agente humectante.

En la patente US-5,827,522 se describen formulaciones basadas en el IPBC y aceite de ricino alcoxilado o hidrogenado, o un aceite de resina (colofonia) alcoxilado, capaz de formar microemulsiones estables durante algunos meses después de que se haya diluido en agua. Estas formulaciones líquidas del biocida IPBC tienen los inconvenientes siguientes: cuando el disolvente de las formulaciones biocidas es inmiscible con agua, las formulaciones del IPBC son incompatible, es decir, inmiscibles con las composiciones acuosas, lo cual provoca que las composiciones finales no sean homogéneas. Si, al contrario, el disolvente es miscible con agua, aparte de disolverse en aguas residuales y penetrar en el suelo (terreno), no es capaz de solubilizar el IPBC, que cristaliza de inmediato, lo cual conlleva una merma en su eficacia.

Las formulaciones acuosas biocidas del IPBC en forma de dispersiones de IPBC tienen inconvenientes. Cuando se almacenan durante períodos prolongados de tiempo pueden perder su eficacia biocida, debido a la tendencia de los cristales del IPBC de ir creciendo con el tiempo.

Se conocen también composiciones, en las que el biocida está encapsulado con el fin de mejorar la compatibilidad medioambiental con respecto a las formulaciones biocidas acuosas o en el disolvente antes mencionado.

Por ejemplo, en la patente US-6,365,066 se describen composiciones que tienen un efecto antisuciedad formado por agente filmógenos y biocidas, por ejemplo los que pertenecen al grupo de los derivados de yodo, en ellas el biocida está recubierto con un material polimérico y se presenta en forma de cápsula. Sin embargo, no se describen las microcápsulas del IPBC y no se indica la estabilidad química y física del IPBC en las microcápsulas, en particular la liberación. Tampoco se da indicación alguna sobre el hecho de que el IPBC pueda liberarse, con preferencia de un modo controlado.

En la solicitud de patente US 2004/0234603 se describen emplastos de varios biocidas de pH muy básico, que contienen microcápsulas y tienen una gran estabilidad en medio básico. Hay pruebas de la degradación del biocida cuando el emplasto se somete a tratamiento térmico, por ejemplo a 54°C. Se describe que el IPBC en microcápsulas de formaldehído-melamina, pero no se dan ejemplos del hecho que el IPBC se libera realmente de las microcápsulas, ni tampoco indicación alguna sobre su liberación controlada. La actividad biocida, en particular fungicida, de las microcápsulas, que implícitamente demostraría la liberación del principio activo, se describe solamente para otro biocida, la piritiona-cinc. Se tiene que notar que una característica esencial de los biocidas microencapsulados es permitir la liberación del biocida encapsulado a lo largo del tiempo. Esta característica no se puede predecir a priori. Otro inconveniente del biocida microencapsulado ejemplificado en la anterior solicitud de patente es que la resina empleada para microencapsular al IPBC es formaldehído-melamina, cuyos problemas medioambientales ya son conocidos, debido a la presencia de trazas de formaldehído. De lo descrito en la solicitud anterior no se puede decidir si las microcápsulas que contienen el IPBC son eficaces o no en la actividad biocida: efectivamente, es esencial que los productos biocidas contenidos en la cápsula se liberen con el tiempo. Esta patente no contiene ninguna indicación sobre la liberación, ni tampoco sobre la posibilidad de controlar la liberación a lo largo del tiempo.

En el resumen de la publicación Thai "Preparation of microencapsulated fungicide used in paint", 1998, se describe el IPBC en microcápsulas de urea-formaldehído. Sin embargo, estas microcápsulas se fabrican en un proceso que tiene una eficacia de encapsulado del 63,46%. Esto hace que los biocidas microencapsulados obtenidos de este modo no sean aceptables, ya que el IPBC es un producto muy caro. Además, tampoco se menciona la combinación de las propiedades anteriores.

En JP 2006 001188 se describen compuestos antisépticos fungistáticos, por ejemplo compuestos orgánicos de yodo, microencapsulados en un éster alifático.

En JP 2002 114947 se describe una composición de pintura (recubrimiento) que contiene un inhibidor del crecimiento de los microorganismos, por ejemplo el IPBC, en forma de dispersión acuosa microencapsulada. Como ejemplo se describe una composición de recubrimiento a la que se añade una suspensión acuosa microencapsulada, que contiene la mezcla de IPBC con un inhibidor de tipo isotiazolina.

Continúa habiendo demanda de composiciones de IPBC que tengan la siguiente combinación de propiedades:

- elevada estabilidad química a la radiación UV y al almacenaje durante largo períodos de tiempo, incluso de un año;
- elevada estabilidad física, en particular con referencia a la ausencia de sedimentación irreversible;
- mantenimiento sustancial del color de la formulación y ausencia de fenómenos de amarilleo, incluso después de largos períodos de almacenaje;
- liberación del ingrediente activo (biocida) a través de la microcápsula de modo que el agente microencapsulado desarrolle su actividad biocida;
- regulación de la liberación en función de la aplicación;
- gran eficacia de la actividad biocida a lo largo del tiempo;
- baja toxicidad y compatibilidad medioambiental mejorada;
- formulación acuosa que puede utilizarse también en entornos acuosos;

- que pueda obtenerse por un proceso de encapsulado simple y de gran eficacia, con preferencia de una eficacia superior al 90 %, con mayor preferencia superior al 94 %.

5 La empresa solicitante ha encontrado de modo sorprendente e inesperado una formulación específica que contiene el IPBC y tiene la combinación de propiedades anteriores.

Un objeto de la presente invención son las formulaciones en suspensión acuosa de microcápsulas basadas en el carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo (IPBC), que contiene los siguientes componentes (partes en peso):

- 10 (1) 10-60 partes de microcápsulas poliméricas que contienen el IPBC y un agente sinérgico, formado por uno o más alquilbencenos, lineales o ramificados, que tienen un número de átomos de carbono de 9 a 20, con preferencia de 10 a 16;
- (2) 1-5 partes de uno o más dispersantes;
- 15 (3) 1-20 partes de uno o más excipientes elegidos entre espesantes, antiespumantes, anticongelantes, agentes antifúngicos (antimoho);
- (4) agua para completar hasta 100.

La proporción ponderal de IPBC/alquilbencenos se sitúa entre 1:0,5 y 1:2, con preferencia entre 1:1 y 1:1,5

20 Las microcápsulas de la presente invención están normalmente dispersadas en agua y tienen tamaños de 1-30 micras, con preferencia de 2 a 20 micras. Las microcápsulas constan de un recipiente del ingrediente activo biocida mezclado con un reactivo adicional apropiado de formulación (agente sinérgico), como el descrito antes, y una pared exterior. La pared está formada por una membrana polimérica insoluble en agua, obtenida por polimerización interfacial "in situ". Los polímeros se obtienen por policondensación, con preferencia sin emplear formaldehído como

25 comonomero. Cabe mencionar por ejemplo las poliamidas, poliésteres, alcoholes polivinílicos, poliuretanos, poliureas, ácido poliláctico, con mayor preferencia las poliureas.

El IPBC del componente (1) está disponible en general en forma de sólido cristalino blanco y tiene en general una

30 pureza del 98%.

El agente sinérgico del componente (1) tiene un punto de ebullición situada en general en el intervalo de 165°C-310°C. Con preferencia tiene un intervalo de destilación comprendido entre 160° y 180°C o entre 220° y 290°C. Se suministra normalmente como Solvesso<sup>®</sup> 150, Solvesso<sup>®</sup> 200, Solvesso<sup>®</sup> 150 NO, Solvesso<sup>®</sup> 200 NO, con

35 preferencia en las calidades libres de restos naftaleno, por ejemplo el Solvesso<sup>®</sup> 150 NO, Solvesso<sup>®</sup> 200 NO. Es preferido un agente sinérgico formado por una mezcla de alquil-bencenos que tienen un intervalo de destilación comprendido entre 182° y 202°C o entre 226° y 284°C.

Como alternativa es posible emplear como agente sinérgico los compuestos bifenilo, por ejemplo una mezcla de isómeros del diisopropilbifenilo (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>).

40

El dispersante (componente (2)) se elige normalmente entre los lignosulfonatos sódicos, por ejemplo Reax<sup>®</sup> 100M, y lignosulfonatos cálcicos, por ejemplo el Borrement<sup>®</sup> CA, los polímeros de bloques de EO-PO (polímeros de bloques que contienen óxido de etileno y óxido de propileno), por ejemplo el Pluronic<sup>®</sup> 10400, los policarboxilatos sódicos, por ejemplo el Geropon<sup>®</sup> TA 72, la polialqueniropirrolidona, por ejemplo el Agrimer<sup>®</sup> AL 10; se emplean con

45 preferencia dispersantes sólidos blancos en las aplicaciones, cuando sea necesario.

Entre los excipientes (componente (3)), cabe mencionar como espesantes el caucho (goma) xantano, por ejemplo el Rhodopol<sup>®</sup>; cabe mencionar como antiespumantes los compuestos de silicona; como anticongelantes las sales inorgánicas, por ejemplo el nitrato cálcico, el carbonato sódico; como conservantes cabe mencionar las triazinas y benzoisotiazolinonas sustituidas.

50

Tal como se ha dicho antes, la formulación de la presente invención está formada por una suspensión de microcápsulas dispersadas en fase acuosa y tiene un aspecto lechoso.

55 Las formulaciones de la presente invención poseen la combinación de las propiedades anteriores. En particular, las formulaciones son especialmente ventajosas para aplicaciones en entornos acuosos, ya que no provocan el crecimiento cristalino del ingrediente activo. Son estables física y químicamente frente a la radiación UV y a las temperaturas elevadas, sin presentar amarilleo ni fenómenos de crecimiento cristalino durante más de un año, cuando se almacenan a temperatura ambiente.

60

El solicitante ha encontrado además de modo inesperado y sorprendente que el uso del agente sinérgico especial de la invención en las microcápsulas de IPBC permite la salida del biocida a través de las paredes poliméricas sin roturas y obtener una liberación controlada del IPBC. La liberación no es función de la temperatura ni del pH.

Sin asumir ninguna teoría, el solicitante considera que la liberación controlada del IPBC tiene lugar gracias al hecho de que el agente adicional especial empleado para la formulación de la presente invención inhibe sustancialmente la formación y el crecimiento incontrolado de los cristales del IPBC dentro de la microcápsula, con lo cual se evita la rotura de las paredes poliméricas de la microcápsula.

Se ha encontrado además que el agente sinérgico es esencial para obtener las microcápsulas cuando se emplea una poliurea como polímero de la pared de las microcápsulas (véanse los ejemplos comparativos).

Por las razones anteriores, el agente adicional empleado en la formulación de la presente invención puede definirse como un agente sinérgico del IPBC. La liberación controlada del IPBC es ventajosa porque permite mantener una eficacia biocida elevada a lo largo del tiempo.

La formulación acuosa de la presente invención puede utilizarse tal cual o bien diluirse antes del uso. Es posible además separar las microcápsulas de las formulaciones acuosas y emplearlas como aditivos sólidos. Pueden utilizarse técnicas de separación ya conocidas, por ejemplo la centrifugación, sedimentación, filtración, secado por atomización.

Las formulaciones que contienen las microcápsulas de la presente invención pueden obtenerse, por ejemplo, con arreglo al proceso siguiente:

a) preparación de una mezcla homogénea de IPBC y uno o más alquilbencenos, a una temperatura comprendida en general entre 15°C y 70°C, con preferencia entre 40°C y 60°C; la proporción ponderal de IPBC/alquilbencenos se sitúa entre 1:0,5 y 1:2, con preferencia entre 1:1 y 1:1,5;

b) adición a la mezcla obtenida en a) de uno o más monómeros insolubles en agua, productos previos de síntesis del polímero que forma las paredes de la microcápsula, en cantidades comprendidas entre el 5 y el 20% en peso, con preferencia entre el 6 y el 12% en peso, porcentajes referidos al peso de la mezcla obtenida en a);

c) adición de la fase orgánica obtenida en b) a una fase acuosa que contiene por lo menos un dispersante, en una proporción ponderal de fase acuosa/fase orgánica comprendida entre 0,4:1 y 1:1, con preferencia entre 0,6:1 y 0,9:1, de este modo se obtiene una emulsión de aceite/agua;

d) adición opcional a la emulsión obtenida en c) de los monómeros solubles en agua, compuestos previos de síntesis de los polímeros que forman las paredes de la microcápsula, en una proporción molar de 0,9-1, con preferencia de 0,92-0,99, referida a los monómeros empleados en b);

e) calentamiento a una temperatura comprendida entre 50°C y 80°C, con preferencia entre 55°C y 70°C, para permitir la formación de la membrana polimérica que forma las paredes de la microcápsula. En el paso d) y e) tiene lugar una polimerización "in situ".

En el paso a), mezclas homogéneas significa que no hay separaciones sustanciales de fases. La homogeneización se lleva a cabo con preferencia por agitación.

Con preferencia se lleva a cabo el paso b) con agitación, manteniendo sustancialmente la misma temperatura del paso a). Los ejemplos de monómeros insolubles en agua son el poli(isocianato de metileno-fenilo) (MDI) o las mezclas de MDI con diisocianato de tolueno (TDI), cuando el polímero del biocida microencapsulado es la poliurea o el poliuretano. El isocianato monómero es con preferencia el Voronate<sup>®</sup> M220 (poli(isocianato de metileno-fenilo)).

Se realiza el paso c) con preferencia con agitación vigorosa, con mayor preferencia empleando un agitador de alta "relación de cizallamiento", que tiene una velocidad superior a 5.000 rpm, por ejemplo un agitador de tipo Turrax, durante por lo menos 3 minutos.

Se realiza el paso d) con preferencia con agitación, con mayor preferencia empleando un agitador de baja "relación de cizallamiento", por ejemplo un agitador de tipo paleta, que gira con una velocidad inferior a 1.000 rpm.

Como monómeros solubles en agua que pueden utilizarse en el paso d) cabe mencionar la hexametilendiamina, opcionalmente en solución acuosa, en el caso de que las microcápsulas sean de poliurea.

El paso d) se realiza con preferencia solamente cuando se emplea el MDI para preparar la membrana de poliurea. Si se emplea el MDI mezclado con el TDI, entonces con preferencia se omite el paso d).

La velocidad de liberación del biocida puede regularse efectuando o no el paso d) (ver los ejemplos).

Las formulaciones de la invención pueden contener microcápsulas de poliurea obtenidas realizando el paso d) y microcápsulas obtenidas sin realizar el paso d).

El paso e) dura en general unas 3 horas, o más.

Los excipientes (componente 3)) pueden añadirse antes o después del paso e).

Otro objeto de la presente invención es un proceso de preparación de las formulaciones que contienen las microcápsulas de la presente invención, tal como se ha descrito antes.

5 En particular, cuando el polímero que forma la membrana es una poliurea, entonces el proceso consta con preferencia de los pasos siguientes:

10 a) preparación de una mezcla homogénea de IPBC y uno o más alquilbencenos tal como se descrito previamente, con agitación, a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C, con preferencia entre 40°C y 60°C; la proporción ponderal de IPBC/alquilbencenos se sitúa entre 1:0,5 y 1:2, con preferencia entre 1:1 y 1:1,5, manteniendo la agitación hasta que la homogeneización sea completa;

15 b) adición a la mezcla obtenida en a) de un monómero insoluble en agua, compuesto previo de síntesis del polímero de poliurea, con preferencia el poli(isocianato de metilenofoenilo) (MDI) o mezclas de MDI con diisocianato de tolueno (TDI), en cantidades comprendidas entre el 6 y el 12% en peso, porcentajes referidos al peso total de la mezcla obtenida en a), con agitación, manteniendo sustancialmente la misma temperatura del paso a);

20 c) adición a la fase acuosa formada por lo menos por un dispersante de la fase orgánica obtenida en b), en una proporción ponderal de fase acuosa/fase orgánica entre 0,6:1 y 0,9:1, con agitación vigorosa, con preferencia empleando un agitador de alta "relación de cizallamiento", que tiene una velocidad superior a 5.000 rpm, con mayor preferencia un agitador de tipo Turrax, durante por lo menos 3 minutos, con lo cual se obtiene una emulsión de aceite/agua;

25 d) adición opcional a la emulsión obtenida en c) de un monómero soluble en agua, compuesto previo de síntesis de la poliurea, con preferencia la hexametilendiamina, opcionalmente en solución acuosa, en una proporción molar de 0,9-1, con preferencia de 0,92-0,99 con respecto al isocianato empleado en b), con agitación, con preferencia empleando un agitador de baja "relación de cizallamiento", por ejemplo un agitador de tipo paleta, que gira con una velocidad inferior a 1.000 rpm.

e) completar la reacción de polimerización manteniendo la temperatura en el intervalo de 50°C-80°C, con preferencia de 55°C-60°C, por lo menos durante tres horas.

30 La polimerización "in situ" puede realizarse a presión atmosférica. La polimerización "in situ" tiene la ventaja que permite obtener microcápsulas de porosidad variable, en función de la duración del paso e). Se obtiene además un grosor variable en función de los monómeros empleados y del tamaño de partícula de la emulsión de partida.

35 Cuanto más delgadas y más porosas sean las paredes, tanto más rápida será obviamente la liberación del ingrediente activo al sustrato. Las paredes gruesas retienen al ingrediente activo dentro de la cápsula durante más tiempo y por tanto la liberación es lenta.

Tal como se ha dicho antes, la manera de obtener una liberación más rápida o más lenta a lo largo del tiempo consiste en utilizar diferentes monómeros de partida (ver los ejemplos y los pasos d) y e)).

40 El proceso de la presente invención tiene la ventaja de obtener una elevada eficacia de encapsulado del ingrediente activo IPBC, por lo general superior al 94%, con preferencia del 99%, con mayor preferencia del 100%. Se define como la cantidad de IPBC encapsulado con respecto al IPBC inicial. El solicitante ha encontrado ciertamente de modo sorprendente e inesperado que empleando un agente adicional especial de formulación de la presente invención es posible conseguir la eficacia elevada de encapsulado recién mencionado. Las pruebas realizadas por el solicitante han demostrado que empleando un agente adicional de formulación diferente del de la presente invención y capaz de disolver el IPBC, por ejemplo el OBE<sup>®</sup> (una mezcla de 55-65% en peso de glutarato de dimetilo, 15-25% de succinato de dimetilo, 10-25% de adipato de dimetilo), la eficacia de encapsulado es muy baja o despreciable. Lo mismo ocurre cuando se emplea el IPBC sin ningún agente adicional de formulación (véanse los ejemplos comparativos).

50 Tal como se ha dicho antes, las formulaciones objeto de la presente invención tienen varias ventajas en lo que respecta a la seguridad del usuario. No son inflamables, son menos irritantes y tóxicas, en especial por inhalación, que las composiciones de la técnica anterior. Esto es importante en especial para el uso de las formulaciones sobre madera, pinturas, emplastos, productos cosméticos, lubricantes y fluidos industriales.

55 Las formulaciones de la invención tienen varias ventajas desde el punto de vista medioambiental, por ejemplo un bajo contenido de VOC (componentes orgánicos volátiles). Además, las microcápsulas no provocan ninguna percolación sustancial.

60 Otras ventajas son la estabilidad de la formulación y la liberación controlada. Esto reduce el número de aplicaciones sobre el sustrato y, por tanto, el coste.

Tal como se ha dicho antes, las formulaciones biocidas de la presente invención pueden utilizarse tal cual o bien en forma de formulaciones con disolvente o con agua, con preferencia en forma de composiciones acuosas.

65

5 Las formulaciones y microcápsulas de la presente invención pueden emplearse como biocidas para sustratos, para pinturas, para productos de recubrimiento, para tensioactivos, para proteínas, para composiciones basadas en almidón, para productos destinados al uso cosmético, para tintas, para emulsiones, para resinas, para emplastos, para superficies de cemento, para madera, para cuero, para plásticos, para materiales textiles, para lubricantes, para fluidos de mecanizado de metales, para dispersiones poliméricas, para productos de base acuosa, para látices que contengan alcohol polivinílico, para poliacrilatos o polímeros vinílicos, para soluciones espesantes que contengan derivados de celulosa, para suspensiones basadas en caolín, etc. y en general cuando haya un problema de degradación provocada por los microorganismos.

10 Es posible además disminuir la velocidad de liberación lenta del IPBC empleando un compuesto especial dentro de las microcápsulas de IPBC junto con los demás componentes.

15 El solicitante ha encontrado ciertamente de forma inesperada y sorprendente que el uso del agente sinérgico descrito anteriormente en presencia de un compuesto especial perteneciente al grupo de las N-alkilpirrolidonas dentro de las microcápsulas de IPBC permite mejorar el control de liberación del IPBC a través de las paredes poliméricas, se obtiene en particular una liberación más lenta del IPBC.

20 El solicitante ha encontrado ciertamente la liberación del IPBC a través de las microcápsulas puede reducirse por lo menos en un 40%, cuando está presente una N-alkilpirrolidona en combinación con el agente sinérgico dentro de las microcápsulas de IPBC.

25 Por lo tanto, otro de la presente invención son las formulaciones en suspensión acuosa de microcápsulas y las microcápsulas definidas previamente, dichas microcápsulas contienen en su interior una N-alkilpirrolidona, cuyo resto alquilo es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, lineal o ramificado, con preferencia C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, además del IPBC y el agente sinérgico.

La N-alkilpirrolidona se emplea en cantidades tales que se cumpla la condición siguiente:

30 la proporción en peso entre el IPBC y la mezcla de la N-alkilpirrolidona con el agente sinérgico se sitúa entre 1:1 y 1:2 con la condición de que el agente sinérgico esté presente por lo menos en un 50% en peso con respecto al peso total de la mezcla de N-alkilpirrolidona y agente sinérgico.

35 Las microcápsulas que contienen la N-alkilpirrolidona pueden obtenerse por el método que se ha descrito previamente para preparar la mezcla homogénea del IPBC y uno o más alquilbencenos del modo descrito en el paso a), pero en presencia de una N-alkilpirrolidona.

En función de la cantidad de la N-alkilpirrolidona, es posible además reducir el olor típico de los compuestos alquilbenceno, por ejemplo el Solvesso, al tiempo que se controla la liberación del IPBC.

40 A continuación se presentan algunos ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de la presente invención.

## EJEMPLOS

### Caracterización

45 • Contenido de principio activo (biocida)

50 Se determina por cromatografía de gases empleando un detector de tipo FID (Flame Ionization Detector) y una solución del ftalato de dipropilo al 0,4% en acetona como patrón interno y la acetona como disolvente capaz de disolver las cápsulas y el IPBC.

• Granulometría de las microcápsulas

55 La distribución de los tamaños de las microcápsulas se determina por rayos infrarrojos en un aparato Malvern Mastersizer.

• Viscosidad de la suspensión de microcápsulas

60 Se mide en un viscosímetro Brookfield modelo LVT.

• Estabilidad de la solución

65 Se evalúa la estabilidad de la solución por medidas de la capacidad de suspensión determinada por el método oficial Cipac MT 161: cuanto mayor es la capacidad de suspensión, tanto mayor es la estabilidad de la composición.

• Ensayo acelerado de la estabilidad de la suspensión

Se aplica este ensayo para evaluar el comportamiento de las suspensiones a temperatura ambiente durante períodos de tiempo superiores a un año, suponiendo que un día a 54°C equivalente por lo menos a un mes a temperatura ambiente.

5 Según el ensayo de la norma CIPAC MT 46, después de un período de residencia de la formulación a 54°C durante 14 días (ensayo de envejecimiento) se evalúan de nuevo las características de la formulación: concentración, color, eficacia de encapsulado.

10 • Estabilidad de color

La evaluación de los cambios del color de la suspensión se lleva a cabo virtualmente antes y después del ensayo de envejecimiento.

15 • Eficacia de encapsulado y liberación del IPBC

La eficacia de encapsulado y la liberación del IPBC se evalúan manteniendo la formulación en contacto con hexano, un disolvente capaz de solubilizar el IPBC libre (no encapsulado) en la suspensión, pero incapaz de disolver el polímero poliurea de las microcápsulas. El porcentaje de la cantidad del IPBC extraído se determina por cromatografía de gases en correspondencia a intervalos temporales exactos de: 1', 5', 15', 30', 60'.

La cantidad de IPBC después de 1 minuto permite evaluar la eficacia mínima de encapsulado. A partir de la tendencia observada en los datos sucesivos a 1 minuto es posible evaluar la velocidad de liberación del IPBC de las cápsulas.

25 Se recogen los valores correspondientes a 1' y a 60'.

• Ensayo de evaluación de liberación del IPBC en agua

30 Con el fin de simular el comportamiento del producto en condiciones reales, se lleva a cabo un ensayo de evaluación de la liberación del IPBC en agua del modo aquí descrito.

Se dispersan 0,4 g del producto formulado, equivalentes al 20% de IPBC, en 1 litro de agua destilada y se mantienen en agitación magnética (300 rpm) durante el tiempo necesario para la realización del ensayo.

35 Se recogen muestras de 10 ml en tiempos predeterminados (15 min, 30 min, 60 min, 2 horas, 4 horas y 7 horas) y se filtran a través de un filtro de 45 micras.

40 Se analizan las muestras resultantes por HPLC, determinándose el contenido de IPBC, correspondiente a la fracción liberada a través de las cápsulas.

#### Ejemplo 1

45 En un reactor equipado con agitador se introducen 250 g de Solvesso® 200 (mezcla de (alquil C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>)bencenos que tienen un intervalo de destilación comprendido entre 226° y 284°C) y se les añaden 204 g de IPBC de una pureza del 98%; se calienta la mezcla a 50°C, manteniendo la agitación hasta la homogeneización completa. Seguidamente, siempre con agitación, se añaden 31,8 g de Voronate® M 220 (isocianato MDI).

50 Mientras se dispersan 5 g de dispersante Agrimer® AL 10 en 336 g de agua y se le añade la mezcla orgánica preparada previamente, agitando en una máquina Turrax con la velocidad máxima, igual a 10.000 rpm, durante unos 3 minutos, formándose una emulsión de aceite/agua.

55 Seguidamente, siempre con agitación de un agitador de paletas a 800 rpm, se añaden 30,6 g de una solución acuosa que contiene un 40% en peso de hexametilendiamina.

Se trasvasa la mezcla resultante a un reactor mantenido a 50°C. A los pocos minutos se completa la formulación con la adición de 41 g de agente espesante (Rhodopol® 23, pregelificado al 2,7% en peso en agua y que contiene 1 g de Proxel® GXL como agente antimoho), 2 g de agente antiespumante Defomex® 1510 y se deja madurar a 60°C durante cuatro horas. Al cabo de las 4 horas se añaden 80 g de nitrato cálcico y, después de enfriar a temperatura ambiente, se añaden 20 g de Geropon® TA 72 (policarboxilato sódico).

Se obtiene una suspensión de microcápsulas que se somete a la caracterización descrita previamente, que arroja los siguientes resultados:



## ES 2 380 955 T3

	contenido de IPBC en la formulación: 20,1 %		
	granulometría: 50%	< 5 micras	
		90%	< 20 micras
	viscosidad:	1.700 cPs	
5	estabilidad a la dilución:	capacidad de suspensión 80%	

Se efectúa además un ensayo acelerado de estabilidad de la suspensión de microcápsulas del modo descrito en la caracterización, obteniéndose un contenido de IPBC en la formulación del 19,4% y no observándose ningún fenómeno de amarilleo.

10 La variación mínima del contenido de IPBC en combinación con el mantenimiento de los valores de las demás características, incluido el color, indica que la suspensión de microcápsulas objeto de la presente invención mantiene sustancialmente inalteradas sus características iniciales, por lo tanto es estable a lo largo del tiempo.

15 Los ensayos mencionados previamente son indicativos de que la suspensión de microcápsulas así preparada puede conservarse en las condiciones ambientales durante largo períodos de tiempo, ya que no se observa sedimentos, espesamientos de masa, incluso en condiciones tropicales (T = 54°C).

20 Se observa además que, incluso después de una exposición a la luz durante 30 días, las microcápsulas son blancas y no aparecen fenómenos de amarilleo.

El ensayo de liberación efectuado con la suspensión antes del envejecimiento arroja los siguientes valores:

25 liberación a 1': 1,1%  
liberación a los 60': 10,8%  
eficacia de encapsulado: >94%

Estos datos confirman que la pared de la microcápsula permite la salida del IPBC a lo largo del tiempo.

30 Después del envejecimiento de la suspensión se repite el ensayo de liberación, que arroja valores sustancialmente invariables:

35 liberación a 1': 1,1%  
liberación a los 60': 9,6%

Con el fin de evaluar la liberación del IPBC de las microcápsulas en medio acuoso y por tanto de simular el comportamiento del producto en condiciones reales, se realiza un ensayo de liberación del IPBC en agua que arroja los siguientes resultados:

40	15 min	50%
	30 min	53%
	60 min	62%
	2 h	70%
	4 h	80%
45	8 h	95%

### Ejemplo 2 (comparativo)

50 Se repite el mismo procedimiento del ejemplo 1 excepto que el IPBC se disuelve por completo en OBE<sup>®</sup> en lugar de Solvesso<sup>®</sup> 200.

En el momento de añadir la hexametilenodiamina se advierte un espesamiento significativo de la masa sin formación de cápsula.

55 Esto indica que dicho disolvente no es compatible con la formulación que se pretende encapsular.

Incluso trabajando por un método alternativo, es decir, empleando el MDI mezclado con el TDI sin hexametilenodiamina, no se obtienen microcápsulas.

### 60 Ejemplo 3 (comparativo)

Se repite el mismo procedimiento del ejemplo 1 excepto que no se emplea disolvente en el paso a) y se licúa el IPBC a una T = 75°C antes de iniciar el proceso de polimerización.

65 En el momento de añadir la fase acuosa a la fase orgánica formada por el IPBC y el MDI se observa la cristalización

inmediata del principio activo por lo cual resulta imposible seguir trabajando en el encapsulado.

Esta es una evidencia de la necesidad de trabajar en presencia de un agente adicional especial de formulación de la presente invención para obtener el IPBC en microcápsulas de poliurea.

#### Ejemplo 4

Aplicando el mismo procedimiento y equipo que en el ejemplo 1, a 250 g de Solvesso<sup>®</sup> 200 se les añaden 204 g de IPBC que tiene una pureza del 98%; se calienta la mezcla a 50°C, manteniendo la agitación hasta la homogeneización completa.

Entonces se añaden 33,6 g de Voronate<sup>®</sup> M 220 (isocianato MDI) y 16,8 g de diisocianato de tolueno (TDI).

Mientras se dispersan 5 g del dispersante Agrimer<sup>®</sup> AL 10 en 428 g de agua y se le añade la mezcla preparada previamente con agitación, formándose una emulsión de aceite/agua.

Se trasvasa la mezcla así obtenida a un reactor mantenido a 50°C. A los pocos minutos se completa la formulación con la adición de 41 g de agente espesante (Rhodopol<sup>®</sup> 23, pregelificado al 2,7% en peso en agua y que contiene 1 g del agente antimoho Proxel<sup>®</sup> GXL), 2 g de agente antiespumante Defomex<sup>®</sup> 1510 y se deja madurar a 60°C durante cuatro horas.

Al cabo de las 4 horas y después de enfriar a temperatura ambiente se añaden 20 g de Geroxon<sup>®</sup> TA 72 (policarboxilato sódico).

Se forma una suspensión de microcápsulas que se somete a la caracterización descrita previamente, que arroja los siguientes resultados:

contenido de IPBC en la formulación:	20 %
granulometría:	50% < 5 micras
	90% < 20 micras
viscosidad:	1,750 cPs
estabilidad a la dilución:	capacidad de suspensión 80%

Se efectúa además un ensayo acelerado de estabilidad de la suspensión de microcápsulas del modo descrito en la caracterización, obteniéndose un contenido de IPBC en la formulación del 19,5% y no observándose ningún fenómeno de amarilleo.

La variación mínima del contenido de IPBC en combinación con el mantenimiento de los valores de las demás características, incluido el color, indica que la suspensión de microcápsulas objeto de la presente invención mantiene sustancialmente inalteradas sus características iniciales, por lo tanto es estable a lo largo del tiempo.

Los ensayos mencionados previamente son indicativos de que la suspensión de microcápsulas así preparada puede conservarse en las condiciones ambientales durante largo períodos de tiempo, ya que no se observa sedimentos, espesamientos de masa, incluso en condiciones tropicales (T = 54°C).

Se observa además que, incluso después de una exposición a la luz durante 30 días, las microcápsulas son blancas y no aparecen fenómenos de amarilleo.

El ensayo de liberación efectuado con la suspensión antes del envejecimiento arroja los siguientes valores:

liberación a 1': 0,4%  
 liberación a los 60': 7,7%  
 eficacia de encapsulado: >94%

Estos datos confirman que la pared de la microcápsula permite la salida del IPBC a lo largo del tiempo.

Cotejando los valores de liberación de la cápsula del ejemplo 1 con los del ejemplo 4 se observa que cambiando las condiciones de proceso, por ejemplo los monómeros de partida, es posible obtener una liberación más o menos rápida a lo largo del tiempo.

#### Ejemplo 5

En un reactor equipado con agitador se introducen 194 g de Solvesso 200 y 100 g de Agsolex 12 (N-dodecylpirrolidona) y se les añaden 204 g de IPBC que tiene una pureza del 98%; se calienta la mezcla resultante a

50°C y se mantiene en agitación hasta lograr la homogeneización completa. Después se le añaden 34,9 g de Voronate M 220 (isocianato MDI), siempre con agitación.

5 Mientras se dispersan 5 g del dispersante Agrimer AL 10 en 397 g de agua; a continuación se añade la mezcla orgánica preparada previamente, formándose una emulsión de aceite/agua por agitación durante unos 3 minutos en una máquina Turrax a la velocidad máxima (10.000 rpm).

10 Entonces se añaden 33,5 g de una solución acuosa que contiene un 40% en peso de hexametilendiamina agitando con un agitador de paletas que gira a 800 rpm.

15 Se trasvasa la mezcla resultante a un reactor mantenido a 50°C. A los pocos minutos se completa la formulación con la adición de 30 g de agente espesante (Rhodopol 23, pregelificado al 2,7% en peso en agua y que contiene 1 g del agente antimoho Proxel GXL), 2 g de agente antiespumante Defomex 1510 y se deja madurar a 50°C durante cuatro horas.

20 La suspensión de microcápsulas resultante se caracteriza del modo siguiente:

contenido de IPBC en la formulación:		20,1 %
tamaño de partícula:	50%	< 5 micras
	90%	< 20 micras
viscosidad:		1,700 cPs
estabilidad a la dilución:		capacidad de suspensión 80%

25 Ensayo acelerado de estabilidad (14 días a 54°C)

contenido de IPBC 20,0 %  
aspecto: homogéneo, sin amarilleo.

30 La suspensión de microcápsulas objeto de la presente invención, por haber mantenido sustancialmente inalteradas sus propias características iniciales, sin sedimentos y sin espesamientos de masa, incluso en condiciones tropicales (T = 54°C), puede considerarse como perfectamente estable a lo largo del tiempo.

Se observa además que incluso después de la exposición a la luz durante 30 días no surgen fenómenos de amarilleo, manteniéndose el color lechoso de las microcápsulas.

35 El ensayo de liberación realizado antes del envejecimiento en presencia de agua arroja los valores siguientes:

15 min	36%
30 min	36%
60 min	37%
40 2 h	40%
4 h	42%
8 h	48%
eficacia de encapsulado:	>99%

45 Estos datos confirman que la pared de las microcápsulas permite la salida del IPBC a lo largo del tiempo.

Después del envejecimiento de la suspensión se repite el ensayo de liberación, arrojando valores sustancialmente invariables:

50 liberación a los 15 min: 34%  
liberación a los 60 min: 35%

55 El cotejo de los resultados del ejemplo 1 y ejemplo 5 en lo tocante a la liberación del IPBC en agua indican que la presencia de la N-alquilpirrolidona permite seguir reduciendo la liberación del IPBC de las microcápsulas. Esta menor velocidad de liberación es una ventaja para aplicaciones de uso prolongado.

#### Ejemplo 6

60 Se repite el ejemplo 5 pero reemplazando el Solvesso 200 por Amesolv 4201 (mezcla de isómeros de diisopropilbifenilo C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>).

Se calienta la mezcla resultante a 50°C y se mantiene con agitación hasta conseguir la homogeneización completa. Entonces se le añaden 34,9 g de Voronate M 220 (isocianato MDI), siempre con agitación.

65 Mientras se dispersan 5 g del dispersante Agrimer AL 10 en 397 g de agua; a continuación se añade la mezcla

## ES 2 380 955 T3

orgánica preparada previamente, formándose una emulsión de aceite/agua por agitación durante unos 3 minutos en una máquina Turrax a la velocidad máxima (10.000 rpm).

5 Entonces se añaden 33,5 g de una solución acuosa que contiene un 40% en peso de hexametilendiamina agitando con un agitador de paletas que gira a 800 rpm.

10 Se trasvasa la mezcla resultante a un reactor mantenido a 50°C. A los pocos minutos se completa la formulación con la adición de 30 g de agente espesante (Rhodopol 23, pregelificado al 2,7% en peso en agua y que contiene 1 g del agente antimoho Proxel GXL), 2 g de agente antiespumante Defomex 1510 y se deja madurar a 50°C durante cuatro horas.

15 Se caracteriza la suspensión de microcápsulas así obtenida del modo descrito en el ejemplo anterior, obteniéndose resultados similares.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Formulaciones en suspensión acuosa de microcápsulas basadas en el carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC) formadas por (partes en peso):
- (1) 10-60 partes de microcápsulas poliméricas que contienen el IPBC y un agente sinérgico, formado por uno o más alquilbencenos, lineales o ramificados, que tienen un número de átomos de carbono de 9 a 20;
- (2) 1-5 partes de uno o más dispersantes;
- 10 (3) 1-20 partes de uno o más excipientes elegidos entre espesantes, antiespumantes, anticongelantes, agentes antifúngicos (antimoho);
- (4) agua para completar hasta 100.
2. Formulaciones según la reivindicación 1, dichas microcápsulas tienen tamaños de 1-30 micras.
- 15 3. Formulaciones según las reivindicaciones 1-2, en la que el polímero de las microcápsulas es un polímero insoluble en agua obtenido por polimerización interfacial "in situ".
4. Formulaciones según la reivindicación 3, en las que el polímero se elige entre las poliamidas, poliésteres, alcoholes polivinílicos, poliuretanos, poliureas, ácido poliláctico.
- 20 5. Formulaciones según las reivindicaciones 1-4, en las que el agente sinérgico tiene un punto de ebullición comprendido entre 165°C y 310°C.
6. Formulaciones según la reivindicación 5, en las que el agente sinérgico tiene un intervalo de destilación comprendido entre 182 y 202°C o entre 226 y 284°C.
- 25 7. Formulaciones según las reivindicaciones 1-6, en las que el dispersante (componente (2)) se elige entre lignosulfonatos sódicos, lignosulfonatos cálcicos, polímeros de bloques EO-PO (óxido de etileno-óxido de propileno), policarboxilatos sódicos y polialquenilpirrolidonas.
- 30 8. Formulaciones según las reivindicaciones 1-7, en las que el espesante es la goma xantano; el antiespumante se elige entre compuestos de silicona; el anticongelante se elige entre sales inorgánicas del tipo nitrato cálcico o carbonato sódico; el conservante puede elegirse entre triazinas y benzoisotiazolinonas sustituidas.
- 35 9. Microcápsulas de IPBC según las reivindicaciones 1-8.
10. Formulaciones de microcápsulas según las reivindicaciones 1-8, que pueden obtenerse con arreglo al siguiente proceso:
- 40 a) preparación de una mezcla homogénea de IPBC y uno o más alquilbencenos, a una temperatura comprendida en general entre 15°C y 70°C; la proporción ponderal de IPBC/alquilbencenos se sitúa entre 1:0,5 y 1:2;
- b) adición a la mezcla obtenida en a) de uno o más monómeros insolubles en agua, productos previos de síntesis del polímero que forma las paredes de la microcápsula, en cantidades comprendidas entre el 5 y el 20% en peso, porcentajes referidos al peso de la mezcla obtenida en a);
- 45 c) adición de la fase orgánica obtenida en b) a una fase acuosa que contiene por lo menos un dispersante, en una proporción ponderal de fase acuosa/fase orgánica comprendida entre 0,4:1 y 1:1, de este modo se obtiene una emulsión de aceite/agua;
- d) adición opcional a la emulsión obtenida en c) de los monómeros solubles en agua, compuestos previos de síntesis de los polímeros que forman las paredes de la microcápsula, en una proporción molar de 0,9-1, referida a los monómeros empleados en b);
- 50 e) calentamiento a una temperatura comprendida entre 50°C y 80°C, para permitir la formación de la membrana polimérica que forma las paredes de la microcápsula.
11. Formulaciones según la reivindicación 10, en las que los monómeros insolubles en agua son el poli(isocianato de metileno-fenilo) (MDI) o mezclas de MDI con diisocianato de tolueno (TDI), cuando el polímero del biocida microencapsulado es la poliurea o el poliuretano.
- 55 12. Formulaciones según las reivindicaciones 10-11, en las que los monómeros solubles en agua empleados en el paso d) son la hexametilendiamina en el caso de las microcápsulas de poliurea.
- 60 13. Un proceso de fabricación de las formulaciones de las reivindicaciones 1-8 según las reivindicaciones 10-12.
14. Un proceso según la reivindicación 13, en el que cuando el polímero que forma la membrana es una poliurea, el proceso consta de los pasos siguientes:
- 65 a) preparación de una mezcla homogénea de IPBC y uno o más alquilbencenos tal como se descrito previamente,

- con agitación, a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C; la proporción ponderal de IPBC/alquilbencenos se sitúa entre 1:0,5 y 1:2, manteniendo la agitación hasta que la homogeneización sea completa;
- 5 b) adición a la mezcla obtenida en a) de un monómero insoluble en agua, compuesto previo de síntesis del polímero de poliurea, en cantidades comprendidas entre el 6 y el 12% en peso, porcentajes referidos al peso total de la mezcla obtenida en a), con agitación, manteniendo sustancialmente la misma temperatura del paso a);
- c) adición a la fase acuosa formada por lo menos por un dispersante de la fase orgánica obtenida en b), en una proporción ponderal de fase acuosa/fase orgánica entre 0,6:1 y 0,9:1, con agitación vigorosa, empleando un agitador que tiene una velocidad superior a 5.000 rpm, durante por lo menos 3 minutos, con lo cual se obtiene una emulsión de aceite/agua;
- 10 d) adición opcional a la emulsión obtenida en c) de un monómero soluble en agua, compuesto previo de síntesis de la poliurea, en una proporción molar de 0,9-1, con respecto a los monómeros empleados en b), con agitación;
- e) completar la reacción de polimerización manteniendo la temperatura en el intervalo de 50°C-80°C, por lo menos durante tres horas.
- 15 15. Uso de las formulaciones de las reivindicaciones 1-12 como biocidas, como formulaciones basadas en disolvente o basadas en agua.
16. Uso de las formulaciones o de las microcápsulas de las reivindicaciones 1-12 como biocidas para sustratos, para pinturas, para productos de recubrimiento, para tensioactivos, para proteínas, para composiciones basadas en almidón, para productos destinados al uso cosmético, para tintas, para emulsiones, para resinas, para emplastos, para superficies de cemento, para madera, para cuero, para plásticos, para materiales textiles, para lubricantes, para fluidos de mecanizado de metales, para dispersiones poliméricas, para productos de base acuosa, para látices que contengan alcohol polivinílico, para poliacrilatos o polímeros vinílicos, para soluciones espesantes que contengan derivados de celulosa, para suspensiones basadas en caolín.
- 20 17. Formulaciones de microcápsulas en suspensión acuosa según las reivindicaciones de 1 a 12, dichas microcápsulas contienen en su interior, además del IPBC y del agente sinérgico, una N-alquilpirrolidona, siendo el sustituyente alquilo un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, lineal o ramificado.
- 25 18. Formulaciones de microcápsulas en suspensión acuosa según las reivindicaciones de 1 a 17, en las que el agente sinérgico se elige entre compuestos bifenilo, con preferencia una mezcla de isómeros de diisopropilbifenilo (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>).
- 30 19. Microcápsulas según las reivindicaciones 17-18.
- 35