

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 141**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2006 E 06833686 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 1961303**

54 Título: **Pesticida microencapsulado**

30 Prioridad:

14.12.2005 JP 2005360101

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.10.2014

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

TANEDANI, TOSHIYUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 513 141 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

Pesticida microencapsulado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a microcápsulas de compuestos pesticidas.

10 **Antecedentes en la técnica**

10 Convencionalmente, se conocen formulaciones de microcápsulas tales como formulaciones de liberación sostenida de compuestos pesticidas. Se conocen varios métodos tales como técnicas de microencapsulación de compuestos pesticidas. Se usa favorablemente un método de polimerización interfacial debido a que es fácil de controlar el espesor de la película de revestimiento de las microcápsulas y por lo tanto es fácil ajustar apropiadamente el
15 rendimiento de liberación sostenida de los compuestos pesticidas. La microencapsulación mediante el método de polimerización interfacial se divulga, por ejemplo, en los documentos de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública con números 5-201814 y 8-99805.

20 Habitualmente, en el caso de que un compuesto pesticida insoluble en agua se pueda disolver en un disolvente orgánico insoluble en agua, es posible obtener microcápsulas por dispersión de una solución del compuesto pesticida en el disolvente orgánico para formar gotitas líquidas en agua y formar una película de revestimiento de resina mediante polimerización en las superficies de contacto entre las gotitas líquidas y el agua. Sin embargo, en el caso de un compuesto pesticida altamente soluble en agua, es difícil hacer que el compuesto pesticida quede
25 suficientemente encerrado en las microcápsulas mediante tal polimerización interfacial o polimerización *in situ* debido a que el compuesto pesticida se disuelve desfavorablemente en el agua.

El documento de Patente JP 10-287510 A divulga una microcápsula que encapsula una suspensión en la que se suspende atrazina, ziram, o MIPC en dodecilbenceno o una mezcla de dodecilbenceno y adipato de diisodecilo.

30 El documento de Patente JP 8-099805 A divulga una microcápsula que encapsula una suspensión en la que se suspende diniconazol, bromobutida, o procimidona en fenilxililetano y/o adipato de diisodecilo.

35 El documento de Patente JP 6-256116 A divulga una microcápsula que encapsula una gotita pequeña en la que se mezcla uniformemente fenobucarb, propoxur, xililcarb, metolcarb, o isoprocarb con adipato de diisodecilo, adipato de diisobutilo, maleato de dibutilo, fumarato de dibutilo, laurato de metilo, palmitato de isopropilo, oleato de metilo, oleato de isobutilo, estearato de isotridecilo, miristato de octildodecilo y/o 2-etilhexanoato de cetilo.

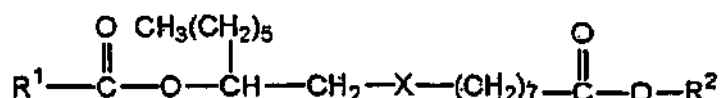
40 El documento de Patente GB 2011341 A divulga una microcápsula producida mediante policondensación interfacial usando una fase orgánica que contiene una sustancia líquida en la que se dispersa un compuesto sólido básicamente insoluble en agua en un disolvente orgánico hidrofóbico, y al menos un reactivo hidrofóbico polifuncional que tiene un grupo funcional que contiene grupos carbonilo o sulfonilo.

45 El documento de Patente JP 11-049605 A divulga un disolvente inmiscible en agua para suspender un agente para el control de plagas, aceite vegetal, xileno, 1,3,5-trimetilbenceno, metilnaftaleno, 1-fenil-1-xililetano, dodecilbenceno y aceite mineral tal como parafina líquida.

Divulgación de la invención

50 La presente invención proporciona un método para producir una microcápsula que contiene en la misma un compuesto pesticida y una microcápsula que se puede aplicar incluso a compuestos pesticidas altamente solubles en agua.

55 La presente invención proporciona una microcápsula donde una gotita líquida, en la que se suspende un compuesto pesticida sólido en un éster de ácido graso representado por la fórmula (I)



60 donde X representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$ y R^1 y R^2 representan cada uno un grupo alquilo C_1-C_4 , está revestida con una resina, y un método para producir una microcápsula que incluye (a) pulverizar un compuesto pesticida sólido en un éster de ácido graso representado por la fórmula (I) para formar una suspensión, (b) mezclar la suspensión resultante y agua para preparar una gotita líquida, y (c) formar una película de revestimiento de una

resina alrededor de la gotita líquida.

En la presente invención, el compuesto pesticida sólido es un compuesto pesticida activo que tiene habitualmente un punto de fusión de 15 °C o superior, y tiene preferentemente un punto de fusión de 50 °C o superior. Es preferente un compuesto que tiene una solubilidad en un éster de ácido graso representado por la fórmula (I) mostrado anteriormente de un 5 % en peso o inferior.

Los ejemplos de compuestos pesticidas sólidos que se pueden usar para la presente invención incluyen compuestos insecticidas, compuestos fungicidas, compuestos herbicidas, compuestos para regular el crecimiento de insectos, compuestos para regular el crecimiento de plantas, y compuestos repelentes de insectos. Los ejemplos específicos son los compuestos que se muestran a continuación.

Los ejemplos del compuesto insecticida incluyen compuestos de carbamato tales como propoxur, isoprocarb, xililcarb, metolcarb, XMC, carbarilo, pirimicarb, carbofurano, metomilo, fenoxicarb, alanicarb y metoxadiazona; compuestos de organofósforo tales como acefato, fentoato, vamidotión, triclorfón, monocrotofos, tetraclorvinfos, dimetilvinfos, fosadona, clorpirifos, clorpirifos-metilo, piridafentión, quinalfos, metidatión, metamidofos, dimetoato, formotión, azinfos-etilo, azinfos-metilo y salitión; compuestos neonicotinoides tales como imidacloprid, nitenpiram, acetamiprid, clotianidina y tiametoxam; 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-(6-yodo-3-piridilmetoxi)piridazin-3(2H)-ona, cartap, buprofezina, tiociclam, bensultap, fenoxicarb, fenazaquina, fenpiroximato, piridaben, hidrametilnón, tiodicarb, clorfenapir, fenproximato, pimetozina, pirimidifen, tebufenozida, tebufenpirad, triazamato, indoxacarb, sulfluramida, milbemectina, avermectina y p-diclorobenceno.

Los ejemplos del compuesto fungicida incluyen compuestos de benzoimidazol tales como benomilo, carbendazim, tiabendazol y tiofanato-metilo; compuestos de carbamato de fenilo tales como dietofencarb; compuestos de dicarboximida tales como procimidona, iprodiona y vinclozolina; compuestos de azol tales como diniconazol, probenazol, epoxiconazol, tebuconazol, difenoconazol, ciproconazol, flusilazol y triadimefón; compuestos de acilalanina tales como metalaxilo; compuestos de carboxamida tales como furametpir, mepronilo, flutolanilo y trifluzamida; compuestos de organofósforo tales como triclorfós-metilo, fosetil-aluminio y pirazofós; compuestos de anilinoimidazolinona tales como pirimetanilo, mepanipirim y ciprodinilo; compuestos de cianopirrol tales como fludioxonilo y fenpiclonilo; clorotalanilo, mancozeb, captano, folpet, triciclazol, piroquilón, probenazol, ftalida, cimoxanilo, dimetomorf, famoxadona, ácido oxolínico y sus sales, fluazinam, ferimzona, diclocimet, clobentiazona, isovalediona, tetracloroisofaltonitrilo, tioftalimidaoxibifenoxiarsina y carbamato de 3-yodo-2-propil butilo.

Los ejemplos del compuesto herbicida incluyen compuestos de triazina tales como atrazina y metribuzina; compuestos de urea tales como fluometurón e isoproturón; compuestos de hidroxibenzonitrilo tales como bromoxinilo y ioxinilo; compuestos de 2,6-dinitroanilina tales como pendimetalina y trifluralina; compuestos de ácido ariloxialcanoico tales como 2,4-D, dicamba, fluroxipir y mecoprop, y sales de los mismos; compuestos de sulfonilurea tales como bensulfurón-metilo, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, primisulfurón-metilo y ciclosulfamurón; compuestos de imidazolinona tales como imazapir, imazaquina y imazetapir, y sales de los mismos; sulfentrazona, paraquat, flumeturam, triflusalurón-metilo, fenoxaprop-p-etilo, cihalofop-butilo, diflufenicano, norflurazona, isoxaflutol, sal de amonio de glufosinato, sales de glifosato salts, bentazona, bentiocarb, mefenacet, propanilo, flutiamida, flumiclorac-pentilo y flumioxazina.

Los ejemplos del compuesto para regular el crecimiento de insectos incluyen compuestos de benzoilurea tales como diflubenzurón, clorofluazurón, lufenurón, hexaflumurón, flufenoxurón, flucicloxurón, ciromazina, diafentiuurón, hexitiazox, novalurón, teflubenzurón, triflumurón, 1-(2,6-difluorobenzoil)-3-[2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil]urea, 1-(2,6-difluorobenzoil)-3-[2-fluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]urea y 1-(2,6-difluorobenzoil)-3-[2-fluoro-4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]urea; y piriproxifeno. Los ejemplos de los compuestos que regulan el crecimiento de plantas incluyen hidrazida del ácido maleico, cloromequat, etefón, giberelina, cloruro de mepiquat, tidiazurón, inabenfida, paclobutrazol y uniconazol. Los ejemplos del compuesto repelente de insectos incluyen 1S,3R,4R,6R-carano-3,4-diol y 2,5-piridinadicarboxilato de dipropilo.

De acuerdo con la presente invención, cualquier compuesto pesticida capaz de ser suspendido en un éster de ácido graso representado por la fórmula (I) para su dispersión en forma de partículas sólidas se puede microencapsular incluso si, por ejemplo, tiene una sólida en agua tan elevada como 100 mg/l o superior en términos de la solubilidad en agua a 20 °C.

En la presente invención, los ejemplos del grupo alquilo C₁-C₄ tales como R¹ y R² en la fórmula (I) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, y un grupo butilo. El éster de ácido graso representado con la fórmula (I) se puede obtener por conversión de un grupo carboxilo del ácido ricinoleico o del ácido 12-hidroxiesteárico en un grupo alcóxicarbonilo por condensación con un compuesto de alcohol inferior, y adicionalmente por conversión de un grupo hidroxilo en un grupo aciloxilo por condensación con un ácido graso inferior.

Los ejemplos del éster de ácido graso representado con la fórmula (I) incluyen ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido O-acetilricinoleico y ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido 12-acetoxiesteárico, y los ejemplos más específicos incluyen O-acetilricinoleato de metilo [CH₃(CH₂)₅CH(OCOCH₃)CH₂CH=CH(CH₂)₇CO₂CH₃], O-acetilricinoleato de etilo

[CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OCOCH ₃)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CH ₃],	O-acetilricinoleato	de	butilo
[CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OCOCH ₃)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃],	12-acetoxiestearato	de	metilo
[CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OCOCH ₃)(CH ₂) ₁₀ CO ₂ CH ₃]	y	de	butilo
[CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OCOCH ₃)(CH ₂) ₁₀ CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃].	12-acetoxiestearato	de	butilo

5 En la microcápsula de la presente invención, la gotita líquida en la microcápsula es un material en el que el compuesto pesticida sólido se suspende en un éster de ácido graso representado con la fórmula (I). Además, puede contener otro disolvente orgánico. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen hidrocarburos alifáticos tales como trimetilpentano, hidrocarburos aromáticos tales como fenilxililetano, alquilbenceno y alquilnaftaleno, éteres tales como 2-etilhexil éter, aceite minerales tales como aceite de máquina, y aceites vegetales tales como aceite de semilla de algodón. La cantidad del disolvente orgánico es habitualmente 1/2 o inferior, preferentemente 3/7 o inferior, y más preferentemente 1/4 o inferior en relación de peso en base a la cantidad de terpineol, dihidroterpineol, acetato de terpineol, acetato de dihidroterpineol o una mezcla de los mismos.

15 La cantidad del compuesto pesticida sólido en la gotita líquida es habitualmente de 5/100 a 40/100, y preferentemente de 10/100 a 30/100 en relación del peso en base a la cantidad del éster de ácido graso representado con la fórmula (I).

20 En la presente invención, el diámetro de partícula de las partículas sólidas del compuesto pesticida suspendidas en la gotita líquida es habitualmente 10 µm o inferior, y preferentemente está dentro del intervalo de 1 a 5 µm de diámetro medio en volumen. Es preferente que el volumen acumulativo de las partículas que tienen un diámetro de partícula no inferior a 10 µm sea de un 10 % o inferior.

25 El diámetro medio en volumen (VMD) es un valor tal que cada una de la suma total de los volúmenes de las partículas menores que el valor que la suma total de los volúmenes de las partículas mayores que ese valor representan un 50 % de la suma total de los volúmenes de todas las partículas. El diámetro medio en volumen se calcula analizando imágenes de muchas partículas medido con un método de dispersión por difracción de rayo láser basado en la teoría de dispersión de Mie. Un ejemplo específico del instrumento para la medida del mismo es el Mastersizer 2000 (el nombre de un producto fabricado por Malvern Instruments Ltd.).

30 En la presente invención, el diámetro de partículas de la gotita líquida en una microcápsula es casi igual al de la microcápsula. El diámetro de partícula de una microcápsula está habitualmente dentro del intervalo de 1 a 80 µm, y preferentemente dentro del intervalo de 5 a 50 µm en diámetro medio en volumen.

35 En la presente invención, los ejemplos de la resina para formar la película de revestimiento de una microcápsula incluyen una resina de poliuretano, una resina de poliurea, una resina de poliamida, una resina de poliéster, una resina de polisulfonato, una resina de polisulfonamida, una resina de aminoplast, una resina de urea-formalina, y una resina de melamina-formalina. En particular, es preferente el uso de una resina de poliuretano o de una resina de poliurea, que proporciona una microcápsula con buena estabilidad de almacenamiento, especialmente buena estabilidad de almacenamiento temperaturas elevadas.

En la presente invención, la cantidad de la resina que forma la película de revestimiento de una microcápsula está habitualmente dentro del intervalo de un 5 a un 30 % en peso en base a la cantidad total de la microcápsula.

45 El revestimiento de una gotita líquida con una resina se realiza habitualmente por formación de una película de revestimiento de la resina mediante un procedimiento de polimerización interfacial. La película de revestimiento se puede formar, a la vez que se ha disuelto, en una suspensión de compuesto pesticida, un material de partida soluble en aceite de los dos materiales de partida para formar la resina y que se han disuelto, en agua en el que la suspensión se va a dispersar, un material de partida soluble en agua de los dos materiales de partida para formar la resina, realizando una reacción de polimerización entre los dos materiales de partidas en la superficie de contacto entre una gotita de suspensión y el agua. el espesor de la película de revestimiento se puede calcular a partir del diámetro de partícula de la gotita líquida y la cantidad de la resina para formar la película de revestimiento.

55 La resina de poliuretano o la resina de poliurea a usar como la película de revestimiento de la microcápsula de la presente invención se obtienen habitualmente haciendo que un poliisocianato reaccione con un polialcohol o una poliamina.

60 Los ejemplos del poliisocianato incluyen diisocianato de hexametileno, un aducto de diisocianato de hexametileno y trimetilolpropano, un condensado de biuret de tres moléculas de diisocianato de hexametileno, un aducto de diisocianato de tolileno y trimetilolpropano, un condensador de isocianurato de diisocianato de tolileno, un condensador de isocianurato de diisocianato de hexametileno, un condensado de isocianurato de diisocianato de isoforona, un prepolímero de isocianato en el que un resto de isocianato del diisocianato de hexametileno constituye una forma de isocianurato junto con dos moléculas de diisocianato de tolileno y el otro resto de isocianato constituye una forma de isocianurato junto con otras dos moléculas de diisocianato de hexametileno, 4,4'-metilenobis(isocianato de ciclohexilo), y diisocianato de trimetilhexametileno. Es preferente el uso de un aducto de diisocianato de tolileno y trimetilolpropano, un condensador de isocianurato de diisocianato de tolileno, un

condensado de isocianurato de diisocianato de hexametileno, o un condensado de isocianurato de diisocianato de isoforona.

5 Los ejemplos del polialcohol incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol y ciclopropilenglicol. Los ejemplos de la poliamina incluyen etilendiamina, hexametildiamina, dietilentriamina y trietilentetramina.

10 La microcápsula de la presente invención se usa generalmente como una composición pesticida en forma de una composición de suspensión acuosa donde ésta se dispersa en agua. La composición pesticida contiene la microcápsula dispersa en agua, y puede contener adicionalmente un aditivo, tal como un espesante, un agente anticongelante, un conservante o un regulador de la gravedad específica, que se añade de acuerdo con la necesidad. El peso de agua en la composición pesticida es habitualmente de 0,8 a 2 veces el peso de la microcápsula.

15 A continuación, se describe un método para producir la microcápsula de la presente invención.

El método de producción tiene una primera etapa de (a) pulverizar un compuesto pesticida sólido en un éster de ácido graso representado con la fórmula (I) para formar una suspensión, una segunda etapa de (b) mezclar la suspensión resultante y agua para preparar una gotita líquida, y una tercera etapa de (c) formar una película de revestimiento de una resina alrededor de la gotita líquida.

20 En la primera etapa, la pulverización del compuesto pesticida sólido se realiza mediante el uso de un pulverizador tal como un molino de perlas, un molino de bolas o un molino de varillas. Los ejemplos específicos del pulverizador incluyen Attritor (fabricado por Mitsui Miike Kakoki), MOLINO DYNO (fabricado por WILLY A. BACHOFEN AG. MASHINENFABRIK, Suiza), Molino Coloide (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), y Molino de Perlas (fabricado por Ashizawa Iron Works Co., Ltd.). Un compuesto pesticida sólido, así como perlas para pulverización o similares a añadir de acuerdo con la necesidad, se añade a un éster de ácido graso representado con la fórmula (I) y la pulverización se realiza usando un pulverizador. Si un compuesto pesticida sólido se pulveriza en húmedo en presencia del éster de ácido graso representado con la fórmula (I), una carga de polvo en un pulverizador en la primera etapa es baja y la producción es fácil porque las partículas del compuesto pesticida sólido se dispersan de forma y uniforme y también porque las partículas después de la pulverización apenas floculan y la viscosidad de la suspensión en la pulverización en húmedo no se hace tan elevada.

30 En caso de que la resina para formar la película de revestimiento sea una resina de poliuretano o una resina de poliurea, un poliisocianato se añade con antelación a la suspensión obtenida en la primera etapa.

35 Es preferente que la suspensión obtenida en la primera etapa se use inmediatamente en la siguiente etapa.

40 En la segunda etapa, se usa un agitador tal como un agitador propulsor, un agitador de turbina o un agitador de cizalla alta velocidad con el fin de mezclar la suspensión y agua para preparar una gotita líquida. Los ejemplos específicos del agitador incluyen T. K. Homomixer (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), CLEARMIX (fabricado por M Technique Co., Ltd.), homogeneizador POLYTRON y homogeneizador MEGATRON (fabricados por KINEMATICA AG), y Supraton (fabricado por Tsukishima Kikai Co., Ltd.). La suspensión se añade a agua, seguido de agitación con un agitador.

45 El peso del agua en la que se va a dispersar la suspensión está habitualmente dentro del intervalo de 0,8 a 2 veces el peso de la suspensión. Como el agua en la que se va a dispersar la suspensión, se usa preferentemente agua desionizada y un aditivo, tal como un espesante, un agente anticongelante, un conservante o un regulador de la gravedad específica, que se pueden añadir a la misma de acuerdo con la necesidad.

50 Los ejemplos del espesante incluyen polisacáridos naturales, tales como goma de xantano, goma de ramsano, goma de algarrobo, carragenano y goma werant, polímeros sintéticos tales como poliacrilato sódico, polímeros semisintéticos tales como carboximetilcelulosa, polvos minerales tales como silicato de magnesio y aluminio, esmectita, bentonita, hectorita y sílice seca y sol de alúmina. El agente anticongelante puede ser propilenglicol, o similares. Los ejemplos del conservante incluyen ésteres del ácido p-hidroxibenzoico y derivados del ácido salicílico.

55 Los ejemplos del regulador de la gravedad específica incluyen sales solubles en agua tales como sulfato sódico y compuestos solubles en agua tales como urea.

60 La suspensión es de viscosidad baja y cuando se mezcla con agua usando un agitador, se dispersa en agua con relativa facilidad para formar una gotita líquida. Dado que no se requiere una agitación fuerte en la dispersión, no existen demasiadas limitaciones con el equipo para la práctica de esta etapa. Incluso en el uso de un compuesto pesticida sólido que tiene una solubilidad en agua elevada, el compuesto pesticida sólido se retiene como partículas sólidas en el éster de ácido graso representado con la fórmula (I), y por lo tanto se puede preparar una gotita líquida casi sin transferencia del compuesto pesticida sólido en una fase acuosa.

65 En el caso de que la resina para formar la película de revestimiento sea una resina de poliuretano, un polialcohol se añade con antelación al agua en el que se va a dispersar la suspensión, o se añade un polialcohol a una fase

acuosa después de la segunda etapa. En el caso de que la resina para formar la película de revestimiento sea una resina de poliurea, una sal de adición ácida de una poliamina se añade con antelación al agua en el que se va a dispersar la suspensión, o se añade una sal de adición ácida de una poliamina, tal como una sal de ácido clorhídrico o una sal de ácido acético, después de la segunda etapa.

5 Es preferente que una dispersión acuosa de la gotita líquida en agua obtenida en la segunda etapa se pueda usar inmediatamente en la siguiente etapa.

10 En la tercera etapa, el método para formar la película de revestimiento de una resina alrededor de la gotita líquida no está restringido en particular y se pueden usar métodos de microencapsulación habituales, tales como un método de polimerización interfacial y un método de polimerización *in situ*. El método de polimerización interfacial se realiza, por ejemplo, por calentamiento de una dispersión acuosa de una gotita líquida que contiene materiales de partida añadidos con antelación a una temperatura a la que puede evolucionar una reacción de polimerización, o por adición de un material de partida para formar la resina en la fase acuosa de la dispersión acuosa de la gotita líquida, o por activación de un material de partida para formar la resina mediante el ajuste del pH, o similares.

15 En el caso de que la resina para formar la película de revestimiento sea una resina de poliuretano, se forma una película de revestimiento de la resina de poliuretano alrededor de una gotita líquida, por ejemplo, por calentamiento de una dispersión acuosa de la gotita líquida de 40 a 80 °C con agitación y se mantiene durante aproximadamente 0,5 a 48 horas. En el caso de que la resina para formar la película de revestimiento sea una resina de poliurea, se forma una película de revestimiento de la resina de poliurea alrededor de una gotita líquida, por ejemplo, mediante el ajuste de la propiedad líquida de una dispersión acuosa de la gotita líquida para que sea de neutra a débilmente alcalina y se mantiene de 0 a 50 °C durante aproximadamente 0,5 a 48 horas.

20 En una composición de suspensión acuosa de una microcápsula obtenida de tal manera, casi todo el compuesto pesticida sólido está presente como partículas sólidas dentro de la microcápsula y la cantidad del compuesto pesticida disuelto o suspendido en el agua que está presente fuera de la película de revestimiento de la microcápsula es más pequeña en comparación con la totalidad de la cantidad del compuesto pesticida.

30 Una composición de suspensión acuosa de una microcápsula de la presente invención obtenida mediante el método de producción descrito anteriormente también se puede usar como una formulación de microcápsulas en polvo mediante separación centrífuga, filtración, secado por pulverización, o similares. Además, la composición de suspensión acuosa de la microcápsula también se puede usar después de la adición de un espesante, un agente anticongelante, un conservante, un regulador de la gravedad específica, agua, o similares.

35 La microcápsula de la presente invención se usa, por ejemplo, como una composición pesticida que contiene un compuesto pesticida sólido en una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso en la cantidad total de una composición de suspensión acuosa.

40 En el caso de que el compuesto pesticida sólido sea un componente eficaz como insecticida, una composición pesticida que contiene la microcápsula de la presente invención se administra por pulverización a insectos perjudiciales o a un hábitat de los mismos a una velocidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1000 g/1000 m², y preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 g/1000 m² en la cantidad del compuesto pesticida sólido.

45 Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle a continuación a modo de ejemplos de producción y ejemplos de ensayo, pero la invención no se limita a los ejemplos.

50 Nitempiram ((E)-N-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-etil-N'-metil-2-nitrovinilidendiamina), que es el compuesto insecticida usado en los Ejemplos, es un compuesto que tiene un punto de fusión de 82,0 °C y una solubilidad en agua > 590 g/l (a pH 7,0, 20 °C). Procimidona (N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida), que es un compuesto fungicida usado en los Ejemplos, es un compuesto que tiene un punto de fusión de 166 a 166,5 °C y una solubilidad en agua de 4,5 mg/l (a 25 °C). Clotianidina ((E)-1-(2-cloro-1,3-tiazol-5-il)-3-metil-2-nitroguanidina) es un compuesto que tiene un punto de fusión de 176,8 °C y de una solubilidad en agua de 0,304 g/l (a pH 4,0, 20 °C).

Ejemplo de Producción 1

60 Se mezclaron procimidona (200 g) y O-acetilricinoleato de metilo (800 g) (Ricsizer C-101 producido por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd., contenido: 95,5 %), y la mezcla se pulverizó bruscamente durante aproximadamente 10 minutos usando un agitador de cizalla a alta velocidad (Homogeneizador POLYTRON, fabricado por KINEMATICA AG). La mezcla resultante se sometió adicionalmente a una pulverización en húmedo a una velocidad de alimentación de 3 l/h y una velocidad periférica de 10 m/seg usando un MOLINO DYNO (que tiene un recipiente de un tamaño de 600 ml, fabricado por WILLY A. BACHOFEN AG. MASHINENFABRIK) lleno con 1120 g de perlas (circonia de 1,25 mm). Las partículas de procimidona después de la pulverización en húmedo tenían un diámetro medio en volumen de 2,6

µm. Las partículas de procimidona se suspendieron casi uniformemente en el disolvente y apenas se observó floculación. La suspensión en la pulverización en húmedo tenía una viscosidad de 2050 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor N° 3, 6 rpm).

5 Una mezcla obtenida mediante la adición de 2,42 g de un poliisocianato (Sumijule L-75, producido por Sumika Bayer Uretano Co., Ltd.) a 25 g de la suspensión resultante se añadió a 39,2 g de agua desionizada en la que se habían disuelto 1,4 g de etilenglicol y 3,29 g de goma arábica (Arabic Cole SS, producida por San-ei Yakuhin Boeki Co., Ltd.) en la misma y se agitó a 7000 rpm durante 5 minutos usando un Homogeneizador (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.). La dispersión obtenida tenía una viscosidad de 2200 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor de tipo

10 L, 6 rpm).
La dispersión resultante se calentó a 60 °C y se agitó a esa temperatura durante 24 horas para producir una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas de procimidona (en lo sucesivo, denominada Composición de Suspensión Acuosa 1).

15 La microcápsula obtenida tenía un diámetro medio en volumen (Mastersizer 2000 fabricado por Malvern Instruments Ltd.) de 19,5 µm.

Ejemplo de Producción 2

20 Se mezclaron nitempiram (200 g) y O-acetilricinoleato de metilo (800 g) (Ricsizer C-101 producido por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd., contenido: 95,5 %), y la mezcla se pulverizó bruscamente durante aproximadamente 10 minutos usando un agitador de cizalla a alta velocidad (Homogeneizador POLYTRON, fabricado por KINEMATICA AG). La mezcla resultante se sometió adicionalmente a una pulverización en húmedo a una velocidad de alimentación de 3

25 l/h y una velocidad periférica de 10 m/seg usando un MOLINO DYNO (que tiene un recipiente de un tamaño de 600 ml, fabricado por WILLY A. BACHOFEN AG. MASHINENFABRIK) lleno con 1120 g de perlas (circonia de 1,25 mm). La suspensión en la pulverización en húmedo tenía una viscosidad de 2150 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor N° 3, 6 rpm).

30 Una mezcla obtenida mediante la adición de 2,42 g de un poliisocianato (Sumijule L-75, producido por Sumika Bayer Uretano Co., Ltd.) a 25 g de la suspensión resultante se añadió a 39,2 g de agua desionizada en la que se habían disuelto 1,4 g de etilenglicol y 3,29 g de goma arábica (Arabic Cole SS, producido por San-ei Yakuhin Boeki Co., Ltd.) en la misma y se agitó a 1000 rpm durante 5 minutos usando un Homogeneizador (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.).

35 La dispersión resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 24 horas para producir una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas de nitempiram (en lo sucesivo, denominada Composición de Suspensión Acuosa 2).

40 La microcápsula obtenida tenía un diámetro medio en volumen (Mastersizer 2000 fabricado por Malvern Instruments Ltd.) de 21,3 µm.

Ejemplo de Producción 3

45 Se mezclaron clotianidina (200 g) y O-acetilricinoleato de metilo (800 g) (Ricsizer C-101 producido por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd., contenido: 95,5 %), y la mezcla se pulverizó bruscamente durante aproximadamente 10 minutos usando un agitador de cizalla a alta velocidad (Homogeneizador POLYTRON, fabricado por KINEMATICA AG). La mezcla resultante se sometió adicionalmente a una pulverización en húmedo a una velocidad de alimentación de 3

50 l/h y una velocidad periférica de 10 m/seg usando un MOLINO DYNO (que tiene un recipiente de un tamaño de 600 ml, fabricado por WILLY A. BACHOFEN AG. MASHINENFABRIK) lleno con 1120 g de perlas (circonia de 1,25 mm). Las partículas de clotianidina después de la pulverización en húmedo tenían un diámetro medio en volumen de 2,6 µm. Las partículas de clotianidina se suspendieron casi uniformemente en el disolvente y apenas se observó floculación. La suspensión en la pulverización en húmedo tenía una viscosidad de 2080 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor N° 3, 6 rpm).

55 Una mezcla obtenida mediante la adición de 2,42 g de un poliisocianato (Sumijule L-75, producido por Sumika Bayer Uretano Co., Ltd.) a 25 g de la suspensión resultante se añadió a 39,2 g de agua desionizada en la que se habían disuelto 1,4 g de etilenglicol y 3,29 g de goma arábica (Arabic Cole SS, producido por San-ei Yakuhin Boeki Co., Ltd.) en la misma y se agitó en condiciones de funcionamiento de 7000 rpm durante 5 minutos usando un Homogeneizador (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.). La dispersión obtenida tenía una viscosidad de 2200

60 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor N° 2, 6 rpm).
La dispersión resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 24 horas para producir una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas de clotianidina (en lo sucesivo, denominada Composición de

65 Suspensión Acuosa 3).

La microcápsula obtenida tenía un diámetro de particular medio en volumen (Mastersizer 2000 fabricado por Malvern Instruments Ltd.) de 21,0 μm .

Ejemplo de Producción 4

5 Se mezclaron clotianidina (244,2 g) y O-acetilricinoleato de metilo (755,6 g) (Ricsizer C-101 producido por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd., contenido: 95,5 %), y la mezcla se pulverizó bruscamente durante aproximadamente 10 minutos usando un agitador de cizalla a alta velocidad (Homogeneizador POLYTRON, fabricado por KINEMATICA AG). La mezcla resultante se sometió adicionalmente a una pulverización en húmedo a una velocidad de alimentación de 3 l/h y una velocidad periférica de 10 m/seg usando un MOLINO DYNO (que tiene un recipiente de un tamaño de 600 ml, fabricado por WILLY A. BACHOFEN AG. MASHINENFABRIK) lleno con 1120 g de perlas (circonia de 1,25 mm). Las partículas de clotianidina después de la pulverización en húmedo tenían un diámetro medio en volumen de 2,7 μm . Las partículas de clotianidina se suspendieron casi uniformemente en el disolvente y apenas se observó floculación. La suspensión en la pulverización en húmedo tenía una viscosidad de 2100 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor N° 2, 6 rpm).

20 Una mezcla obtenida mediante la adición de 6,62 g de a poliisocianato (Sumijule L-75, producido por Sumika Bayer Uretano Co., Ltd.) a 30,7 g de la suspensión resultante se añadió a 44,6 g de agua desionizada en la que se habían disuelto 3,82 g de etilenglicol y 3,87 g de goma arábiga (Arabic Cole SS, producido por San-ei Yakuhin Boeki Co., Ltd.) en la misma y se agitó a 1000 rpm durante 5 minutos usando un Homogeneizador (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.).

25 La dispersión resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 24 horas para producir una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas de clotianidina (en lo sucesivo, denominada Composición de Suspensión Acuosa 4).

La microcápsula obtenida tenía un diámetro de particular medio en volumen (Mastersizer 2000 fabricado por Malvern Instruments Ltd.) de 18,2 μm .

30 Ejemplo de Producción 5

35 Se mezclaron clotianidina (301,2 g) y O-acetilricinoleato de metilo (698,8 g) (Ricsizer C-101 producido por Itoh Oil Chemicals Co., Ltd., contenido: 95,5 %), y la mezcla se pulverizó bruscamente durante aproximadamente 10 minutos usando un agitador de cizalla a alta velocidad (Homogeneizador POLYTRON, fabricado por KINEMATICA AG). La mezcla resultante se sometió adicionalmente a una pulverización en húmedo a una velocidad de alimentación de 3 l/h y una velocidad periférica de 10 m/seg usando un MOLINO DYNO (que tiene un recipiente de un tamaño de 600 ml, fabricado por WILLY A. BACHOFEN AG. MASHINENFABRIK) lleno con 1120 g de perlas (circonia de 1,25 mm). Las partículas de clotianidina después de la pulverización en húmedo tenían un diámetro medio en volumen de 2,4 μm . Las partículas de clotianidina se suspendieron casi uniformemente en el disolvente y apenas se observó floculación. La suspensión en la pulverización en húmedo tenía una viscosidad de 3900 mPa·s (viscosímetro Brookfield, rotor N° 2, 6 rpm).

45 Una mezcla obtenida mediante la adición de 3,22 g de un poliisocianato (Sumijule L-75, producido por Sumika Bayer Uretano Co., Ltd.) a 33,2 g de la suspensión resultante se añadió a 48,14 g de agua desionizada en la que se habían disuelto 1,86 g de etilenglicol y 4 g de goma arábiga (Arabic Cole SS, producido por San-ei Yakuhin Boeki Co., Ltd.) en la misma y se agitó a 1000 rpm durante 5 minutos usando un Homogeneizador (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.).

50 La dispersión resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 24 horas para producir una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas de clotianidina (en lo sucesivo, denominada Composición de Suspensión Acuosa 5).

La microcápsula obtenida tenía un diámetro de particular medio en volumen (Mastersizer 2000 fabricado por Malvern Instruments Ltd.) de 22,0 μm .

55 Ejemplo de Producción Comparativo 1

60 Una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas (en lo sucesivo, denominada Composición de Suspensión Comparativa 1) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 2, excepto porque se cambian 800 g de O-acetilricinoleato de metilo por 800 g de adipato de diisodécilo en el Ejemplo de Producción 2. Sin embargo, cuando se observaron las microcápsulas resultantes mediante el uso de un microscopio óptico, se observó la presencia de partículas casi no sólidas en las microcápsulas.

Ejemplo de Producción Comparativo 2

Una composición de suspensión acuosa que contenía microcápsulas (en lo sucesivo, denominada Composición de Suspensión Comparativa 2) se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 3, excepto porque se cambian 800 g de O-acetilricinoleato de metilo por 800 g de adipato de diisodécilo en el Ejemplo de Producción 3. Sin embargo, cuando se observaron las microcápsulas resultantes mediante el uso de un microscopio óptico, se observó la presencia de partículas casi no sólidas en las microcápsulas.

Ejemplo de Ensayo 1 (Estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada)

Las composiciones de suspensión acuosa de microcápsulas obtenidas en los Ejemplos de Producción 1 a 5 se almacenaron a 54 °C durante 2 semanas. Las condiciones de las microcápsulas en las composiciones de suspensión acuosa antes y después del almacenamiento se observaron mediante el método siguiente.

Después de agitar cada composición de suspensión acuosa de microcápsulas bien 20 veces, se midieron 20 µl de cada composición de forma precisa y se diluyeron con 2 ml de agua destilada. Para cada líquido diluido, se puso una gota del mismo en un portaobjetos de vidrio y se hizo el recuento del número de microcápsulas presentes en un campo visual de 372 µm x 500 µm usando un microscopio óptico (HI-SCOPE Advanced KH-3000 fabricado por HIROX) con un aumento de x350. El recuento del número de microcápsulas en cada muestra se realizó en tres campos visuales diferentes para una muestra en un portaobjetos de vidrio y el promedio de las medidas se consideró como una densidad de la microcápsula. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Densidad de la microcápsulas en el campo visual	
	Justo después de la producción	Después del almacenamiento a 54 °C durante 2 semanas
Composición de Suspensión Acuosa 1	14	15
Composición de Suspensión Acuosa 2	23	22
Composición de Suspensión Acuosa 3	64	70
Composición de Suspensión Acuosa 4	53	50
Composición de Suspensión Acuosa 5	40	43

No se observó cambio en las condiciones de las microcápsulas observadas y tampoco se encontró ningún cambio observable en el número de microcápsulas en el campo visual.

Ejemplo de Ensayo 2 (Relación de microencapsulación)

Para cada una de las composiciones de suspensión acuosa de microcápsulas obtenidas en el Ejemplo de Producción 2 y en el Ejemplo de Producción Comparativo 1, se muestrearon 10 g de la composición y se centrifugó (HIMAC SCR20BB, fabricado por HITACHI, Ltd., rotor de centrifuga usado: PRP-20) a 10000 rpm durante 30 minutos. A continuación, se midió el contenido de nitempiram en el sobrenadante de cada muestra y se determinó la cantidad de nitempiram distribuida fuera de la película de revestimiento de una microcápsula. A continuación, se calculó la relación de microencapsulación de nitempiram. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Relación de microencapsulación (%)
Composición de Suspensión Acuosa 2	92,3
Composición de Suspensión Comparativa 1	10,0

Ejemplo de Ensayo 3 (Relación de microencapsulación)

Para cada una de las composiciones de suspensión acuosa de microcápsulas obtenidas en los Ejemplos de Producción 3 a 5 y en el Ejemplo de Producción Comparativo 2, se muestrearon 10 g de la composición y se centrifugó (HIMAC SCR20BB, fabricado por HITACHI, Ltd., rotor de centrifuga usado: PRP-20) a 10000 rpm durante 30 minutos. A continuación, se midió el contenido de clotianidina en el sobrenadante de cada muestra y se determinó la cantidad de clotianidina distribuida fuera de la película de revestimiento de una microcápsula. A continuación, se calculó la relación de microencapsulación de clotianidina. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, también se midió la cantidad de clotianidina dentro de una microcápsula después del almacenamiento de la composición de suspensión acuosa de microcápsulas a 54 °C durante 2 semanas y el resultado también se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

	Contenido de clotianidina en la microcápsula (justo después de la producción)	Contenido de clotianidina en la microcápsula (después de 2 semanas a 54 °C)
Composición de Suspensión Acuosa 3	99,2	99,3
Composición de Suspensión Acuosa 4	99,2	99,1
Composición de Suspensión Acuosa 5	99,2	99,2
Composición de Suspensión Comparativa 2	0 <	

5

Aplicabilidad industrial

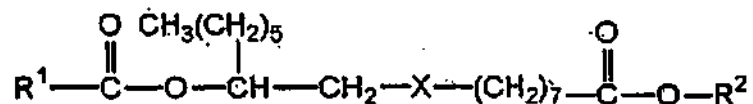
La microcápsula de la presente invención es útil para una formulación de liberación sostenida de compuestos pesticidas.

10

REIVINDICACIONES

1. Una microcápsula donde una gotita líquida, en la que un compuesto pesticida sólido se suspende en un éster de ácido graso representado con la fórmula (I)

5



donde X representa -CH₂-CH₂- o -CH=CH- y R¹ y R² representan cada uno un grupo alquilo C₁-C₄, se reviste con una resina.

10

2. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el éster de ácido graso representado con la fórmula (I) es un éster de alquilo C₁-C₄ del ácido O-acetilricinoleico.

15

3. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el éster de ácido graso representado con la fórmula (I) es el O-acetilricinoleato de metilo.

4. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el éster de ácido graso representado con la fórmula (I) es un éster de alquilo C₁-C₄ del ácido 12-acetoxiesteárico.

20

5. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto pesticida sólido es un compuesto neonicotinoide.

6. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto pesticida sólido es clotianidina.

25

7. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto pesticida sólido es nitempiram.

8. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto pesticida sólido es procimidona.

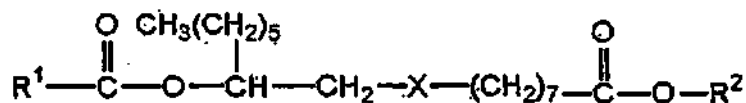
30

9. La microcápsula de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la resina es una resina de poliuretano o una resina de poliurea.

10. La microcápsula de acuerdo con la reivindicación 9, donde la microcápsula tiene un diámetro medio en volumen dentro del intervalo de 5 a 50 μm.

35

11. Un método para producir una microcápsula que comprende (a) pulverizar un compuesto pesticida sólido en un éster de ácido graso representado con la fórmula (I) para formar una suspensión



40

donde X representa -CH₂-CH₂- o -CH=CH- y R¹ y R² representan cada uno un grupo alquilo C₁-C₄, (b) mezclar la suspensión resultante y agua para preparar una gotita líquida, y (c) formar una película de revestimiento alrededor de la gotita líquida.

45

12. El método para producir una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 11, donde la resina es una resina de poliuretano o una resina de poliurea.