

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 187**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

A01N 43/30 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2011 E 11187834 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2589290**

54 Título: **Microcápsulas que comprenden un piretroide y/o un neonicotinoide y un agente sinérgico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2015

73 Titular/es:

**ENDURA S.P.A. (50.0%)
Viale Pietramellara 5
40121 Bologna, IT y
SIPCAM S.P.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BORZATTA, VALERIO;
BERNARDINI, MARCO;
GOBBI, CARLOTTA;
FRESCHI, GIORGIO;
RUSSO, EDOARDO;
CAMPANATI, MATTEO y
BORGIO, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 527 187 T3

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

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas que comprenden un piretroide y/o un neonicotinoide y un agente sinérgico.

5 La presente invención se refiere a la utilización de formulaciones de microcápsulas que contienen un principio activo seleccionado de entre las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides, que muestran una actividad insecticida residual muy prolongada de por lo menos más de tres meses a partir de la aplicación, preferentemente de por lo menos 6 meses, aún más preferentemente de por lo menos 9 meses, y que mantienen un elevado efecto paralizante incluso de menos de una hora desde que el principio activo entra en contacto con el insecto, y que presenta una elevada actividad insecticida tras 24 h y una gran estabilidad a lo largo del tiempo.

Más específicamente, la presente invención se refiere a la utilización de formulaciones de microcápsulas que tienen una actividad insecticida muy prolongada, adecuadas para aplicaciones profesionales, domésticas, para desinfección de entornos tales como establos, cobertizos de animales domésticos y de zonas residenciales e industriales.

Aún más específicamente, la presente invención se refiere a formulaciones de microcápsulas con una actividad insecticida muy prolongada, en particular, por ejemplo, contra artrópodos blatodeos, tales como cucarachas, dípteros, tales como moscas, himenópteros, tales como mosquitos, isópteros, tales como hormigas, sifonápteros, tales como pulgas, ácaros, tales como arañas, coleópteros, tales como escarabajos, isópteros, tales como termitas, dermápteros, tales como tijeretas, y hemípteros, tales como chinches.

En la técnica se conocen diversos productos para combatir los insectos, particularmente los mosquitos. En general, los productos utilizados pueden actuar de forma preventiva y curativa.

Entre los productos de acción preventiva se encuentran, por ejemplo, composiciones a base de compuestos como el amoníaco y extractos vegetales. Estos productos presentan una buena eficacia, pero presentan algunos inconvenientes, por ejemplo la aparición de inflamaciones cutáneas y una duración limitada en el tiempo. Otros productos de acción preventiva son los repelentes, que mantienen alejados a los insectos, como el producto comercial Autan®. Estos productos o sus composiciones se aplican directamente sobre la piel con posibles efectos irritantes y posibles reacciones alérgicas, es decir, con sensaciones problemáticas.

Otros productos con eficacia preventiva están representados por las espirales insecticidas, que son compuestos a base de derivados de celulosa que habitualmente comprenden piretro y/o piretroides. La desventaja de estos productos reside en el hecho de que el principio activo insecticida se libera al medio ambiente y, por consiguiente, se puede inhalar.

Otros productos con actividad preventiva están representados por los comprimidos insecticidas o por emisores LED con calor. Se trata de aparatos que contienen insecticidas que, opcionalmente, se vaporizan junto con perfumes. El inconveniente de estos productos es el mismo mencionado anteriormente, su inhalación.

En la técnica se conocen formulaciones que contienen microcápsulas con las más diversas características y que se utilizan en el campo profesional mencionado anteriormente. Sin embargo, no se conocen microcápsulas que contengan formulaciones con una actividad prolongada en el tiempo, tal como se ha indicado anteriormente, preferentemente de más de 6 meses y 9 meses, además de una estabilidad elevada y una toxicidad reducida para su utilización, por ejemplo, en el campo profesional. Por ejemplo, los productos Demand CS® o Icon CS® están activos durante tres meses, y luego muestran una actividad reducida.

En Wege P.J. y otros, *Proceeding of the Third International Conference on Urban Pests*, WM H. Robinson, F. Rettlich y G. W. Rambo (editores), 1999, se describen microcápsulas con una pared de poliurea que contiene lambda-cialotrina. La pared de la cápsula está muy reticulada, con una relación polimetileno-polifenilo-isocianato (PMPPI):diisocianato de tolueno (TDI) elevada. Este hecho le confiere una permeabilidad relativamente baja, de modo que el principio activo permanece dentro de la cápsula. Se afirma que las cápsulas permanecen intactas durante mucho tiempo en diversas superficies, lo que permite controlar las poblaciones de insectos como las moscas, los mosquitos, las cucarachas y otros mediante una única aplicación.

Los datos indicados por Wege muestran que la actividad insecticida se mantiene hasta 12 semanas. Este artículo no menciona ningún efecto paralizante e insecticida elevado transcurridos 6 meses y 9 meses desde la aplicación como actividad paralizante y letal de las cápsulas preparadas.

Shirley I. M. y otros, en *Pest Manag. Sci.*, 57, 129-132 (2001) menciona microcápsulas de liberación lenta y rápida del principio activo. En cuanto a la liberación del principio activo en períodos prolongados, el artículo indica que estos productos están activos durante hasta tres meses. En Sheu E. Y., 2000 BCPC Symposium Proceedings, n.º 74, se da a conocer la tecnología Zeon de microencapsulación de lambda-cialotrina, que representa una técnica de microencapsulación de liberación rápida. Esta técnica se basa en la polimerización interfacial utilizando

polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI), que actúa como monómero, y diisocianato de tolueno (TDI), que actúa como agente de reticulación.

El tamaño de las microcápsulas está comprendido entre 2 μm y 15 μm .

El producto obtenido de este modo tiene una velocidad de liberación del principio activo comparable a la de un emulsionante concentrado (EC), pero también una toxicidad significativamente menor para los organismos que no son objetivo, además de una eficacia equivalente en el campo.

La solicitud de patente WO 97/14.308 da a conocer composiciones de microcápsulas que contienen isómeros de cipermetrina (por ejemplo, beta y theta cipermetrina) con una toxicidad reducida pero con una buena actividad insecticida.

El material de la pared de la cápsula está compuesto por uno o más de los siguientes componentes: derivados de celulosa, almidón, gelatina, resinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliureas. Dentro de las microcápsulas, junto con el principio activo, también pueden estar presentes agentes sinérgicos, tales como, preferentemente, PBO o aceite de sésamo, en presencia de otros excipientes. El tamaño de las microcápsulas está comprendido entre 1 μm y 2.000 μm y las mismas se puede obtener por coacervación o por polimerización interfacial. Los ensayos de liberación documentados en las tablas de la solicitud de patente WO 97/14.308 se han llevado a cabo con microcápsulas obtenidas por coacervación. Dichas tablas ilustran el hecho de que las superficies tratadas con las siguientes formulaciones:

una concentración de cápsulas de cipermetrina con paredes de etilcelulosa y un diámetro de 132 μm ,

un producto en forma de "polvo mojable", que contiene cápsulas de cipermetrina con paredes de carbamida-urea-formaldehído y con un diámetro de 168 μm ,

mantiene una actividad insecticida efectiva sobre las moscas domésticas durante todo el período de observación, que es de 25 semanas.

Los presentes solicitantes han descubierto que las formulaciones preparadas según esta solicitud de patente y utilizadas en las tablas no tienen una gran estabilidad. Esto supone un inconveniente, ya que resulta deseable obtener microcápsulas con una elevada actividad prolongada en el tiempo y con una gran estabilidad de las formulaciones a lo largo del tiempo, por ejemplo de dos años o más.

En la descripción se mencionan otros polímeros capaces de formar la pared de la microcápsula. Entre ellos, se mencionan las poliureas en general, pero no se indican datos que demuestren que las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial se pueden utilizar en aplicaciones de liberación lenta de piretroides.

En particular, no se proporciona ninguna indicación que permita identificar una clase específica de poliureas que permitan obtener una eficacia insecticida prolongada del principio activo piretroide tras 3 meses y que muestren tras 6 y 9 meses la misma eficacia combinada con una estabilidad elevada de la formulación a lo largo del tiempo, por ejemplo de dos años o más.

La patente US nº 4.285.720 da a conocer un procedimiento para preparar cápsulas. El procedimiento se lleva a cabo por polimerización interfacial y comprende la hidrólisis de un monómero isocianato a fin de formar in situ una amina que reacciona con un monómero isocianato a fin de formar, a continuación, la pared de poliurea de la cápsula. Este procedimiento permite obtener el material microencapsulado y permite evitar la adición de la amina para obtener la poliurea. Dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

preparación de una fase orgánica (i), que comprende el material que se tiene que encapsular y un monómero poliisocianico,

preparación de la fase acuosa (ii), que comprende agua, un tensioactivo y un coloide protector,

obteniéndose la dispersión mezclando (i) con (ii) a temperatura ambiente,

calentamiento de la dispersión manteniéndola a una temperatura comprendida aproximadamente entre 40°C y 90°C a fin de obtener la microcápsula de poliurea que contiene en su interior el material encapsulado.

El tamaño medio de las cápsulas está comprendido entre 0,5 μm y 4.000 μm . Las cápsulas preparadas en los ejemplos de esta patente tienen tamaños comprendidos entre 1 μm y 30 μm . Las cápsulas que se describen en este documento, como todas las microcápsulas según la técnica anterior, tienen un efecto prolongado en comparación con las composiciones indicadas (emulsiones concentradas (EC) o polvos mojables (WP)), que, por el contrario, tienen una eficacia a corto plazo, habitualmente del orden de unos días.

Los monómeros poliisocianicos que pueden utilizarse son poliisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos lineales de peso molecular elevado e isocianatos prepoliméricos.

5 Se indica un listado de monómeros que pueden utilizarse, y se afirma que resulta deseable y particularmente preferido utilizar una combinación de los isocianatos mencionados anteriormente a fin de tener buenas propiedades de liberación controlada del principio activo.

10 Esta patente no menciona nada sobre la posible actividad residual elevada incluso transcurridos 6 y 9 meses desde la aplicación de las cápsulas, tanto en términos de efecto paralizante como de efecto letal.

15 El documento USP 4.497.793 da a conocer un procedimiento para la preparación de piretrinas microencapsuladas mediante polimerización interfacial. El primer componente que forma la microcápsula es un poliisocianato o un cloruro de acilo, que se mezclan con el principio activo, con o sin disolventes orgánicos. La mezcla se emulsiona en una fase acuosa continua a la que a continuación se añade una amina polifuncional. La pared de la cápsula está formada por poliamidas o poliureas.

Esta patente no menciona nada sobre el hecho de que las cápsulas puedan tener una actividad insecticida elevada incluso transcurridos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, desde la aplicación.

20 El documento EP 747.116 describe un procedimiento para la preparación de microcápsulas. Los polímeros de las microcápsulas, obtenidos por polimerización interfacial, son poliureas, poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, polisulfonamidas, siendo preferentes las poliureas.

25 Tampoco en esta patente se menciona nada sobre el hecho de que las cápsulas puedan tener eficacia incluso transcurridos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, desde la aplicación.

El documento DE 24 11 373 da a conocer un método para el control de insectos con una formulación que contiene piretrinas o piretroides, preferentemente mediante la adición de agentes sinérgicos.

30 Además del efecto insecticida, dicho método permite obtener también un control sobre el efecto repelente. Las piretrinas, piretroides y agentes sinérgicos se utilizan mezclados o no, y están, como mínimo parcialmente, microencapsulados.

35 Los principios activos microencapsulados se pueden mezclar con microcápsulas que contienen agentes sinérgicos, o utilizarse con agentes sinérgicos sin encapsular. Alternativamente, los principios activos y los agentes sinérgicos se encapsulan juntos y posteriormente se utilizan. Las cápsulas tienen un tamaño menor de 50 μm .

40 Esta patente no menciona los tipos de polímero utilizados para la preparación de las microcápsulas. Además, no se hace mención alguna del período posterior al tratamiento durante el cual la liberación del ingrediente activo resulta eficaz para inhibir la reaparición de los insectos.

45 El documento GB 1.513.614 da a conocer composiciones estables en microcápsulas de piretroides. Es conocido que algunos piretroides son inestables en presencia de oxígeno y luz. En la patente se afirma que la microencapsulación no resulta muy útil para aumentar su estabilidad, ya que se degradan muy fácilmente incluso dentro de las microcápsulas. El problema de la estabilidad de los piretroides dentro de las microcápsulas se resuelve preparando microcápsulas con paredes de poliurea y que comprenden un absorbedor de UV (fotoestabilizador). Las microcápsulas contienen un líquido que comprende un piretroide y un agente sinérgico. Las microcápsulas tienen un tamaño de 1-100 μm , preferentemente comprendido entre 1 μm y 30 μm . En los ejemplos, las paredes de las microcápsulas se obtienen por reacción de polimetileno-polifenilenoisocianato con una poliamina (tetraetilenpentamina). En los ejemplos, la eficacia insecticida de estas composiciones ha sido objeto de seguimiento durante 60 horas a partir de su aplicación.

50 En esta patente no se proporciona ninguna indicación sobre actividad residual elevada incluso transcurridos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, desde la aplicación, como actividad paralizante y letal de las cápsulas que contienen piretroides y/o neonicotinoides.

55 El documento EP 183.999 se refiere a microcápsulas que contienen piretroides y a un procedimiento de preparación de las mismas. Dicho procedimiento se lleva a cabo por condensación interfacial, y los policondensados se seleccionan de entre el grupo que comprende poliamidas, poliamida-poliureas, polisulfonamidas, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y poliureas.

El procedimiento comprende las etapas siguientes:

60 - preparación de una dispersión acuosa que contiene el piretroide en emulsión junto con el primer monómero de polimerización con agitación,

- adición del segundo monómero a la fase acuosa.

El primero o el segundo monómero comprenden por lo menos parcialmente un reactante polifuncional que contiene, por lo menos dos grupos funcionales para la reticulación. Los grupos funcionales se seleccionan de entre los grupos amino, hidroxilo, isocianato, $-\text{COCl}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$. Las microcápsulas tienen un diámetro comprendido entre $3\ \mu\text{m}$ y $130\ \mu\text{m}$, preferentemente entre $10\ \mu\text{m}$ y $45\ \mu\text{m}$. A partir de los datos indicados en la tabla II se observa que las microcápsulas están activas durante más de 2 días (56 h) desde la aplicación.

Sin embargo, tampoco esta solicitud de patente se refiere a microcápsulas eficaces incluso transcurridos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, desde la aplicación.

La solicitud de patente GB 2.187.957 se refiere a composiciones insecticidas/acaricidas de piretroides microencapsulados en una cápsula que presenta una pared polimérica con un diámetro medio no mayor de $80\ \mu\text{m}$, un espesor de pared no mayor de $0,3\ \mu\text{m}$ y una relación diámetro medio de partícula/espesor de la pared no menor de 250. Los polímeros que forman la pared de la microcápsula se obtienen por polimerización interfacial y son, por ejemplo, poliuretanos, poliureas, poliamidas, poliamida-poliureas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonatos, polisulfonamidas.

Las tablas de los ejemplos muestran que las microcápsulas mantienen una actividad insecticida elevada durante el período de observación de entre 14 días y 28 días.

Sin embargo, tampoco esta solicitud de patente se refiere a microcápsulas con actividad prolongada, eficaces incluso transcurridos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, desde la aplicación.

El documento EP 322.820 da a conocer microcápsulas que contienen un insecticida piretroide con un grupo 3-fenoxibencilo disuelto en el disolvente 2-fenil-xilil-etano. La pared de la microcápsula está formada por poliuretano y tiene un diámetro no mayor de $80\ \mu\text{m}$, un espesor no mayor de $0,3\ \mu\text{m}$ y un valor de la relación diámetro medio de la microcápsula/espesor de la pared de 100-400. La formulación está especialmente indicada para la actividad insecticida en cucarachas. Las tablas 3 y 4 de los ejemplos muestran que las microcápsulas mantienen un efecto insecticida durante los dos meses de observación.

Sin embargo, tampoco esta solicitud de patente se refiere a microcápsulas con actividad prolongada, eficaces incluso transcurridos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, desde la aplicación.

El documento EP 902.724 se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones insecticidas en microcápsulas de poliurea que permiten una liberación relativamente rápida y completa del principio activo tras un breve período. Esta patente da a conocer microcápsulas con una liberación rápida del mismo orden que las emulsiones concentradas.

La solicitud de patente US 2009/0130.156 se refiere a formulaciones de microcápsulas que permiten mejorar la eficacia de los principios activos comerciales que tienen actividad insecticida, acaricida, fungicida o vermificada mediante una única aplicación, al mismo tiempo que proporcionan un tratamiento eficaz también para aquellas especies que han desarrollado resistencia al tratamiento con estos agentes. El principio activo se libera en unas horas. Los polímeros de la microcápsula pueden ser, por ejemplo, poliésteres, poliamidas, poliureas, policarbamatos, poliuretanos o polímeros de urea/formaldehído.

La solicitud de patente US 2003/0119.675 se refiere a suspensiones de microcápsulas en las que las paredes de las microcápsulas se obtienen por reacción de mezclas de diisocianato de tolueno y 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato) con, como mínimo, una diamina y/o una poliamina. Las aminas preferentes son las alifáticas y las alicíclicas. Las microcápsulas contienen un principio activo que puede ser un insecticida seleccionado entre los piretroides, los neonicotinoides, los derivados de triazol, los derivados del ácido fosfórico, o fungicidas azólicos, o herbicidas de triazolinona, benzonitrilos o feniluracilos. Las microcápsulas contienen adicionalmente un hidrocarburo alifático líquido con un punto de ebullición mayor de 160°C , un agente dispersante oleosoluble y, opcionalmente, uno o más plaguicidas líquidos a temperatura ambiente. La fase líquida es una fase acuosa y comprende, opcionalmente, aditivos y principios activos sin encapsular. Estas suspensiones muestran una gran estabilidad y además, tras un almacenamiento prolongado, no muestran formación de sedimentos. Esta solicitud de patente no menciona nada sobre el mantenimiento de la actividad insecticida, incluso transcurridos períodos prolongados desde la aplicación, de por lo menos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, y del efecto paralizante del insecticida.

La solicitud de patente US 2004/0115,280 se refiere a microcápsulas que contienen sustancias sólidas. En esta solicitud de patente, se afirma que la presencia de líquidos puede contaminar la zona tratada durante la aplicación y reduce la estabilidad de las microcápsulas. Las microcápsulas se preparan poniendo en contacto una suspensión, de por lo menos un principio activo con por lo menos un poliisocianato dispersado en agua que reacciona con un componente polioliol o poliamina. El principio activo puede ser un fungicida, un bactericida, un insecticida, un acaricida, un vermificada, un molusquicida, un herbicida. El tamaño de las microcápsulas está comprendido entre $1\ \mu\text{m}$ y $200\ \mu\text{m}$. Esta solicitud de patente tampoco menciona nada sobre el mantenimiento de la actividad insecticida, incluso

transcurridos períodos prolongados desde la aplicación, de por lo menos 3 meses, preferentemente 6 y 9 meses, y del efecto paralizante del insecticida.

5 La solicitud de patente US 2004/0120.976 se refiere a microcápsulas que contienen una piretrina y una pared formada por un polímero, por ejemplo, poliuretano, poliurea, poliamida, poliéster y policarbonato. Las microcápsulas tienen un diámetro medio comprendido en el intervalo 5-100 μm y un espesor comprendido entre 0,03 μm y 1 μm .

10 La piretrina puede encontrarse diluida en un disolvente orgánico inerte. También se pueden añadir agentes sinérgicos, tales como PBO. Los ejemplos de esta solicitud de patente se refieren a microcápsulas de piretrina con paredes de poliuretano. Estas microcápsulas muestran una actividad insecticida incluso transcurridos 5 meses desde la aplicación. Esta solicitud de patente no indica la actividad insecticida de estas formulaciones transcurridos 6 o 9 meses desde la aplicación.

15 El documento WO 03/051.116 se refiere a un tratamiento de desinfestación de parásitos de animales domésticos. En esta solicitud de patente se afirma que un problema de las formulaciones para la desinfestación de los parásitos de animales domésticos es que el insecticida se puede utilizar en una dosis tóxica para el animal. Aunque se conocen muchos insecticidas con una efectividad elevada, como la deltametrina, su utilización para la desinfestación de animales domésticos se ha limitado, puesto que estos insecticidas tienen una toxicidad oral y tóxica muy elevada.

20 Esta solicitud de patente da a conocer formulaciones que contienen microcápsulas de insecticidas que presentan como característica una baja solubilidad en disolventes orgánicos y, además, el hecho de ser sólidos a temperatura ambiente. De este modo, las microcápsulas liberan una dosis constante pero reducida de insecticida, que no resulta tóxica para el animal. Las microcápsulas que contienen el insecticida se preparan por polimerización interfacial aceite en agua. Preferentemente, las paredes de las microcápsulas son de poliurea y tienen un diámetro comprendido entre 0,1 μm y 100 μm , preferentemente entre 0,2 μm y 5 μm . En los ejemplos se utilizan microcápsulas con un diámetro de aproximadamente 1 μm . Se indican ensayos para la evaluación de la eficacia insecticida durante 24 horas. En esta solicitud de patente no se proporciona ninguna indicación sobre la actividad insecticida y paralizante prolongada en el tiempo transcurridos 3 meses, 6 meses y 9 meses desde la aplicación.

30 Por consiguiente, surgió la necesidad de disponer de formulaciones de microcápsulas que contuvieran principios activos seleccionados entre las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides, con una actividad insecticida prolongada de por lo menos más de 3 meses, preferentemente de por lo menos 6 meses, más preferentemente, de por lo menos 9 meses, a partir de la aplicación, y que mantuvieran un gran efecto paralizante, incluso de menos de una hora desde que el principio activo hubiera entrado en contacto con el insecto, y con una gran estabilidad a lo largo del tiempo, de como mínimo dos años, según se determina mediante el ensayo CIPAC, indicado a continuación.

40 Los presentes solicitantes han descubierto, de forma inesperada y sorprendente, que la utilización de formulaciones de microcápsulas que contienen un principio activo seleccionado dentro de las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides resuelve el problema técnico mencionado anteriormente. En dichas formulaciones, el principio activo muestra una elevada actividad insecticida de por lo menos más de 3 meses, preferentemente de por lo menos 6 meses y 9 meses, según el ensayo descrito a continuación, y un gran efecto paralizante transcurrida una hora desde la aplicación.

45 Un objeto de la presente invención es la utilización de formulaciones de microcápsulas con paredes de poliurea, que se pueden obtener por polimerización interfacial de diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI), opcionalmente mezclado con isocianato de polimetileno-poli-fenilo (PAPI), en la que las microcápsulas contienen un principio activo seleccionado dentro de las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides, en la que las formulaciones muestran una actividad paralizante e insecticida prolongada de por lo menos más de tres meses, preferentemente de por lo menos más de 6 meses, aún más preferentemente de por lo menos 9 meses, a partir de la aplicación, en la que el diámetro medio de las cápsulas está comprendido entre 2 μm y 50 μm , preferentemente entre 3 μm y 30 μm , más preferentemente entre 6 μm y 20 μm ; la concentración de principio activo en la formulación, expresada como porcentaje en peso del total de la microcápsula, está comprendida entre el 1% y el 60%, preferentemente entre el 2,5% y el 55%, más preferentemente entre el 5% y el 50%; estando presentes dentro de la microcápsula agentes sinérgicos seleccionados entre butóxido de piperonilo (PBO) y 4-[1-(2-butin-1-iloxi)etil]-1,2-dimetoxibenceno (Verbutin).

60 Preferentemente, la poliurea de las paredes de las microcápsulas se puede obtener por polimerización interfacial de diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI) en presencia de isocianato de polimetileno-poli-fenilo (PAPI).

El isocianato de polimetileno-poli-fenilo es generalmente conocido, además de como PAPI, también como PMPPi o PMPI o PMDI o poliisocianato de polimetileno-poli-fenilo o isocianato de polimetileno-fenilo [9016-87-9].

65 Preferentemente, el isocianato de polimetileno-poli-fenilo (PAPI) tiene una funcionalidad NCO comprendida entre 2,3 y 3.

Habitualmente, el peso molecular del isocianato de polimetilenpolifenilo está comprendido dentro del intervalo 300-400 daltons.

5 En las composiciones preferidas según la presente invención, la cantidad en peso de MDI con respecto a PAPI (MDI:PAPI) está comprendida entre 100:0 y 20:80, preferentemente entre 35:65 y 65:35.

La adición de agentes sinérgicos es tal que, en las microcápsulas, se da una relación de pesos agente sinérgico/principio activo comprendida entre 0,02 y 50, preferentemente de 0,05-20, más preferentemente de 3-10.

10 Preferentemente, el agente sinérgico es PBO.

Opcionalmente, están presentes dentro de la microcápsula disolventes de bajo impacto ambiental (los llamados disolventes verdes).

15 Las formulaciones del principio activo microencapsulado muestran ventajas para la seguridad del operador.

Opcionalmente, también se puede utilizar TDI como monómero adicional combinado con MDI en la polimerización interfacial a fin de obtener microcápsulas con paredes de poliurea. Preferentemente se utiliza TDI combinado con MDI y PAPI. La relación de cantidades en peso entre MDI y TDI (MDI:TDI) está comprendida entre 10:90 y 100:0, preferentemente entre 30:70 y 100:0.

Preferentemente, los disolventes verdes de la presente invención se seleccionan entre los que presentan las siguientes propiedades:

25 baja volatilidad, tal como se define en la norma ASTM D3539 o según la norma DIN 53170,

capacidad para solubilizar el principio activo a una temperatura de 20°C, por lo menos a una concentración del 1% en peso, preferentemente del 5%, más preferentemente del 10%, aún más preferentemente, de por lo menos 20% en peso,

30 inmiscibilidad sustancial con el agua, preferentemente inmiscibilidad total con el agua.

Entre los ejemplos de disolventes que se pueden mencionar se encuentran los siguientes:

35 - alquilbencenos C₉-C₂₀, preferentemente C₁₀-C₁₆, y sus mezclas, en los que el alquilo puede ser lineal o ramificado. Pueden mencionarse, por ejemplo, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND, preferentemente sin residuos de naftaleno, tales como Solvesso® 150 ND y Solvesso® 200 ND;

40 - ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácidos bicarboxílicos alifáticos C₃-C₁₄, tales como glutarato de dimetilo, succinato de dimetilo, adipato de dimetilo, sebacato de dimetilo, miristato de diisopropilo o sus mezclas, preferentemente DBE (mezcla que contiene el 55-65% en peso/peso de glutarato de dimetilo, el 15-25% en peso/peso de succinato de dimetilo y el 10-25% en peso/peso de adipato de dimetilo);

45 - ésteres de alquilo C₃-C₁₀ de ácidos carboxílicos alifáticos C₃-C₁₀ e hidroxiácidos C₃-C₁₀ alifáticos, tales como Purasolv® EHL (lactato de etilhexilo);

- ésteres metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados, o sus mezclas, preferentemente ácido oleico y ácido linoleico o sus mezclas, por ejemplo biodiésel;

50 - ésteres de alquilo C₇-C₉ del ácido acético, por ejemplo acetato de heptilo (Exxate® 700, Exxate® 900).

Entre los ejemplos de piretroides que pueden mencionarse se encuentran aletrina y d-aletrina, bifentrina, bioaletrina, biorresmetrina, ciflutrina, β-ciflutrina, cialotrina, γ-cialotrina, λ-cialotrina, cipermetrina, α-cipermetrina, β-cipermetrina, θ-cipermetrina, ζ-cipermetrina, ciclotrina, deltametrina, esbiotrina, esfenvalerato, etofenprox, fenotrina, d-fenotrina, fenpropratrina, fenvalerato, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, praletrina, resmetrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, tetrametrina, d-tetrametrina, transflutrina, extractos de piretro y sus mezclas.

Además, los piretroides pueden ser fotoestables y fotolábiles.

60 Entre los piretroides fotoestables pueden mencionarse los siguientes: bifentrina, ciflutrina, β-ciflutrina, cialotrina, γ-cialotrina, λ-cialotrina, cipermetrina, α-cipermetrina, β-cipermetrina, θ-cipermetrina, ζ-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenvalerato, permetrina, silafluofeno, transflutrina, tau-fluvalinato.

65 Entre los fotolábiles, se pueden mencionar los siguientes: aletrina y d-aletrina, bioaletrina, biorresmetrina, esbiotrina, fenotrina, d-fenotrina, fenpropratrina, imiprotrina, metoflutrina, praletrina, resmetrina, tetrametrina, d-tetrametrina, extractos de piretro y sus mezclas.

Los piretroides, como se ha mencionado, también pueden encontrarse en una forma no esterificada, por ejemplo etofenprox y silafluofeno.

5 Entre los ejemplos de neonicotinoides se encuentran acetamiprida, clotianidina, imidacloprida, tiacloprida, tiametoxam y AKD1022.

Las formulaciones de la presente invención se mostraron estables durante por lo menos dos años cuando se sometieron al ensayo de estabilidad según CIPAC MT 46.

10 Tal como se ha mencionado, las formulaciones de la presente invención que contienen piretroides y/o neonicotinoides y que tienen una actividad insecticida muy prolongada y un efecto paralizante prolongado son particularmente adecuadas para aplicaciones profesionales, para aplicaciones domésticas, para desinfestación de entornos tales como establos, cobertizos de animales domésticos y zonas residenciales e industriales.

15 Las formulaciones según la presente invención son particularmente adecuadas contra artrópodos blatodeos, tales como cucarachas, dípteros, tales como moscas, himenópteros, tales como mosquitos, isópteros, tales como hormigas, sifonápteros, tales como pulgas, ácaros, tales como arañas, coleópteros, tales como escarabajos, isópteros, tales como termitas, dermápteros, tales como tijeretas, y hemípteros, tales como chinches.

20 El ensayo para determinar la eficacia letal prolongada en el tiempo y el efecto paralizante de las formulaciones según la presente invención se ha llevado a cabo evaluando la actividad biológica de las formulaciones en la descendencia susceptible de insectos criados en colonias mantenidas de acuerdo con los procedimientos estándar de cría utilizando moscas de 2-3 días de edad (*Musca domestica*) y mosquitos de 2-3 días de edad (*Culex spp.*) de ambos sexos, y cucarachas adultas (*Blattella germanica*) de sexo mixto;

30 las soluciones para el tratamiento de los insectos se han preparado por dilución en agua a la dosis de aplicación deseada, a continuación se han aplicado sobre baldosas esmaltadas y/o sin esmaltar (diámetro de 10 cm) mediante el dispositivo de pulverización Potter Precision Laboratory Spray Tower Automatic Model (Burkard Scientific); dicho dispositivo se ha calibrado previamente para obtener una pulverización de salida de 40 ml \pm 10% por m² actuando sobre la presión, la velocidad de aplicación o el tipo de boquilla;

35 tras la aplicación de la formulación, las baldosas se han mantenido en condiciones controladas en una habitación con aire acondicionado a 25°C en presencia de una humedad relativa del 50-70% y un período lumínico de luz/oscuridad de 16/8 horas, con una lámpara de neón como fuente de luz;

40 en el ensayo, los insectos se han mantenido en contacto con la superficie tratada durante una hora y luego se ha evaluado el porcentaje de paralización; a continuación los insectos se han transferido a un recipiente sin tratar y alimentado con una solución de azúcar en agua; tras 24 horas, se evalúa el porcentaje de mortalidad (efecto letal); el ensayo se ha repetido en diferentes momentos tras uno, tres, seis y nueve meses, llevándose a cabo tres repeticiones para cada experimento.

45 Más específicamente, en los ensayos realizados en mosquitos, se han introducido 10 individuos de ambos sexos en un cono de plástico montado sobre una baldosa sin esmaltar o esmaltada de acuerdo con el protocolo de la OMS (1990) "Instructions for the Bio-assay of insecticidal deposits on wall surfaces";

en los ensayos realizados en moscas, se han introducido 10 individuos de ambos sexos en una jaula de aluminio (10 cm de diámetro, 3 cm de altura) montada sobre una baldosa sin esmaltar o esmaltada;

50 en los ensayos realizados en cucarachas, se han introducido 5 individuos de ambos sexos en una jaula de aluminio (10 cm de diámetro, 3 cm de altura) montada sobre una baldosa sin esmaltar o esmaltada;

55 En ensayos paralelos, se realizó un control sin tratar para establecer la mortalidad natural de los insectos utilizados en los ensayos. El ensayo se ha repetido en diferentes momentos tras uno, tres, seis y nueve meses, llevándose a cabo tres repeticiones para cada experimento.

60 Preferentemente, las soluciones para el tratamiento de insectos se aplican sobre las baldosas, en particular, de acuerdo con el método descrito en "Laboratory apparatus for applying direct sprays and residual films", The Annual of Applied Biology, vol. 39, n.º 1, 1 de marzo de 1952.

65 Otro objeto de la presente invención consiste en formulaciones de microcápsulas con paredes de poliurea, que pueden obtenerse por polimerización interfacial de monómeros isocianicos formados por diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI), opcionalmente isocianato de polimetilenoipolifenileno (PAPI), y aún más opcionalmente en presencia de diisocianato de tolueno (TDI), que comprende un principio activo seleccionado dentro de las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides, con una actividad insecticida prolongada del principio activo de por lo menos tres meses, preferentemente de por lo menos 6 meses, aún más preferentemente de por lo menos 9 meses desde la

- aplicación de acuerdo con el ensayo mencionado anteriormente y que mantienen un gran efecto paralizante, incluso de menos de una hora de acuerdo con el ensayo anterior, y también una estabilidad elevada a lo largo del tiempo, en las que la concentración del principio activo, que se expresa como porcentaje en peso sobre el total de la microcápsula, está comprendida entre el 1% y el 60%, preferentemente entre el 2,5% y el 55%, más preferentemente entre el 5% y el 50%, estando comprendido el diámetro medio de la cápsula entre 2 μm y 50 μm , preferentemente entre 3 μm y 30 μm , más preferentemente entre 6 μm y 20 μm , y conteniendo las microcápsulas agentes sinérgicos seleccionados entre butóxido de piperonilo (PBO) y Verbutin.
- 5
- Preferentemente, el agente sinérgico es PBO.
- 10
- Preferentemente, las microcápsulas de poliurea se pueden obtener por polimerización interfacial de diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI) en presencia de isocianato de polimetileno-polifenilo (PAPI).
- 15
- El isocianato de polimetileno-polifenileno es tal como se ha definido anteriormente. Opcionalmente, también se puede utilizar TDI como otro monómero en combinación con MDI. Preferentemente se utiliza TDI combinado con MDI y PAPI.
- 20
- La relación de pesos agente sinérgico/principio activo, la cantidad en peso de MDI con respecto a PAPI y la relación en peso de MDI con respecto a TDI son tal como se han definido anteriormente.
- Opcionalmente, las microcápsulas contienen también los disolventes verdes mencionados anteriormente, que, como se sabe, tienen un impacto ambiental bajo.
- 25
- Las formulaciones de microcápsulas según la presente invención pueden contener otros componentes opcionales, tales como dispersantes, espesantes, antiespumantes, anticongelantes, agentes antifúngicos, fotoprotectores y agentes adhesivos, etc.
- 30
- Entre los dispersantes, pueden mencionarse los siguientes: lignosulfonatos, por ejemplo lignosulfonatos de sodio, por ejemplo Reax® 100M, Rear® 88 B, Kraftperse® 25 M y Ultrazine® NA, y lignosulfonatos de calcio, por ejemplo Borrement® CA, polímeros de bloque que contienen bloques de óxido de etileno y/u óxido de propileno, por ejemplo Pluronic® PE 6400, Pluronic® 10400, policarboxilatos, por ejemplo policarboxilatos de sodio, como Geropon® TA 72.
- 35
- Entre los espesantes, puede mencionarse la goma de xantano (Rhodopol®); entre los agentes antiespumantes, pueden mencionarse los compuestos de silicona, por ejemplo Defomex® 1510.
- Entre los compuestos anticongelantes, pueden mencionarse sales inorgánicas, como el nitrato de calcio, el carbonato de sodio, el cloruro de calcio, el cloruro de sodio, glicoles como el monopropilenglicol, el dipropilenglicol, el monoetilenglicol o la glicerina.
- 40
- Como agentes antifúngicos, pueden mencionarse, por ejemplo, triazinas sustituidas, por ejemplo Amebact® C, y benzoisotiazolinonas, como Proxel® GXL.
- 45
- Entre los agentes de adherencia, pueden mencionarse polivinilpirrolidonas como PVP®K30, PVP®K15, PVP®K90, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, como PVP VA, o azúcares como la glucosa o la sacarosa.
- Entre los fotoprotectores pueden mencionarse las benzotriazolas, las benzofenonas y las aminas estéricamente impedidas (HALS).
- 50
- Entre las benzotriazolas, los compuestos se seleccionan preferentemente entre: 2-(2'-hidroxi-5-t-octilfenil)benzotriazola y 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazola.
- Entre las benzofenonas, los compuestos se seleccionan preferentemente entre: 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-benzofenona.
- 55
- Entre las aminas estéricamente impedidas, los compuestos se seleccionan preferentemente entre: sebacato de di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); sebacato de di(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo); alfa-[[[6-bis(dibutilamino)-1,3,5-triazin-2-il] (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]hexil]] (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]-omega-[4,6-bis(dibutilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-poli[[[6-butil(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil] [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexandiil [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]; el polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol; el polímero de N,N'-di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexandiamina con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 1,1,3,3-tetrametilbutilamina; polimetil propil-3-oxi((2,2,6,6-tetrametil)piperidinil siloxano; 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, N,N'-[1,2-etandiil-di[[[4,6-bis(butil (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino)-1,3,5-triazin-2-il]imino]-3,1-propandiil]]-di[N',N''-dibutil-N',N''-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo)] o la siguiente mezcla: mezcla del polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin-2-ol y el polímero de N,N'-di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexandiamina con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 1,1,3,3-tetrametilbutilamina.
- 60
- 65

Son particularmente preferidas las benzotriazolas y las aminas estéricamente impedidas, siendo aún más preferentes Tinuvin®292 [41556-26-7] y Tinuvin® 326 [3896-11-5].

5 Como se ha mencionado, las formulaciones de microcápsulas de la presente invención tienen una actividad insecticida muy prolongada, incluso de hasta 9 meses, combinada con un efecto paralizante en la primera hora desde que el principio activo ha entrado en contacto con el insecto y, al mismo tiempo, muestran una gran estabilidad.

10 Las formulaciones según la presente invención pueden aplicarse sobre artículos manufacturados, suelos, zonas industriales, etc., según el método de aplicación más adecuado. El principio activo se aplica en la dosis indicada en la etiqueta.

15 Como se ha mencionado, las formulaciones de microcápsulas según la presente invención muestran una actividad insecticida prolongada, de más de 3 meses, preferentemente de por lo menos 6 meses, aún más preferentemente, de por lo menos 9 meses desde la aplicación y mantienen un gran efecto paralizante, incluso de menos de una hora desde que el principio activo entra en contacto con el insecto y, además, muestran una gran estabilidad en el tiempo (período de conservación) de por lo menos dos años, según se determina con el ensayo CIPAC, indicado a continuación.

20 Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para preparar las microcápsulas de las formulaciones según la invención, que comprende las siguientes etapas:

25 (1) preparación de una fase acuosa que contiene por lo menos un tensioactivo;

(2) preparación de una fase oleosa, que contiene un principio activo seleccionado dentro de las clases de los piretroides y los neonicotinoides, un agente sinérgico seleccionado entre PBO y Verbutin, y el reactante monomérico isocianúrico diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI), opcionalmente en presencia de isocianato de polimetileno-polifenilo (PAPI), que se utilizan para formar la poliurea de la pared de la microcápsula;

30 con agitación, la fase oleosa (2) se añade a la fase acuosa continua (1) para obtener microcápsulas con paredes de poliurea.

Opcionalmente, en la etapa (2) se pueden añadir disolventes verdes si el principio activo se debe solubilizar.

35 Preferentemente, la dispersión obtenida se mantiene durante un período comprendido entre 2 y 8 horas a una temperatura comprendida entre 30°C y 80°C (etapa de maduración).

40 La adición de la fase oleosa (2) a la fase acuosa (1) se lleva a cabo preferentemente con agitación, de modo que se genera en el reactor un flujo turbulento. Así se obtiene una dispersión/emulsión en un período muy breve, del orden de entre 0 y 20 minutos, preferentemente entre 1 y 15 minutos.

Preferentemente, en la etapa (2) se utiliza MDI en combinación con isocianato de polimetileno-polifenilo (PAPI).

45 El PAPI es tal como se ha definido anteriormente.

Opcionalmente, en la fase (2) se puede utilizar TDI en combinación con MDI como monómero adicional. Preferentemente se utiliza TDI combinado con MDI y PAPI.

50 El agente sinérgico preferente es PBO.

La relación de pesos agente sinérgico/principio activo, la cantidad en peso de MDI con respecto a PAPI y la relación en peso de MDI con respecto a TDI son tal como se han definido anteriormente.

55 En la etapa de maduración, la temperatura de funcionamiento máxima depende de la estabilidad del principio activo encapsulado.

60 Preferentemente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en condiciones tales como que el principio activo se encuentra en estado líquido durante la preparación de la microcápsula.

Si se desea, en la fase acuosa (1) se puede añadir como componente opcional una pequeña cantidad, comprendida entre el 0,1% y el 30% en peso de un electrolito, por ejemplo una sal, preferentemente inorgánica, con una solubilidad en agua elevada. Generalmente, las sales que se pueden utilizar son las del primer y el segundo grupos de la tabla periódica. Son ejemplos de estas sales NaCl, Ca(NO₃)₂, etc.

65 En la fase oleosa (2) se pueden añadir fotoprotectores como, por ejemplo, Tinuvin®292 y Tinuvin®326.

Para completar la formulación, pueden añadirse los componentes opcionales indicados anteriormente.

Ejemplos

- 5 Caracterización fisicoquímica
- Inercia del disolvente verde con respecto a las paredes de la cápsula
- 10 La inercia con respecto a las paredes de la cápsula se evalúa mediante el siguiente ensayo.
- El disolvente se deja en contacto con el principio activo encapsulado durante 48 horas a temperatura ambiente (20°C).
- 15 No deben producirse roturas ni hinchamientos significativos de la cápsula.
- Estabilidad de las formulaciones en dilución
- 20 La estabilidad en dilución se evalúa mediante mediciones de la suspensibilidad (sedimentación) por el método oficial CIPAC MT 161. Cuanto mayor es la suspensibilidad (sedimentación inferior), mayor es la estabilidad de la formulación.
- Ensayo de estabilidad acelerada de las formulaciones
- 25 Este ensayo se utiliza para estimar la estabilidad de las suspensiones a temperatura ambiente durante períodos de más de 1 año. El acondicionamiento de la muestra durante 14 días a 54°C corresponde por lo menos a dos años a temperatura ambiente.
- 30 Según el ensayo estándar CIPAC MT 46, al inicio y tras el acondicionamiento de la formulación durante 14 días a 54°C (ensayo de envejecimiento), los siguientes parámetros: título y eficiencia de encapsulación se determinan en la formulación.
- 35 El título del principio activo se determina por cromatografía de gases o por HPLC, según las características físicas del compuesto. Se conocen en la bibliografía métodos para el análisis cuantitativo de los piretroides y los neonicotinoides mediante las técnicas mencionadas anteriormente.
- La eficiencia de encapsulación se determina manteniendo la formulación de las microcápsulas (5 g) diluida hasta un volumen de 100 cm³ con n-hexano durante 1 minuto a temperatura ambiente (20°C) con agitación suave. Al final, la fase orgánica se recupera y se determina la cantidad de insecticida presente en la misma, que corresponde a la cantidad de insecticida sin encapsular.
- 40 La siguiente relación:
- 45
$$\frac{\text{(cantidad total de insecticida - cantidad sin encapsular)}}{\text{(cantidad total de insecticida)}}$$
 en la que la cantidad total de insecticida es la presente en la formulación total, indica la eficiencia de encapsulación.
- Ensayo granulométrico de las microcápsulas
- 50 El ensayo se lleva a cabo con un granulómetro de rayo láser (Malvern Mastersizer). Para el análisis se pesan 30-50 mg de la muestra examinada. El instrumento proporciona la curva de distribución granulométrica; como medida de la granulometría media, se toma el valor de las abscisas correspondiente a la altura máxima del pico.
- Ensayos de laboratorio para determinar la eficacia insecticida prolongada en el tiempo de las formulaciones sobre el mosquito *Culex pipiens pipens* L. (Diptera, Culicidae)
- 55 El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente, en condiciones controladas, durante 3 meses, 6 meses y 9 meses. Los insectos eran insectos adultos de dos días de edad de ambos sexos.
- 60 Para los ensayos se utilizó una cámara formada por un cono transparente con un diámetro de 10 cm que se colocó sobre una baldosa sin esmaltar (galleta) que es una composición de arcilla cruda, o sobre una baldosa esmaltada. El espacio entre los bordes del cono y la baldosa se llenó con lana de algodón y cinta adhesiva.
- 65 Las formulaciones descritas en los ejemplos (véase a continuación) se prepararon el mismo día de su aplicación sobre las baldosas y se utilizaron dentro de la primera hora posterior. Se utilizó agua desionizada para diluir las

formulaciones a la concentración deseada. Las formulaciones preparadas de este modo se aplicaron a las baldosas mediante un equipo de pulverización Potter Spray Tower Automatic Model, de Burkard Scientific.

5 El equipo se calibró con agua corriente ajustando la presión de pulverización (aproximadamente 1 bar), la velocidad de aplicación y el tipo de boquilla, a fin de obtener una pulverización de salida de 40 ml ± 10% por m².

10 Se recogieron 10 mosquitos adultos (de ambos sexos) por medio de un aspirador y se introdujeron en la cámara por soplado suave. Los mosquitos se dejaron en la cámara durante una hora. Luego se contaron los insectos paralizados (efecto paralizante). A continuación se recuperaron todos los mosquitos y se introdujeron en un recipiente sin insecticida. Luego se alimentaron con un algodón empapado con una solución de agua y azúcar. Tras 24 horas en estas condiciones, se contaron los insectos muertos (efecto letal del insecticida). Para cada tratamiento y para cada dosis se realizaron tres repeticiones del ensayo. En paralelo, se realizó un control sin tratar para establecer la mortalidad natural de los insectos utilizados en los ensayos.

15 La dosis de principio activo utilizada en los ensayos fue de 10,00 mg/m².

El producto comparativo utilizado fue el producto comercial DEMAND CS®, que contiene lambda-cialotrina a una concentración del 9,67% (p/p).

20 Las baldosas se trataron con la formulación según la presente invención a una concentración de principio activo igual a 10,00 mg/m². Tras la evaporación del agua de la formulación aplicada se llevó a cabo el primer ensayo para evaluar la actividad insecticida (t = 0). A continuación las baldosas se colocaron en una incubadora y se mantuvieron en las siguientes condiciones:

25 - temperatura: 25°C

- humedad relativa: 50-70%

30 - período de luz/oscuridad: 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad.

La eficacia prolongada de la acción insecticida residual se evaluó tras un mes, tres meses, seis meses y 9 meses desde el inicio del tratamiento y la posterior exposición de las baldosas en las condiciones indicadas anteriormente. Para cada tiempo y cada formulación se realizaron tres repeticiones. Para cada determinación se utilizaron nuevas baldosas tratadas previamente tal como se ha descrito. Durante el ensayo se llevó a cabo un control para establecer la mortalidad natural de los insectos.

35 La mortalidad media en el grupo tratado se comparó con la del grupo de control mediante la fórmula de Abbott:

$$M\% = ((Mt-Mc)/(100 - Mc)) \times 100$$

40 en la que:

M% = mortalidad correcta (%)

45 Mc = mortalidad media en el grupo de control

Mt = mortalidad media en el grupo de experimentación.

50 Se analizaron los datos de mortalidad en cuanto a su significación por métodos estadísticos adecuados, esto es, la prueba de Dunnett, la prueba de Student, ANOVA-MANOVA.

55 Las muestras preparadas en los siguientes ejemplos, una preparación comercial de un concentrado emulsionable de deltametrina y deltametrina/PBO, en las mismas concentraciones y en las mismas relaciones de peso utilizadas en las microcápsulas y el producto comercial Demand CS®, con el 9,67% de principio activo lambda-cialotrina, se analizaron para determinar su actividad insecticida y su efecto paralizante.

Los resultados del ensayo se indican en la tabla 5.

60 **Ejemplo 1 comparativo:**

Preparación de la formulación de microcápsulas denominada CS1

65 En un reactor de vidrio de 1.000 ml se prepara una solución en disolvente orgánico formada por 31 g de deltametrina con un 99% de pureza, 158 g de butóxido de piperonilo con el 94% de pureza y 200 g de biodiésel. Se calienta aproximadamente a 50°C hasta obtener una solución. A continuación, a la solución preparada de este modo se añade Voranate™ M 220 (27,3 g), que contiene el 40% en peso de MDI y el 60% en peso de PAPI, siendo la

funcionalidad media de la mezcla de monómeros isocianicos de 2,7. Se continúa agitando hasta la completa disolución.

5 Por separado, en un recipiente de vidrio de 2.000 ml, se prepara una solución acuosa mezclando 433,7 g de agua, 11 g de tensioactivo Reax™ 100 M; se continúa agitando hasta la completa disolución y se calienta a 45°C.

10 La solución acuosa de Reax™ 100 M se agita a 10.000 rpm mediante un dispersador Turrax, añadiendo rápidamente la solución preparada previamente en disolvente orgánico. Se mantiene bajo agitación durante 3 minutos y luego se añaden 26,2 g de diaminohexano con un 40% de título (% p/p) y se continúa la agitación durante 15 segundos mientras se reduce la velocidad a aproximadamente 6.400 rpm.

15 La suspensión/dispersión de microcápsulas obtenida se transfiere a un reactor de 2.000 ml para la etapa de maduración (4 horas), con agitación y manteniendo la suspensión a una temperatura de 50°C. Finalmente, la suspensión de microcápsulas se enfría en el reactor a una temperatura de 20-25°C y el producto se descarga en un recipiente de 2.000 ml, añadiéndose los siguientes componentes en las cantidades indicadas:

Componente	Tipo	Gramos
Kobate™ C	Biocida	2
Rhodopol™ 23 Pregel 2.7%	Espesante	40
Defomex™ 1510	Agente antiespumante	2
Propilenglicol	Agente anticongelante	50

La suspensión se mantiene en agitación hasta obtener una suspensión homogénea.

20 La composición de la formulación se indica en la tabla 1.

La granulometría media de las microcápsulas, determinada mediante el ensayo indicado anteriormente, es de 3,2 µm.

25 **Ejemplo 2**

Preparación de la formulación de microcápsulas CS2

30 La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo). A esta solución se le añaden 15,5 g de Voranate™ M 220 y 15,5 g de TDI (80% en peso del isómero 2,4 sustituido y 20% del isómero 2,6 sustituido) y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

35 La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 456 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 10.000 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 3 minutos.

40 La etapa de maduración de las microcápsulas y la subsiguiente etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 1. La granulometría media de las microcápsulas es de 3 µm.

45 **Ejemplo 3**

Preparación de la formulación de microcápsulas CS3

50 La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo).

A esta solución se le añaden 23,3 g de Voranate™ M 220 y 0,78 g de TDI del ejemplo 2, y se continúa agitando hasta la completa solubilización de los componentes.

55 La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 455,9 g de agua con agitación hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

60 La adición de la solución orgánica a la solución acuosa de Reax™ 100 M se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 2.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 1. La granulometría media de las microcápsulas es de 3,3 µm.

Ejemplo 4

Preparación de la formulación de microcápsulas CS4

La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo).

A esta solución se le añaden 31 g de Voranate™ M 220 y se continúa agitando hasta la completa solubilización de los componentes.

La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 456 g de agua con agitación hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa de adición de la solución orgánica a la solución acuosa de Reax™ 100 M se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 2.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 1. La granulometría media de las microcápsulas es de 3,1 µm.

Ejemplo 5

Preparación de la formulación de microcápsulas CS5

La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo).

A esta solución se le añaden 31 g de Voranate™ M 220 y la mezcla se agita hasta la completa solubilización de los componentes.

La solución Reax™ 100 M se prepara aparte disolviendo 11 g del compuesto en 456 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada del principio activo y manteniendo la agitación a 7.600 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 1 minuto.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 2. La granulometría media de las microcápsulas es de 6,5 µm.

Ejemplo 6

Preparación de la formulación de microcápsulas CS6

La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo).

A esta solución se le añaden 31 g de Voranate™ M 220 y la mezcla se agita hasta la completa solubilización de los componentes.

La solución Reax™ 100 M se prepara aparte disolviendo 11 g del compuesto en 456 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 5.200 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 1 minuto.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 2. La granulometría media de las microcápsulas es de 12 µm.

Ejemplo 7

Preparación de la formulación de microcápsulas CS7

En un recipiente de vidrio de 1.000 ml se prepara una solución de 31 g de deltametrina al 99% y 0,05 g de butóxido de piperonilo en 358 g de biodiésel. Se calienta aproximadamente a 50°C hasta obtener una solución. A esta solución se le añaden 31 g de Voranate™ M 220 y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 451 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 10.000 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 2 minutos.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la subsiguiente etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 2. La granulometría media de las microcápsulas es de 3,2 µm.

Ejemplo 8

Preparación de la formulación de microcápsulas CS8

La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo).

A esta solución se le añaden 16 g de Isonate® 125 M (diisocianato de 4,4'-difenilmetileno con un 98% de título) y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 471 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 10.000 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 2 minutos.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la subsiguiente etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 2. La granulometría media de las microcápsulas es de 3,2 µm.

Ejemplo 9

Preparación de la formulación de microcápsulas CS9

La solución orgánica de deltametrina y butóxido de piperonilo en biodiésel se prepara como en el ejemplo 1 (comparativo).

A esta solución se le añaden 8 g de Isonate® 125 M (diisocianato de 4,4'-difenilmetileno al 98%) y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 479 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 10.000 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 2 minutos.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la subsiguiente etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 comparativo.

La composición de la formulación se indica en la tabla 3. La granulometría media de las microcápsulas es de 3,3 µm.

Ejemplo 10

5

Preparación de la formulación de microcápsulas CS11

En un recipiente de vidrio de 1.000 ml se prepara una solución en disolvente orgánico pesando 103 g de lambda-cialotrina al 97%, 5 g de g de butóxido de piperonilo al 94% y 90 g de Solvesso® 200 ND. Se calienta aproximadamente a 50°C hasta obtener una solución. A continuación, a la solución preparada de este modo se añade Voranate™ M 220 (16 g), que contiene un 40% en peso de MDI y la parte restante de PAPI, siendo la funcionalidad media de la mezcla de 2,7. Se continúa agitando hasta la completa disolución.

Por separado, en un recipiente de vidrio de 2.000 ml, se prepara una solución acuosa añadiendo 500 g de agua, 11 g del tensioactivo Reax™ 100 M y agitando hasta la completa disolución, calentando a 45°C.

La solución acuosa de Reax™ 100 M se agita a 7.600 rpm mediante un dispersador Turrax, añadiendo rápidamente la solución preparada previamente en disolvente orgánico que contiene el principio activo. Se mantiene bajo agitación durante 1 minuto.

La suspensión/dispersión de microcápsulas obtenida se transfiere a un reactor de 2.000 ml para la etapa de maduración (4 horas), con agitación y manteniendo la suspensión a una temperatura de 50°C. Finalmente, la suspensión de microcápsulas se enfría en el reactor a una temperatura de 20-25°C y el producto se descarga en un recipiente de 2.000 ml, añadiéndose los siguientes componentes en las cantidades indicadas:

25

Componente	Tipo	Gramos
Kobate™ C	Biocida	1
Rhodopol™ 23 Pregel 2,7%	Espesante	70
Defomex™ 1510	Agente antiespumante	2
Propilenglicol	Agente anticongelante	5
Agua	Compleción	152

Cuando termina la adición de los componentes anteriores, la suspensión se mantiene en agitación hasta obtener una suspensión homogénea.

La composición de la formulación se indica en la tabla 3. La granulometría media de las microcápsulas es de 8,9 µm.

Ejemplo 11

Preparación de la formulación de microcápsulas CS12

35

La solución orgánica de lambda-cialotrina y butóxido de piperonilo en Solvesso® 200 ND se prepara como en el ejemplo 11.

A esta solución se le añaden 8 g de Voranate® M 220 y 8 g de TDI (80% en peso del isómero 2,4 sustituido y 20% del isómero 2,6 sustituido) y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 500 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 7.600 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 1 minuto.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 11.

50

La composición de la formulación se indica en la tabla 3. La granulometría media de las microcápsulas es de 8,3 µm.

Ejemplo 12Preparación de la formulación de microcápsulas CS13

5 La solución orgánica de lambda-cialotrina y butóxido de piperonilo en Solvesso® 200 ND se prepara como en el ejemplo 11.

A esta solución se le añaden 8 g de Voranate® M 220 y 8 g de Isonate® 125 M (diisocianato de 4,4'-difenilmetileno al 98%) y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

10 La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 500 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

15 La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 7.600 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 1 minuto.

20 La etapa de maduración de las microcápsulas y la subsiguiente etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 11.

La composición de la formulación se indica en la tabla 4. La granulometría media de las microcápsulas es de 7,9 µm.

Ejemplo 1325 Preparación de la formulación de microcápsulas CS14

La solución orgánica de lambda-cialotrina y butóxido de piperonilo en Solvesso® 200 ND se prepara como en el ejemplo 11.

30 A esta solución se le añaden 6,5 g de TDI (80% en peso del isómero 2,4 sustituido y 20% del isómero 2,6 sustituido) y 9,5 g de Isonate® 125 M (diisocianato de 4,4'-difenilmetileno al 98%) y la mezcla se agita hasta su completa solubilización.

35 La solución Reax™ 100 M se prepara disolviendo 11 g del compuesto en 500 g de agua y agitando hasta obtener una solución límpida, que se calienta a 45°C.

40 La etapa siguiente se lleva a cabo vertiendo en la solución acuosa de Reax™ 100 M la solución orgánica previamente preparada y manteniendo la agitación a 7.600 rpm mediante un dispersor Turrax durante un período de 1 minuto.

La etapa de maduración de las microcápsulas y la subsiguiente etapa de adición de los demás componentes de la formulación se llevan a cabo tal como se describe en el ejemplo 11.

45 La composición de la formulación se indica en la tabla 4. La granulometría media de las microcápsulas es de 8,6 µm.

Tabla 1
Las cantidades indicadas en la tabla están expresadas en % en peso

Ejemplo	1 comparativo	2	3	4
Formulación	CS1	CS2	CS3	CS4
Deltametrina 99%	3,10	3,10	3,10	3,10
Butóxido de piperonilo 95%	15,80	15,80	15,80	15,80
Biodiésel	20,00	20,00	20,00	20,00
Voranate™ M 220	2,73	1,55	2,33	3,10
1,6-diaminohexano 40%	2,60	-	-	-
TDI	-	1,55	0,78	-
Reax™ 100 M	1,10	1,10	1,10	1,10
Propilenglicol	5,00	5,00	5,00	5,00
Defomex™ 1510	0,20	0,20	0,20	0,20
Kobate™ C	0,10	0,10	0,10	0,10
Rhodopol™ 23 pregel. 2.7%	6,00	6,00	6,00	6,00
Agua	43,37	45,60	45,59	45,60

Tabla 2

Las cantidades indicadas en la tabla están expresadas en % en peso

Ejemplo	5	6	7	8
Formulación	CS5	CS6	CS7	CS8
Deltametrina 99%	3,1	3,1	3,1	3,1
Butóxido de piperonilo 95%	15,8	15,8	0,5	15,8
Biodiésel	20,0	20,0	35,8	20,0
Voranate™ M 220	3,1	3,1	3,1	-
Isonate® 125 M	-	-	-	1,6
Reax™ 100 M	1,1	1,1	1,1	1,1
Propilenglicol	5,0	5,0	5,0	5,0
Defomex™ 1510	0,2	0,2	0,2	0,2
Kobate™ C	0,1	0,1	0,1	0,1
Rhodopol™ 23 pregel. 2.7%	6,0	6,0	6,0	6,0
Agua	45,6	45,6	45,1	47,1

Tabla 3
Las cantidades indicadas en la tabla están expresadas en % en peso

Ejemplo	9	10	11
Formulación	CS9	CS11	CS12
Deltametrina 99%	3,1	-	-
Lambda-cialotrina 97%	-	10,3	10,3
Solvesso® 200 ND	-	9,0	9,0
Butóxido de piperonilo 95%	15,8	0,5	0,5
Biodiésel	20,0	-	-
Voranate™ M 220	-	1,6	0,8
TDI 80	-	-	0,8
Isonate® 125 M	0,8	-	-
Reax™ 100 M	1,1	1,1	1,1
Propilenglicol	5,0	5,0	5,0
Defomex™ 1510	0,2	0,2	0,2
Kobate™ C	0,1	0,1	0,1
Rhodopol™ 23 pregel. 2.7%	6,0	7,0	7,0
Agua	47,9	65,2	65,2

5

Tabla 4
Las cantidades indicadas en la tabla están expresadas en % en peso

Ejemplo	12	13
Formulación	CS13	CS14
Lambda-cialotrina 97%	10,3	10,3
Butóxido de piperonilo 95%	0,5	0,5
Solvesso® 200 ND	9,0	9,0
Voranate™ M 220	0,8	-
TDI 80	-	0,65
Isonate® 125 M	0,8	0,95
Reax™ 100 M	1,1	1,1
Propilenglicol	5,0	5,0
Defomex™ 1510	0,2	0,2
Kobate™ C	0,1	0,1
Rhodopol™ 23 pregel. 2.7%	7,0	7,0
Agua	65,2	65,2

Evaluación de los efectos paralizante y letal de las formulaciones de los ejemplos 1-4

10

El ensayo se lleva a cabo según las modalidades mencionadas anteriormente. La comparación se ha establecido con los concentrados emulsionables indicados anteriormente y con el producto Demand CS™, que contiene lambda-cialotrina, a fin de evaluar los efectos paralizante y letal prolongados en el tiempo, tal como se ha indicado anteriormente.

15

Los resultados del ensayo se indican en la tabla 5.

TABLA 5

Formulación usada	Valores de paralización (Kd) y mortalidad (m) expresados en % de los insectos tratados - t = tiempo											
	t = 0		t 7 días		t 1 mes		t 3 meses		t 6 meses		t 9 meses	
	1h Kd	24h m	1h Kd	24h m	1h Kd	24h m	1h Kd	24h m	1h Kd	24h m	1h Kd	24h m
Ejemplo 1	100	100	37	100	7	83	43	60	67	67	0	30
Ejemplo 2	100	100	100	100	85	100	55	93	100	100	67	100
Ejemplo 3	96	100	100	100	81	100	37	67	100	100	77	100
Ejemplo 4	100	100	100	100	89	100	87	100	100	100	81	100
DTM+PBO EC	100	100	0	17	3	16	0	3	0	0	0	0
DTM EC	23	30	0	10	3	13	0	10	0	0	0	0
DEMAND® CS	94	100	100	100	69	100	58	100	70	90	0	100
Controles sin tratar	0	0	13	13	3	13	0	0	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Utilización de formulaciones que comprenden microcápsulas con paredes de poliurea que pueden obtenerse mediante polimerización interfacial de diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI), presentando dichas formulaciones una actividad paralizante e insecticida prolongada de por lo menos más de 3 meses desde la aplicación,
- 5 en la que las microcápsulas comprenden:
- 10 un principio activo seleccionado de entre las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides,
- unos agentes sinérgicos seleccionados de entre butóxido de piperonilo (PBO) y 4-[1-(2-butin-1-iloxi)etil]-1,2-dimetoxibenceno (Verbutin),
- 15 estando la concentración del principio activo en la microcápsula como % en peso sobre el total de la microcápsula comprendida entre 1% y 60%,
- estando comprendido el diámetro medio de la microcápsula entre 2 μm y 50 μm .
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la actividad paralizante e insecticida prolongada es de por lo menos 6 meses a partir de la aplicación.
- 20 3. Utilización según las reivindicaciones 1-2, en la que la actividad paralizante e insecticida prolongada dura es de por lo menos 9 meses a partir de la aplicación.
- 25 4. Utilización según las reivindicaciones 1-3, en la que la poliurea de las paredes de la microcápsula se puede obtener por polimerización interfacial del diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI) en presencia de isocianato de polimetilenoipolifenilo (PAPI).
- 30 5. Utilización según las reivindicaciones 1-4, en la que la poliurea de las paredes de la microcápsula se puede obtener utilizando una cantidad en peso de MDI con respecto a PAPI comprendida entre 20:80 y 80:20.
6. Utilización según las reivindicaciones 1-5, en la que la relación ponderal agente sinérgico/principio activo está comprendida entre 0,02 y 50.
- 35 7. Utilización según las reivindicaciones 1-6, en la que la poliurea de las paredes de la microcápsula se puede obtener utilizando TDI en combinación con MDI, estando comprendida la relación en peso entre MDI y TDI entre 10:90 y 100:0.
- 40 8. Utilización según la reivindicación 7, en la que el TDI se utiliza en combinación con MDI y PAPI.
9. Utilización según las reivindicaciones 1-8, en la que las microcápsulas comprenden disolventes orgánicos que presentan las propiedades siguientes:
- 45 una baja volatilidad,
- una solubilización del principio activo a temperatura ambiente por lo menos a una concentración de 1% en peso,
- una inmiscibilidad total con agua.
- 50 10. Utilización según la reivindicación 9, en la que los disolventes orgánicos se seleccionan de entre:
- alquilbenzenos $\text{C}_9\text{-C}_{20}$, preferentemente $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$, y su mezcla, en la que el alquilo es lineal o ramificado, ésteres de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de ácidos bicarboxílicos $\text{C}_3\text{-C}_{14}$, ésteres de alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ de ácidos carboxílicos o hidroácidos alifáticos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ o sus mezclas, y ésteres metílicos de ácidos grasos $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ saturados o insaturados o su mezcla, ésteres de alquilo $\text{C}_7\text{-C}_9$ de ácido acético.
- 55 11. Utilización según las reivindicaciones 1-10, en la que los piretroides se seleccionan de entre: d-aletrina, bifentrina, ciflutrina, β -ciflutrina, λ -cialotrina, cipermetrina, α -cipermetrina, deltametrina, esbiotrina, etofenprox, fenotrina, d-fenotrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, praletrina, tetrametrina, d-tetrametrina, trans-flutrina, extractos de piretro y sus mezclas.
- 60 12. Utilización según las reivindicaciones 1-10, en la que los neonicotinoides se seleccionan de entre: acetamiprid, imidacloprid, tiacloprid.

13. Utilización según las reivindicaciones 1-12, en la que las formulaciones de piretroides y neonicotinoides se utilizan para aplicaciones profesionales, para aplicaciones domésticas para la desinfestación de establos y cobertizos de animales domésticos y de zonas residenciales e industriales.
- 5 14. Formulaciones de microcápsulas que presentan paredes de poliurea que pueden obtenerse por polimerización interfacial del monómero isocianúrico diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI), en las que las microcápsulas comprenden:
- 10 un principio activo seleccionado de entre las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides,
unos agentes sinérgicos seleccionados entre butóxido de piperonilo (PBO) y Verbutin,
- estando la concentración del principio activo en la microcápsula expresada como % en peso sobre el total de la microcápsula comprendida entre 1% y 60%, preferentemente entre 2,5% y 55%, más preferentemente entre 5% y 50%,
- 15 estando comprendido el diámetro medio de las cápsulas entre 2 μm y 50 μm , preferentemente entre 5 μm y 30 μm , más preferentemente entre 6 μm y 20 μm .
- 20 15. Formulaciones de microcápsulas según la reivindicación 14, en las que la pared de poliurea de la microcápsula se puede obtener por polimerización interfacial de MDI en presencia de PAPI.
16. Formulaciones según la reivindicación 14, en las que la pared de poliurea de la microcápsula se puede obtener por polimerización interfacial de TDI en combinación con MDI.
- 25 17. Formulaciones según la reivindicación 14, en las que la pared de poliurea de la microcápsula se puede obtener por polimerización interfacial de TDI en combinación con MDI y PAPI.
18. Formulaciones de microcápsulas según las reivindicaciones 14-17, en las que el agente sinérgico es el PBO.
- 30 19. Formulaciones de microcápsulas según las reivindicaciones 14-18, que comprenden agentes dispersantes, espesantes, antiespumantes, anticongelantes, agentes antifúngicos, fotoprotectores y agentes de adherencia.
20. Formulaciones de microcápsulas según las reivindicaciones 14-19, en las que los agentes fotoprotectores se seleccionan de entre benzotriazolas, benzofenonas y aminas estéricamente impedidas (HALS).
- 35 21. Procedimiento para preparar microcápsulas de las formulaciones según las reivindicaciones 14-20, que comprende las etapas siguientes:
- 40 (1) preparar una fase acuosa que contiene por lo menos un tensioactivo,
- (2) preparar una fase oleosa que contiene un principio activo seleccionado de entre las clases de los piretroides y/o los neonicotinoides, un agente sinérgico seleccionado de entre PBO y Verbutin, y el reactivo monomérico isocianúrico diisocianato de 4,4'-difenilmetileno (MDI),
- 45 añadiéndose la fase oleosa (2) a la fase acuosa (1) a fin de obtener la microcápsula de poliurea.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que en la etapa (2) se utiliza MDI en combinación con PAPI.
- 50 23. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que en la etapa (2) se utiliza TDI en combinación con MDI.
24. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que en la etapa (2) se utiliza TDI en combinación con MDI y PAPI.
- 55 25. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que en la etapa (2) se añaden disolventes orgánicos que presentan las propiedades siguientes:
- baja volatilidad,
- 60 solubilización del principio activo a temperatura ambiente por lo menos a una concentración de 1% en peso, inmiscibilidad total con agua.