

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 678**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2003 PCT/EP2003/05163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2003 WO03099005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2003 E 03730058 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1513400**

54 Título: **Formulaciones en microcápsulas**

30 Prioridad:

29.05.2002 DE 10223916

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

22.02.2017

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WOLF, HILMAR;
BAUR, PETER y
ZIMMERMANN, MANFRED**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 602 678 T3

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

DESCRIPCIÓN

Formulaciones en microcápsulas

La presente invención se refiere a nuevas formulaciones en microcápsulas, a un procedimiento para su preparación y a su uso para la aplicación de principios activos agroquímicos.

5 Se sabe ya, que la actividad biológica de los principios activos agroquímicos se aumenta si se combinan caldos pulverizables, listos para su aplicación, de principios activos agroquímicos con favorecedores de la penetración o con formulaciones de favorecedores de la penetración y, a continuación, se aplican estas mezclas. El inconveniente en este procedimiento consiste sin embargo en que los componentes tienen que mezclarse inmediatamente antes de la aplicación. En este caso no se garantiza siempre una distribución homogénea del favorecedor de la penetración en la preparación. Además la dosificación exacta de los componentes requiere mucho tiempo.

Además se han descrito ya agentes para el tratamiento de las plantas, que contienen, además de los principios activos agroquímicos y de los aditivos usuales, también favorecedores de la penetración en la formulación (véase, por ejemplo, el documento EP 0 579 052). Sin embargo las preparaciones de este tipo presentan frecuentemente una estabilidad insuficiente para las finalidades prácticas. De este modo se observa, en muchos casos, que se forman grandes cristales del principio activo y, de este modo, se perjudica la aplicación de los caldos pulverizables o incluso se hace imposible.

El documento WO 90/08468 describe un favorecedor de la penetración que está encapsulado junto con un principio activo agroquímico.

Se han encontrado ahora nuevas formulaciones en microcápsulas, constituidas por

20 A) una fase dispersa, en forma de partículas, de microcápsulas, que

- presentan vainas de poliurea y/o de poliuretano con un espesor medio de capa entre 5 y 20 nm y
 - como relleno de la cápsula constituido por - al menos un favorecedor de la penetración así como - al menos un aditivo seleccionado del grupo de los emulsionantes aniónicos o neutros y de los hidrocarburos aromáticos como disolvente,
- 25 y

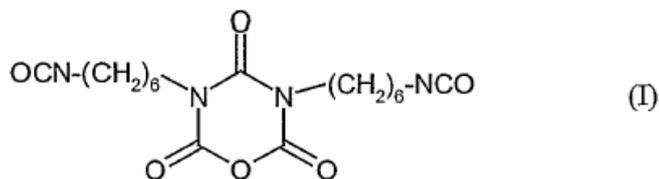
B) una suspensión que contiene

- al menos un principio activo agroquímico sólido,
 - aditivos,
 - agua y
- 30 • en caso dado uno o varios principios activos agroquímicos líquidos a temperatura ambiente.

Se ha encontrado además que las formulaciones en microcápsulas según la invención pueden obtenerse si

a) en una primera etapa se dispersa una mezcla de

- al menos un favorecedor de la penetración,
 - al menos un poli-isocianato del grupo de los isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos, isocianatos cicloalifáticos y/o del isocianato de la fórmula
- 35



y

- al menos un aditivo seleccionado del grupo de los emulsionantes aniónicos o neutros y de los hidrocarburos aromáticos como disolvente en una fase acuosa de
- 40
- uno o varios coloides protectores,
 - agua y
 - en caso dado uno o varios emulsionantes,

b) se añade a la mezcla, formada en este caso, en una segunda etapa, al menos una diamina, poliamina, dialcohol, polialcohol y/o aminoalcohol,

45 y

c) la dispersión de microcápsulas obtenida se libera, en una tercera etapa, en caso dado total o parcialmente de

la fase líquida y a continuación se agita con una suspensión de

- al menos un principio activo agroquímico sólido,
- aditivos y
- en caso dado uno o varios principios activos agroquímicos líquidos a temperatura ambiente.

5 Se ha encontrado, además, que las formulaciones en microcápsulas según la invención son adecuadas de una manera muy buena para la aplicación de los principios activos agroquímicos, contenidos, sobre las plantas y/o sobre su hábitat.

Finalmente se ha encontrado que las preparaciones en microcápsulas, que presentan

- vainas constituidas por poliurea y/o poliuretano con un espesor medio de capa entre 5 y 20 nm y

10 • como relleno de la cápsula

- al menos un favorecedor de la penetración así como
- en caso dado aditivos,

en caso dado en mezcla con

- uno o varios diluyentes y/o

15 • aditivos,

pueden emplearse de una manera muy buena para mejorar la actividad de los agentes para el tratamiento de las plantas.

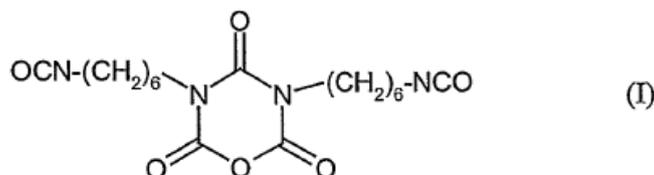
20 Sorprendentemente las formulaciones en microcápsulas según la invención presentan una biodisponibilidad claramente mejor y más rápida de los principios activos agroquímicos contenidos que las suspensiones correspondientes de los principios activos, en las cuales no están presentes favorecedores de la penetración. Tomando como base el estado de la técnica conocido con anterioridad era de suponer que la actividad de los favorecedores de la penetración únicamente podría desarrollarse cuando estuviese libremente disponible en las formulaciones. En contra de lo que se esperaba, los favorecedores de la penetración microencapsulados son capaces incluso de aumentar la biodisponibilidad de los principios activos agroquímicos en la misma magnitud.

25 Las formulaciones en microcápsulas según la invención se caracterizan por una serie de ventajas. De este modo pueden ponerse en el comercio por el fabricante, en forma lista para su aplicación, preparados combinados constituidos por favorecedores de la penetración microencapsulados y por la suspensión del principio activo. Ya no se necesita la preparación complicada de una mezcla de tanque inmediatamente antes de la aplicación. Además es favorable que las formulaciones en microcápsulas según la invención son estables incluso durante el
30 almacenamiento bajo condiciones prácticas.

Las formulaciones en microcápsulas según la invención se caracterizan por las microcápsulas, presentes en la fase dispersa y por los componentes contenidos en la suspensión.

35 En el caso de las vainas de las microcápsulas en las formulaciones según la invención se trata de poliureas y/o poliuretanos que se obtienen por reacción de uno o varios poli-isocianatos con diaminas, poliaminas, dialcoholes, polialcoholes y/o aminoalcoholes.

Como isocianatos entran en consideración en este caso los diisocianatos o bien los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como el isocianato de la fórmula



De manera ejemplificativa pueden citarse

40 hexano-1,6-diisocianato,
4,4'-metilen-bis-ciclohexil-isocianato,
toluilen-diisocianato,
2H-1,3,5-oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion-3,5-bis-(6-isocianato-hex-1-il) de la fórmula (I),
difenilmetano-diisocianato así como isómeros y homólogos con funcionalidad mayor de los mismos.

Las aminas, que entran en consideración como componentes para la reacción, son preferentemente diaminas y poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, primarias y secundarias. A modo de ejemplo pueden citarse:

5 etilendiamina-(1,2), dietilentriamina, trietilentetramina, bis-(3-aminopropil)-amina, bis-(2-metilaminoetil)-metilamina, 1,4-diamino-ciclohexano, 3-amino-1-metilaminopropano, N-metil-bis-(3-aminopropil)-amina, 1,4-diamino-n-butano, 1,6-diamino-n-hexano y carbonato de guanidina.

Son preferentes, también, las aminas que se forman mediante reacción de los isocianatos citados como preferentes, con agua.

Los alcoholes, que entran en consideración como componentes de la reacción son, preferentemente, dialcoholes o polialcoholes primarios o secundarios, alifáticos. Como ejemplos pueden citarse:

10 etanodiol, propanodiol-(1,2), propanodiol-(1,3), butanodiol-(1,4), pentanodiol-(1,5), hexanodiol-(1,6), glicerina y dietilenglicol.

Como componentes de la reacción son preferentes, además, aminoalcoholes alifáticos tal como por ejemplo la trietanolamina.

15 Como favorecedores de la penetración, que están contenidos en las microcápsulas de las formulaciones según la invención, entran en consideración todos los productos usuales que sean capaces de mejorar la penetración de los productos agroquímicos en las plantas. Preferentemente entran en consideración aceites minerales, aceites vegetales, ésteres de aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos con 10 hasta 20 átomos de carbono en la parte ácida y 1 hasta 10 átomos de carbono en la parte alcohólica, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados con 4 hasta 12 átomos de carbono en la parte ácida y con 1 hasta 8 átomos de carbono en cada parte alcohólica, y además también alcanol-alcoxilatos.

Como ejemplos de favorecedores de la penetración pueden citarse:

aceites minerales,

25 aceite de colza, aceite de girasol, aceite de semillas de maíz, aceite de semillas de linaza, aceite de nabo, aceite de oliva, aceite de algodón,

éster metílico del aceite de colza, éster etílico del aceite de colza, éster metílico del aceite de nabo, éster etílico del aceite nabo,

laurato de etil-hexilo,

succinato de dibutilo, adipato de dibutilo, ftalato de dibutilo, así como alcanol-alcoxilatos de la fórmula

30
$$R-O-(AO)_m-R^1 \quad (I)$$

en la que

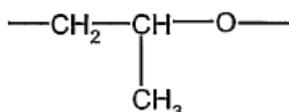
R significa alquilo o alquileo de cadena lineal o de cadena ramificada, con 4 hasta 20 átomos de carbono,
 AO significa un resto de óxido de etileno, un resto de óxido de propileno, un resto de óxido de butileno o
 35 significa mezclas formadas por restos de óxido de etileno y óxido de propileno o restos de óxido de butileno,
 m significa números desde 1 hasta 30 y
 R¹ significa hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

Un grupo especialmente preferente de favorecedores de la penetración está constituido por los alcanolalcoxilatos de la fórmula

40
$$R-O-(-EO)_p-(-PO)_q-R^1 \quad (Ia)$$

en la que

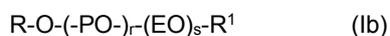
R tiene el significado anteriormente indicado,
 EO significa -CH₂-CH₂-O-,
 PO significa



45

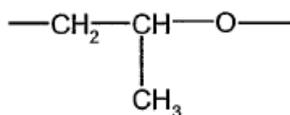
- o -CH₂-CH₂-CH₂-O-,
 p significa números desde 0 hasta 3,
 q significa números desde 1 hasta 6 y
 R¹ significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o n-butilo, i-butilo.

5 Otro grupo especialmente preferente de favorecedores de la penetración son alcohol-alcoxilatos de la fórmula



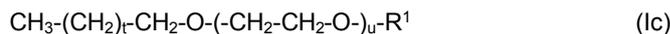
en la que

- R tiene el significado anteriormente indicado,
 EO significa -CH₂-CH₂-O-,
 PO significa



- o -CH₂-CH₂-CH₂-O-,
 r significa números desde 1 hasta 6,
 s significa números desde 1 hasta 3 y
 R¹ significa metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o significa hidrógeno.

Otro grupo especialmente preferente de favorecedores de la penetración son los alcohol-alcoxilatos de la fórmula



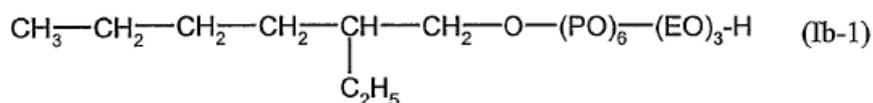
en la que

- t significa números desde 8 hasta 13,
 u significa números desde 0 hasta 3 y
 R¹ significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

En las fórmulas anteriormente indicadas,

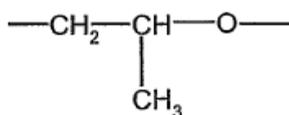
- R significa preferentemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, i-octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitilo, estearilo o eicosilo.

Como ejemplo de un alcohol-alcoxilato de la fórmula (1b) puede citarse el alcoxilato de 2-etil-hexilo de la fórmula



en la que

- EO significa -CH₂-CH₂-O-,
 PO significa



o -CH₂-CH₂-CH₂-O-, y

los números 6 y 3 representan valores promedio.

Los alcohol-alcoxilatos especialmente preferentes de la fórmula (1c) son compuestos de esta fórmula, en los cuales

- t significa números desde 9 hasta 12 y
 u significa números desde 0 hasta 3.

Los alcohol-alcoxilatos están definidos en general por medio de las fórmulas anteriores. En el caso de estas sustancias se trata de mezclas de productos del tipo indicado con longitudes variables de las cadenas. Así pues

para los índices se calculan valores promedio, que pueden desviarse de números enteros.

De manera ejemplificativa pueden citarse los alcanol-alcoxilatos de la fórmula (Ic), en la que

- 5 t significa el valor promedio de 10,5,
u significa el valor promedio de 3,0 y
R¹ significa metilo.

Los alcanol-alcoxilatos de las fórmulas indicadas son conocidos o pueden prepararse según los métodos conocidos (véanse las publicaciones WO 98-35 553, WO 00-35 278 y EP-A 0 681 865).

Como aditivos, que pueden estar contenidos en las microcápsulas de las formulaciones según la invención, entran en consideración emulsionantes y disolventes orgánicos inertes.

- 10 Como emulsionantes entran en consideración preferentemente los emulsionantes aniónicos o neutros. De manera ejemplificativa pueden citarse los estiril-fenol-alcoxilatos.

Como disolventes orgánicos inertes pueden estar presentes, preferentemente hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno o Solvesso®.

- 15 La suspensión, que está presente en las formulaciones según la invención contiene, además de las microcápsulas, uno o varios principios activos agroquímicos, sólidos a temperatura ambiente. En este caso se entenderán por principios activos agroquímicos los fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, molusquicidas, herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas.

Como ejemplos de fungicidas pueden citarse:

- 20 2-anilino-4-metil-6-ciclopropilpirimidina; 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4'-trifluoro-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida; 2,6-dicloro-N-(4-trifluoro-metilbencil)-benzamida; (E)-2-metoximino-N-metil-2-(2-fenoxifenil)-acetamida; sulfato de 8-hidroxi-quinolina; (E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato de metilo; (E)-metoximino[alfa-(o-toliloxi)-o-tolil]acetato de metilo; 2-fenilfenol (OPP), ampropilfos, anilazina, azaconazol, benalaxilo, benodanilo, benomilo, binapacril, bifenilo, bitertanol, blasticidina-S, bromuconazol, bupirimato, butiobato,
- 25 polisulfuro de calcio, captafol, captano, carbendazim, carboxina, quinometionato (Quinometionat), cloroneb, cloropicrina, clorotalonil, clozolinato, cufraneb, cimoxanil, ciproconazol, ciprofuram, carpropamida, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanida, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, dinocap, difenilamina, dipiritió, ditalimfos, ditanona, dodina, drazoxolona, epoxiconazol, etirimol, etridiazol,
- 30 fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenitropano, fepiclonil, fentinacetato, fentinhidróxido, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, fluoromida, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, ftalida, fuberidazol, furalaxil, furmeciclox, fenhexamida, guazatina,
- 35 hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminocetadina, iprobenfos (IBP), iprodiona, isoprotilano, iprovalicarb, kasugamicina, mancopper, mancozeb, maneb, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metsulfovax, miclobutanil,
- 40 dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, oxadixilo, oxamocarb, oxicarboxina, pefurazoat, penconazol, pencicurona, fosdifeno, pimaricina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piroquilona, quintozeno (PCNB), quinoxifen,
- 45 tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tiofanat-metilo, tiram, tolclifos-metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triazóxido, triclamida, tricclazol, triflumizol, triforina, triticonazol, trifloxiestrobina, validamicina A, vinclozolina, zineb, ziram,
- 50 2-[2-(1-cloro-ciclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona
3-(1-[2-(4-[2-clorofenoxi]-5-fluoropirimid-6-iloxi)-fenil]-1-(metoximino)-metil)-5,6-dihidro-1,4,2-dioxazina
y
2-(2-[6-(3-cloro-2-metil-fenoxi)-5-fluoro-pirimid-4-iloxi]-fenil)-2-metoximino-N-metil-acetamida.

Como ejemplos de bactericidas pueden citarse:

bronopol, diclorofeno, nitrapirina, octilina, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, tecloftalam.

Como ejemplos de insecticidas, acaricidas y nematocidas pueden citarse:

abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, alfametrina, amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azinfos A, azinfos M, azociclotina,
 5 4-bromo-2-(4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, betaciflutrina, bifentrina, BPMC, brofenprox, bromofos A, bufencarb, buprofezina, butocarboxina, butilpiridaben, cadusafos, carbarilo, carbofurano, carbofenotiona, carbosulfano, cartap, cloetocarb, cloretoxifos, clorfluazurona, clormefos, N-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-N'-ciano-N-metil-etanimidamida, clorpirifos, clorpirifos M, cis-resmetrina, clocitrina, clofentezin, cianofos, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatin, cipermetrina, ciromazina, clotianidina,
 10 deltametrina, demeton-M, demeton-S, demeton-S-metilo, diafentiurona, diazinona, diclofentiona, diclorvos, diclifos, dicrotofos, dietiona, diflubenzurona, dimetoato, dimetilvinfos, dioxationa, emamectina, esfenvalerato, etiofencarb, etofenprox, etoprofos, fenamifos, fenazaquina, fenbutatinóxido, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiroximato, fenvalerato, fipronil, fluazurona, flucicloxurona, flucitrinato, flufenoxurona, flufenprox, fluvalinato, fonofos, formotiona, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb,
 15 HCH, heptenofos, hexaflumuron, hexyiazox, imidacloprid, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isoprocarb, isoxationa, ivermectina, lambda-cihalotrina, lufenuron, mecarbam, mevinfos, mesulfenfos, metaldehído, metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarb, metomil, metolcarb, milbemectina, monocrotofos, moxidectina,
 20 naled, NC 184, nitenpiram, oxamilo, oxideprofos, permetrina, fosalona, fosmet, fosfamidona, pirimicarb, profenofos, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, protoato, pimetrozina, piraclofos, piridafentiona, piresmetrina, pirethrum, piridaben, pirimidifen, piriproxifen, quinalfos,
 25 salitiona, sebufos, silafluofeno, sulfotep, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimifos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbam, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiafenox, tiametoxam, tiodicarb, tiofanox, tiometona, turingiensina, tralometrina, transflutrina, triarateno, triazurona, tricloforona, triflumurona, trimetacarb, vamidotona, XMC, xililcarb, zetametrina.

30 Como ejemplos de molusquicidas pueden citarse metaldehído y metiocarb.

Como ejemplos de herbicidas puede citarse:

anilidas, tales como por ejemplo diflufenican y propanil; ácidos arilcarboxílicos, tales como por ejemplo ácido dicloropicolínico, dicamba y picloram; ácidos ariloxialcanoicos, tales como por ejemplo 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, fluoxipir, MCPA, MCPP y triclopir; éster de ácido ariloxi-fenoxi-alcanoico, tales como por ejemplo diclofop-metil,
 35 fenoxaprop-etilo, haloxifop-metilo y quizalofop-etilo; azinonas, tales como por ejemplo cloridazona y norflurazona; carbamatos, tales como por ejemplo clorprofam, desmedifam, fenmedifam y profam; cloracetanilida, tales como por ejemplo alaclor, metazaclor, pretilaclor y propaclor; dinitroanilinas, tales como por ejemplo orzalina, pendimetalina y trifluralina; difenil éteres, tales como por ejemplo acifluorfen, bifenox, fluoroglicofen, fomesafen, halosafen, lactofen y oxfluorfen; ureas, tales como por ejemplo clortoluron, diuron, fluometuron, isoproturon, linuron y metabenzotiazuron; hidroxilaminas, tales como por ejemplo aloxidim, cletodim, cicloxidim, setoxidim y tralcoxidim; imidazolinonas, tales como por ejemplo imazetapir, imazametabenz, imazapir e imazaquin; nitrilos, tales como por ejemplo bromoxinil, biclobenil e ioxinil; oxiacetamidas, tales como por ejemplo mefenacet; sulfonilureas, tales como por ejemplo amidosulfuron, bensulfuron-metilo, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinosulfuron, metsulfuron-metilo, nicosulfuron, primisulfuron, pirazosulfuron-etilo, tifensulfuron-metilo, triasulfuron y tribenuron-metilo; tiolcarbamatos, tales como por ejemplo butilato, cicloato, dialato, EPTC, esprocarb, molinato, prosulfocarb y trialato; triazina, tales como por ejemplo atrazina, cianazina, simazina, simetrina, terbutrina y terbutilazina; triazinonas, tales como por ejemplo hexazinona, metamitrona y metribuzina; otros, tales como por ejemplo aminotriazol, benfuresato, bentazona, cinmetilina, clomazona, clopiralid, difenzoquat, ditiopir, etofumesato, fluorocloridona, glufosinato, glifosato, isoxaben, piridato, quinclorac, quinmerac, sulfosato, tridifano, sulcotrionas y propoxicarbazona-sodio. Además se mencionan 4-amino-N-(1,1-dimetiletil)-4,5-dihidro-3-(1-metiletil)-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida y éster de 2-(((4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-3-propoxi-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonil)-amino)sulfonil)-metilo de ácido benzoico.

Como ejemplos de reguladores del crecimiento de las plantas pueden citarse cloruro de clorocolina y etefon.

55 Como aditivos, que pueden estar contenidos en la suspensión acuosa de las formulaciones según la invención, entran en consideración emulsionantes, dispersantes, alcohol polivinílico, coloides protectores, desespumantes, agentes para la conservación y espesantes. En este caso las suspensiones contienen uno o varios aditivos.

Como emulsionantes y agentes dispersantes entran en consideración en este caso, preferentemente, productos no iónicos y aniónicos con propiedades tensioactivas.

- 5 Como ejemplos de emulsionantes no iónicos pueden citarse los productos conocidos bajo las denominaciones Pluronic PE 10 100 (firma BASF) y Atlox 4913 (firma Uniquema). Además entran en consideración etoxilatos de triestiril-fenol y N-alkuil-pirrolidonas. Como ejemplos de emulsionantes aniónicos pueden citarse los sulfonatos de lignina, los productos de condensación del ácido naftalinsulfónico-formaldehído, que se encuentran en el comercio bajo la denominación Baykanol SL (= producto de condensación de ditoliléter sulfonado con formaldehído), producto de la firma Bayer AG, así como etoxilatos de triestiril-fenol fosfatados o sulfatados, debiéndose citar especialmente Sprophor SLK y Soprophor 4D 384 (firma Rhodia).
- 10 Como coloides protectores entran en consideración todos los productos empleables usualmente para esta finalidad en los agentes para el tratamiento de las plantas. Preferentemente pueden emplearse alcoholes polivinílicos, sulfonatos de lignina, derivados de la celulosa, goma arábica, mezclas de alcohol polivinílico y de goma arábica, polivinilpirrolidonas, poliácridatos, polimetacrilatos así como productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos con formaldehído.
- 15 Como espesantes entran en consideración todos los productos empleables usualmente para esta finalidad en los agentes para el tratamiento de las plantas. Son preferentes Kelzan® (agente espesante tixotrópico a base de xantano), ácidos silícicos y atapulgita.
- Como agentes para la conservación entran en consideración todas las substancias presentes usualmente para esta finalidad en los agentes para el tratamiento de las plantas. Como ejemplos pueden citarse Preventol® (Bayer AG) y Proxel®.
- 20 Como desespumantes entran en consideración todos los productos empleables usualmente para esta finalidad en los agentes para el tratamiento de las plantas. Preferentemente pueden citarse derivados de silano tales como poli-dimetilsiloxano y estearato de magnesio.
- En la suspensión acuosa de las formulaciones según la invención pueden estar contenidos, además, también uno o varios principios activos agroquímicos, líquidos a temperatura ambiente.
- 25 La composición de las formulaciones en microcápsulas según la invención puede variar dentro de amplios límites. La proporción de la fase encapsulada, dispersa, con relación al conjunto de la formulación se encuentra comprendida, en general, entre un 10 y un 40 % en peso, preferentemente entre un 15 y un 35 % en peso.
- 30 Las microcápsulas están constituidas por vainas de las cápsulas y por el contenido de las cápsulas. Las vainas de las cápsulas tienen, en general, un espesor de pared comprendido entre 5 y 20 nanómetros (= nm), preferentemente comprendido entre 5 y 12 nanómetros. El tamaño de las microcápsulas puede variar dentro de determinados límites. De este modo el diámetro medio de las microcápsulas se encuentra comprendido, en general, entre 1 y 5 µm, preferentemente entre 2 y 4 µm. El diámetro medio se define de modo que el 50 % de la masa de todas las partículas es menor y el 50 % es mayor que este valor.
- La composición del contenido de las cápsulas puede variar igualmente dentro de determinados límites. En el interior de las microcápsulas está contenido, en general
- 35 - entre un 50 y un 100 % en peso, preferentemente entre un 70 y un 100 % en peso de los favorecedores de la penetración, y
- entre un 0 y un 50 % en peso, preferentemente entre un 0 y un 30 % en peso de aditivos.
- En la fase acuosa de las formulaciones en microcápsulas según la invención, la proporción de los componentes individuales puede variar dentro de amplios límites. De este modo las concentraciones
- 40 - de principios activos agroquímicos sólidos, están comprendidas, en general, entre un 5 y un 40 % en peso, preferentemente entre un 10 y un 35 % en peso,
- de los aditivos está comprendida en general entre un 2 y un 15 % en peso, preferentemente entre un 3 y un 12 % en peso,
- 45 - de agua está comprendida en general entre un 30 y un 70 % en peso, preferentemente entre un 40 y un 60 % en peso y
- de principios activos agroquímicos, que son líquidos a la temperatura ambiente, en general entre un 0 y un 35 % en peso, preferentemente entre un 0 y un 30 % en peso.
- La preparación de las formulaciones en microcápsulas según la invención se lleva a cabo de tal manera que
- en primer lugar se lleva a cabo el microencapsulado y
- 50 - la dispersión de las microcápsulas, obtenida, se mezcla, en caso dado tras eliminación parcial o completa de la fase líquida

- con una suspensión de la composición deseada.

5 En la realización del procedimiento según la invención entran en consideración preferentemente aquellos componentes que se han citado ya como preferentes en relación con la descripción de las formulaciones en microcápsulas según la invención. En este caso se emplearán los componentes en proporciones cuantitativas tales, que en las formulaciones resultantes, las concentraciones en los componentes individuales se encuentren en los intervalos ya citados.

10 En la primera etapa del procedimiento según la invención se procede, en general, de tal manera que se dispersa una mezcla de al menos un favorecedor de la penetración, por al menos un poli-isocianato y aditivos, bajo agitación intensa, en una fase acuosa constituida por el coloide protector, en caso dado en mezcla con uno o varios emulsionantes y agua. En este caso la proporción entre el favorecedor de la penetración y el isocianato puede variar dentro de determinados límites. Sobre 1 parte en peso del favorecedor de la penetración se emplean, en general, entre 0,005 y 0,05 partes en peso, preferentemente entre 0,005 y 0,04 partes en peso de isocianato.

Las temperaturas durante la preparación de esta mezcla pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 10°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 90°C.

15 La dispersión, preparada en la primera etapa, se combina en la segunda etapa del procedimiento según la invención bajo agitación lenta con al menos una diamina, poliamina, dialcohol, polialcohol y/o aminoalcohol y a continuación se continúa agitando hasta que finalice el microencapsulado inicial.

20 En una variante preferente del procedimiento se genera la diamina o bien la poliamina, haciéndose reaccionar con agua el isocianato empleado en la primera etapa y a continuación se deja reaccionar la diamina o bien la poliamina, formada, con el poli-isocianato remanente. En este caso es innecesaria una adición especial de amina.

25 En la realización de esta segunda etapa del procedimiento según la invención puede variar dentro de determinados límites la proporción entre el isocianato y el componente amina o bien el componente alcohol. En general se emplean sobre 1 mol de isocianato, desde 0,8 hasta 1,5 equivalentes de componente amina o bien de componente alcohol. Preferentemente se eligen las cantidades de isocianato y de amina o bien de alcohol de tal manera, que estén presentes cantidades equimolares de grupos isocianato y de grupos amina o bien de grupos hidroxilo.

Las temperaturas de la reacción en la realización de la segunda etapa del procedimiento según la invención pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 40°C y 80°C, preferentemente entre 50°C y 70°C.

30 En la tercera etapa del procedimiento según la invención se agita la dispersión de microcápsulas, preparada previamente, bien directamente o tras concentración por evaporación previa, con una suspensión de un principio activo agroquímico, sólido, aditivos y, en caso dado, uno o varios principios activos agroquímicos líquidos a temperatura ambiente. Cuando la dispersión de las microcápsulas deba concentrarse por evaporación, esto se llevará a cabo preferentemente a bajas temperaturas bajo presión reducida.

35 Las suspensiones, con las cuales se agitan las dispersiones de las microcápsulas en la tercera etapa del procedimiento según la invención, están constituidas por concentrados en suspensión de principios activos agroquímicos. Estos concentrados contienen, además del principio activo, también agua y aditivos.

40 Como aditivos entran en consideración en este caso espesantes, agentes para la conservación, desespumantes y agentes dispersantes. Pueden emplearse preferentemente aquellas sustancias que han sido citadas ya como espesantes, agentes para la conservación, desespumantes y dispersantes preferentes en relación con la descripción de las suspensiones en microcápsulas según la invención. Como principios activos agroquímicos entran en consideración en este caso aquellos que han sido citados ya como componentes agroquímicos de la fase acuosa en relación con la descripción de las dispersiones en microcápsulas según la invención.

45 Las proporciones cuantitativas, en las cuales se mezclan la dispersión en microcápsulas y el concentrado en suspensión, pueden variar dentro de amplios límites. En general se emplean los componentes en proporciones tales que por 1 parte en peso del principio activo agroquímico estén presentes entre 0,3 y 4 partes en peso, preferentemente entre 0,5 y 3 partes en peso del favorecedor de la penetración en forma microencapsulada.

Las temperaturas en la realización de la tercera etapa del procedimiento según la invención pueden variar, a su vez, dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas entre 10°C y 50°C, preferentemente entre 10°C y 40°C.

50 El procedimiento según la invención se lleva a cabo, en general, bajo presión atmosférica.

En la forma indicada anteriormente pueden fabricarse formulaciones en microcápsulas según la invención, en las cuales estén contenidos ya todos los componentes que sean necesarios para la aplicación. Sin embargo no es obligatoriamente necesario combinar las dispersiones en microcápsulas, obtenidas tras la segunda etapa, con concentrados adicionales en suspensión de principios activos. En lugar de ello puede añadirse, también, la

dispersión en microcápsulas, obtenida después de la segunda etapa, ulteriormente en el tiempo, en el procedimiento de mezcla en tanque, a una suspensión usual en el comercio, de uno o varios principios activos agroquímicos.

- 5 Las formulaciones en microcápsulas, según la invención, son adecuadas de una manera excelente para la aplicación de los principios activos agroquímicos, contenidos, sobre plantas y/o sobre su hábitat. Estas garantizan una penetración eficaz de los principios activos agroquímicos contenidos en las plantas a ser tratadas, puesto que los favorecedores de la penetración desarrollan su actividad completa.

Las formulaciones en microcápsulas, según la invención, pueden emplearse en la práctica bien como tales o tras dilución previa con agua. La aplicación se lleva a cabo en este caso según los métodos usuales, es decir por ejemplo mediante regado, inyección o pulverización.

- 10 Las cantidades aplicadas de las formulaciones en microcápsulas, según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. Estas dependen de los principios activos agroquímicos correspondientes y de su contenido en las formulaciones en microcápsulas.

La invención se explica por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos de preparación

15 Ejemplo 1

- 20 Se dispersa una mezcla de 215 g de laurato de etilhexilo y 4,8 g de toluilendiisocianato con ayuda de un dispersor, a 10.000 rpm, en el transcurso de un minuto, con 227 g de una solución del 1 % en peso de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88®) en agua, en mezcla con 0,5 g de un desespumante de silicona, a 23°C. A continuación se añaden 1,9 g de una solución al 50 % en peso de dietilentriamina en agua. La mezcla de la reacción resultante se calienta, en el transcurso de dos horas hasta 70°C y se mantiene, bajo lenta agitación, durante otras cuatro horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 50 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S® (espesante a base de xantano) en agua y 0,9 g de un agente para la conservación (Proxel GXL®). De este modo se obtienen 500 g de una formulación en microcápsulas con un contenido en laurato de etilhexilo del 43 % en peso y con un tamaño medio de las partículas de 3,9 µm.

25 Ejemplo 2

- 30 Se dispersa una mezcla de 215 g de laurato de etilhexilo, 10,0 g del emulsionante L3 (N-dodecil-pirrolidona) y 6,9 g de toluilendiisocianato, con ayuda de un dispersor, a 10.000 rpm, en el transcurso de un minuto, en 217,5 g de una solución al 1 % en peso de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88®) en agua, en mezcla con 0,5 g de un desespumante de silicona, a 23°C. La mezcla de la reacción resultante se calienta, en el transcurso de dos horas, hasta 70°C y se mantiene bajo lenta agitación, durante otras cuatro horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 50 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S® (espesante a base de xantano) en agua. De este modo se obtienen 500 g de una formulación en microcápsulas con un contenido en laurato de etilhexilo del 43 % en peso y con un tamaño medio de las partículas de 2,1 µm.

Ejemplo 3

- 35 Se dispersa una mezcla de 1.290 g de aceite de colza, 6,45 g de Renex 36® (óxido de polietileno-alquiléter) y 22 g de toluilendiisocianato con ayuda de un dispersor, a 10.000 rpm, en el transcurso de un minuto, en 1.442 g de una solución al 1 % en peso de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88®) en agua, en mezcla con 0,6 g de desespumante de silicona a 11°C. A continuación se añaden 8,7 g de una solución al 50 % en peso de dietilentriamina en agua. La mezcla de la reacción resultante se calienta, en el transcurso de una hora hasta 70°C y se mantiene, bajo lenta agitación, durante otras cuatro horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 225 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S® (espesante a base de xantano) en agua y 5,5 g de un agente para la conservación (Proxel GXL®). De este modo se obtienen 3.000 g de una formulación en microcápsulas con un contenido en aceite de colza del 32 % en peso y con un tamaño medio de las partículas de 3,2 µm.

Ejemplo 4

- 45 Se dispersa una mezcla de 135 g del éster de metilo del aceite de colza, 0,07 g del emulsionante L3 (N-dodecil-pirrolidona) y 2,5 g de toluilendiisocianato con ayuda de un dispersor a 10.000 rpm, en el transcurso de un minuto, en 138,8 g de una solución al 1 % en peso de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88®) en agua, en mezcla con 0,06 g de un desespumante de silicona, a 15°C. A continuación se añaden 0,49 g de una solución al 50 % en peso de dietilentriamina en agua. La mezcla de la reacción resultante se calienta en el transcurso de una hora a 70°C y se mantiene, bajo lenta agitación, durante otras cuatro horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 15 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S® (espesante a base de xantano) en agua así como 0,3 g de, respectivamente, Preventol D2® y de Preventol D7® (agentes para la conservación). De este modo se obtienen 300 g de una formulación en microcápsulas con un contenido en el éster de metilo del aceite de colza del 45 % en peso y con un tamaño medio de las partículas de 2,9 µm.

Ejemplo 5

Se dispersa una mezcla de 120 g del éster de etilo del aceite de colza y 3,71 g de una solución formada por un 44,7 % en peso de toluilendiisocianato, un 35,3 % en peso de Desmodur[®] 44 V 20 L y un 20 % en peso de Solvesso 200[®] con ayuda de un dispersor a 8.000 rpm en el transcurso de un minuto, en 153,1 g de una solución al 1 % en peso de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88[®]) en agua, en mezcla con 0,06 g de un desespumante de silicona a 15°C. La mezcla de la reacción resultante se calienta en el transcurso de una hora a 70°C y se mantiene, bajo lenta agitación, durante otras cuatro horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 7,5 g de agua y 15 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S[®] (espesante a base de xantano) en agua así como 0,3 g de, respectivamente, Preventol D2[®] y de Preventol D7[®] (agentes para la conservación). De este modo se obtienen 300 g de una formulación en microcápsulas con un contenido en el éster de etilo del aceite de colza del 40 % en peso y con un tamaño medio de las partículas de 2,5 µm.

Ejemplo 6

Se dispersa una mezcla de 120 g del éster de etilo del aceite de colza, 2,1 g de toluilendiisocianato y 1,6 g de 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil)-isocianato con ayuda de un dispersor a 8.000 rpm, en el transcurso de un minuto, en 153,1 g de una solución al 1 % en peso de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88[®]) en agua en mezcla con 0,06 g de un desespumante de silicona, a 17°C. La mezcla de la reacción resultante se calienta, en el transcurso de una hora, hasta 70°C y se mantiene, bajo lenta agitación, durante otras cuatro horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 22,5 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S[®] (espesante a base de xantano) en agua así como 0,3 g de, respectivamente Preventol D2[®] y de Preventol D7[®] (agentes para la conservación). De este modo se obtienen 300 g de una formulación en microcápsulas con un contenido en éster de etilo de aceite de colza de 40 % en peso y con un tamaño medio de las partículas de 2,5 µm.

Ejemplo 7

Se dispersa una solución de 120 g del éster de etilo del aceite de colza, 2,50 g de Desmodur T 80[®] (Bayer AG) y 1,21 g de hexameten-1,6-diisocianato a 23°C con ayuda de un dispersor a 8.000 rpm (revoluciones por minuto) en el transcurso de un minuto en una solución al 0,9 % de alcohol polivinílico (Mowiol 26-88[®]) en agua en mezcla con 0,06 g de un desespumante de silicona. La mezcla se calienta en el transcurso de una hora hasta 70°C y se mantiene a continuación, bajo lenta agitación, durante otras 4 horas a 70°C. Tras la refrigeración subsiguiente hasta la temperatura ambiente se añaden 22,5 g de una solución al 2 % en peso de Kelzan S[®] en agua y 0,6 g de agente para la conservación (0,3 g de Preventol D2[®] y 0,3 g de Preventol D7[®]). De este modo se obtienen 300 g de una formulación en microcápsulas con un tamaño medio de las partículas de 2,51 µm y con un espesor de pared teórico, promedio, de 12 nm.

Ejemplo 8

Se mezclan 451 g de tebuconazol con 30 g de un copolímero bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, 1 g de un desespumante de silicona y 296 g de agua. La mezcla se desmenuza en primer lugar de manera gruesa y a continuación se muele con ayuda de un molino de perlas hasta el grado de finura deseado. Tras adición de 50 g de glicerina, 2 g de agente para la conservación (Preventol D7[®]) y 50 g de una solución acuosa al 2,0 % en peso de Kelzan S[®], se obtienen 1.000 g de un concentrado en suspensión con un contenido en tebuconazol de 500 g/l.

Ejemplo 9

Se mezclan bajo lenta agitación, 40 g del concentrado en suspensión según el ejemplo 8, así como 40 g de la formulación en microcápsulas según el ejemplo 7 y 10 g de propanodiol, 4 g de una solución acuosa al 2,0 % en peso de Kelzan S[®], 0,2 g de agente para la conservación (Preventol D7[®]) y 5,8 g de agua. De este modo se obtienen 100 g de una formulación que contiene un 18 % en peso de tebuconazol y un 16 % en peso del éster de etilo del aceite de colza.

Ejemplo de uso / ensayo de penetración.

En este ensayo se midió la penetración de los principios activos a través de cutículas aisladas enzimáticamente de hojas de manzano.

Se emplearon hojas que se habían cortado en estado completamente desarrollado de los manzanos, de la variedad Golden Delicious. El aislamiento de las cutículas se llevó a cabo de tal manera que

- en primer lugar se llenaron discos de hoja marcados por el lado inferior con colorante y cortados con troquel, mediante infiltración en vacío con una solución de pectinasa, tamponada a un valor del pH comprendido entre 3 y 4 (al 0,2 hasta el 2 %),
- a continuación se añadió azida de sodio y

- los discos de las hojas, tratados de este modo, se dejaron reposar hasta el desprendimiento de la estructura original de la hoja y para el desprendimiento de la cutícula no celular.

5 A continuación se utilizaron subsiguientemente las cutículas de los anversos de las hojas, exentos de orificios de plegado y de pelos. Se lavaron varias veces alternativamente con agua y con solución tampón a un valor del pH 7. Las cutículas limpias, obtenidas, se extendieron a continuación sobre plaquetas de teflón y se alisaron y se secaron con un ligero chorro de aire.

10 En la siguiente etapa se dispusieron las membranas de la cutícula, obtenida de este modo, en células de difusión para el ensayo del transporte a través de la membrana (= cámaras de transporte) de acero inoxidable. Para ello se colocaron las cutículas con una pinceta en el centro de los bordes de las células de difusión, untados con grasa de silicona y se cerraron con un anillo igualmente engrasado. El montaje se había elegido de tal manera, que el lado externo morfológico de la cutícula estaba dirigido hacia el exterior, es decir al aire, mientras que el lado interno original estaba dirigido hacia el interior de la célula de difusión. Las células de difusión estaban llenas con agua o bien con una mezcla formada por agua y por disolvente.

15 Para la determinación de la penetración se aplicaron, respectivamente, 9 µl de un caldo pulverizable de la composición indicada a continuación sobre el lado externo de la cutícula.

Caldo pulverizable A

Se diluyeron 10 g de la formulación según el ejemplo 9 con una cantidad de agua desalinizada tal, que se formase un caldo pulverizable que presentase un contenido en tebuconazol de 0,6 g/litro.

Caldo pulverizable B

20 Se combina 10 g de un concentrado en suspensión de tebuconazol, usual en el comercio, con una cantidad de agua desalinizada tal que se forme un caldo pulverizable que presente un contenido en tebuconazol de 0,6 g/l.

25 Tras la aplicación del caldo pulverizable se deja evaporar el agua en cada caso, a continuación se giran, respectivamente, las cámaras y se disponen en cubetas termostatadas, encontrándose por debajo del lado externo de la cutícula respectivamente una solución acuosa saturada de nitrato de calcio tetrahidratado. La penetración inicial tuvo lugar a una humedad relativa del aire del 56 % y a una temperatura ajustada en 25°C. A intervalos regulares se tomaron muestras con una jeringuilla y se ensayaron por medio de HPLC con respecto al contenido de principio activo penetrado.

Los resultados de los ensayos pueden verse en la tabla siguiente. Los números indicados están constituidos por valores promedios de 8 mediciones.

30

Tabla

Caldo pulverizable	Penetración del producto activo al cabo de 2 días	Desviación estándar
A (según la invención)	10,92 %	± 2,65 %
B (conocido)	0,23 %	± 0,46 %

REIVINDICACIONES

1. Formulaciones en microcápsulas, que se componen de

A) una fase dispersa, en forma de partículas, de microcápsulas, que

- presentan vainas de poliurea y/o de poliuretano con un espesor medio de capa de entre 5 y 20 nm
- como relleno de la cápsula que se compone de
 - al menos un agente favorecedor de la penetración así como
 - al menos un aditivo seleccionado del grupo de los emulsionantes aniónicos o neutros y de los hidrocarburos aromáticos como disolvente,

y

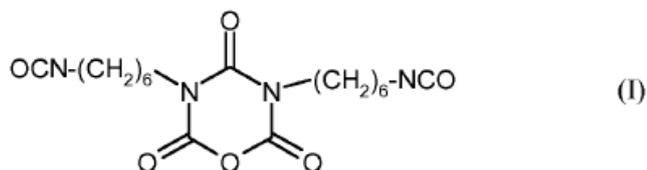
B) una suspensión que contiene

- al menos un principio activo agroquímico sólido,
- aditivos,
- agua.

2. Procedimiento para la preparación de formulaciones en microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**

a) en una primera etapa se dispersa una mezcla de

- al menos un agente favorecedor de la penetración,
- al menos un poli-isocianato del grupo de los isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos, isocianatos cicloalifáticos y/o del isocianato de la fórmula



- al menos un aditivo seleccionado del grupo de los emulsionantes aniónicos o neutros y de los hidrocarburos aromáticos como disolvente, en una fase acuosa de
- uno o varios coloides protectores y
- agua,

b) se añade a la mezcla, formada en este caso, en una segunda etapa al menos una diamina, una poliamina, un dialcohol, un polialcohol y/o un aminoalcohol, y

c) la dispersión de microcápsulas obtenida se agita, en una tercera etapa, con una suspensión de

- al menos un principio activo agroquímico sólido y
- aditivos.

3. Uso de formulaciones en microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1, para la aplicación de los principios activos agroquímicos contenidos sobre plantas y/o sobre su hábitat.