

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 285**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2009 PCT/EP2009/051272**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2009 WO09098232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2009 E 09709140 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2240267**

54 Título: **Microcápsulas que comprenden surfactante lipofílico y aceite**

30 Prioridad:

**05.02.2008 EP 08101289**

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

**19.04.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LEVY, TATJANA;  
JUNG, MARC RUDOLF;  
BERGHAUS, RAINER;  
HENTZE, HANS-PETER;  
KOPLIN, TOBIAS JOACHIM;  
MONTAG, JURITH;  
REINOLD, ANKE y  
SOWA, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 609 285 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 surfactante lipofílico y aceite

Es objetivo de la presente invención una dispersión acuosa que comprende microcápsulas, cuya pared de cápsula está constituida por monómeros polimerizados por radicales, y cuyo núcleo de cápsula comprende por lo menos un aceite, caracterizado porque el núcleo de cápsula comprende por lo menos un surfactante lipofílico, y la fase continua comprende por lo menos un producto agroquímico, y en el que los monómeros polimerizados por radicales son ácido acrílico y sus ésteres, ácido metacrílico y sus ésteres, ácido maleico y sus ésteres, estireno, butadieno, isopreno, vinilacetato o vinilpropionato. Además, un objetivo se refiere a un método para la producción de las dispersiones acuosas en el cual se prepara una dispersión cruda de microcápsulas que comprende las microcápsulas, y se les añade un producto agroquímico. Otro objetivo es el uso de la dispersión cruda de microcápsulas para la producción de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención. Finalmente, otro objetivo se refiere a un método para combatir el crecimiento de plantas no deseadas y/o para combatir el ataque de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir los hongos fitopatógenos, mediante tratamiento de las semillas de plantas útiles, con la dispersión acuosa. Otro objetivo es un método para combatir con la dispersión acuosa el crecimiento de plantas indeseadas y/o para combatir ataques de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos mediante tratamiento de los hongos/insectos, su hábitat, o las plantas que protegen contra ataques de hongos e insectos, o suelos o bien las plantas indeseadas, los suelos sobre los cuales crecen las plantas indeseadas, o sus semillas.

En la presente invención se incluyen combinaciones de rasgos preferidos con otros rasgos preferidos.

Se han descrito microcápsulas para diferentes propósitos de aplicación industrial, en diferentes formas de realización. Se conocen microcápsulas a base gelatina, resina de poliuretano, resina de melamina-formaldehído así como de poliacrilato. En especial las microcápsulas a base de poliacrilato son conocidas por los expertos como formas de realización particularmente estables. Por ejemplo las microcápsulas que contienen poliacrilato sirven para la protección de materiales de núcleo que primero deberían haber sido liberados de la envoltura de la cápsula mediante destrucción mecánica focalizada, por ejemplo de colorantes para papel carbón. Otro ejemplo comercial son microcápsulas que contienen poliacrilato para la protección de materiales de núcleo que deberían permanecer encapsulados por varias décadas, como materiales microencapsulados para el almacenamiento de calor latente para hormigón o placas de material con yeso.

El documento EP 0 457 154 se refiere microcápsulas que son obtenibles por polimerización de monómeros acrílicos. Como ingredientes entran en consideración, aparte de formadores de color para papel carbón, perfumes, adhesivos, sustancias químicas para la agricultura, alimentos, cristales líquidos, catalizadores, también detergentes y aceites.

El documento WO 03/099005 se refiere a formulaciones de microcápsulas, que aparte de una suspensión acuosa de un principio activo agroquímico sólido contienen también microcápsulas que contienen una envoltura de poliurea y/o poliuretano y como relleno de la cápsula contiene por lo menos un promotor de penetración. Como promotores de penetración entran en consideración entre otros, aceites y alcanol-alcoxilatos.

El documento WO 04/017734 se refiere a dispersiones acuosas de productos agroquímicos microencapsulados. Las cápsulas comprenden un producto agroquímico, un adyuvante insoluble en agua con poco o ningún efecto de actividad superficial y un solvente insoluble en agua. El contenido de la cápsula es liberado en el secado de la formulación.

El documento DE 102007055813 se refiere a microcápsulas que son obtenibles por polimerización de monómeros acrílicos. Como núcleos de cápsula entran en consideración sustancias lipofílicas.

El documento US 2003/0119675 A1 se refiere a una suspensión acuosa en microcápsulas cuya envoltura es un producto de reacción de un isocianato con una di- o poliamina, y que están rellenas con un principio activo agroquímico, un hidrocarburo y un surfactante.

El documento DE 100 58 878 A1 se refiere una suspensión acuosa de microcápsulas, cuya envoltura es un producto de reacción de un isocianato con una di- o poliamina, y que están rellenas con un principio activo agroquímico, un hidrocarburo y un surfactante.

Las microcápsulas que comprenden poliuretano son desventajosas respecto a microcápsulas con monómeros polimerizados por radicales, puesto que como monómeros para poliuretanos se usan isocianatos tóxicos, los cuales tienen que ser manejados con altos esfuerzos de seguridad. Además, los isocianatos son altamente reactivos respecto a grupos que tienen H ácidos, como alcoholes y aminas, de modo que durante la poliadición sólo pueden estar presentes aditivos, surfactantes o aceites elegidos. Además, para la dispersión de algunos surfactantes o aceites tiene que usarse una elevada temperatura, de modo que aumenta más la reactividad de los isocianatos.

Un objetivo de la presente invención fue encontrar una posibilidad de aumentar la estabilidad de concentrados de suspensión, que puede ser reducida por adyuvantes.

5 Otro objetivo fue suministrar dispersiones acuosas de microcápsulas para uso agroquímico, que contienen compuestos promotores de la penetración como aceite surfactante lipofílico y que pueden ser liberados nuevamente.

Además fue un objetivo suministrar concentrados en suspensión de agentes protectores de plantas que comprenden compuestos promotores de penetración como aceite o surfactante lipofílico, en los cuales se reduzca la cristalización de los cristales de principio activo.

10 Un objetivo adicional fue suministrar concentrados en suspensión de agentes protectores de plantas, que mostraran una elevada eficacia biológica en comparación con concentrados en suspensión convencionales, sin adyuvantes adicionados.

Otro objetivo fue suministrar dispersiones acuosas de microcápsulas para aplicaciones agroquímicas, que puedan ser producidas sin isocianatos.

15 El objetivo fue logrado mediante una dispersión acuosa que comprende microcápsulas, cuya pared de cápsula es construida a partir de monómeros polimerizados por radicales y cuyo núcleo de cápsula comprende por lo menos un aceite, caracterizado porque el núcleo de cápsula comprende por lo menos un surfactante lipofílico, y la fase continua de la dispersión comprende por lo menos un compuesto agroquímico, y en el que los monómeros polimerizados por radicales son ácido acrílico y sus ésteres, ácido metacrílico y sus ésteres, ácido maleico y sus ésteres, estireno, butadieno, isopreno, vinilacetato o vinilpropionato.

20 En el presente documento se entiende por dispersión acuosa, un sistema de varias fases de las cuales la fase continua es acuosa y por lo menos otra fase está finamente distribuida. De acuerdo con la invención, la fase continua de la dispersión acuosa comprende por lo menos un producto agroquímico. Al respecto, el producto agroquímico puede estar presente en forma sólida, líquida o sólida y líquida en la fase continua, a 25 °C. La fase continua comprende preferiblemente la dispersión a 25 °C de por lo menos un producto agroquímico en forma de partículas suspendidas (es decir sólidas).

25 Una microcápsula de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención comprende una pared de cápsula y un núcleo de cápsula. De acuerdo con la invención debería entenderse también por una microcápsula, la que comprende por lo menos una pared de cápsula y por lo menos un núcleo de cápsula. De este modo, una microcápsula puede exhibir por ejemplo un núcleo de cápsula y dos paredes de cápsula. Así mismo, una microcápsula puede exhibir por ejemplo varios núcleos de cápsula, por ejemplo dos núcleos de cápsula adyacentes o dos núcleos de cápsula que están uno dentro de otro, y una pared de cápsula, por ejemplo dos paredes de cápsula adyacentes o que están una dentro de otra. Una microcápsula comprende preferiblemente una pared de cápsula y un núcleo de cápsula.

30 El método de acuerdo con la invención conduce por regla general a microcápsulas construidas de modo igual o similar. Puesto que el método de acuerdo con la invención produce un conjunto de microcápsulas, pocas microcápsulas individuales pueden diferir en su construcción y por ejemplo no contener núcleo de cápsula. Preferiblemente esencialmente todas, en particular todas las microcápsulas contienen una pared de cápsula y un núcleo de cápsula.

40 El promedio de tamaño de partícula de las cápsulas (promedio Z mediante dispersión de luz) es de 0,5 a 100 µm, preferiblemente 0,8 a 50 µm y en particular 1 a 20 µm.

En general la relación en peso del núcleo de cápsula a la pared de cápsula es de 50 : 50 a 99 : 1. Se prefiere una relación núcleo : pared de 70 : 30 a 98 : 2, en particular de 80 : 20 a 95 : 5. La relación en peso del núcleo de cápsula a pared de cápsula se calcula a partir de la relación de la suma de aceite y surfactante lipofílico, a la suma de los monómeros.

45 La pared de la cápsula está construida de monómeros polimerizados por radicales. El experto diferencia comúnmente monómeros polimerizados por radicales por ejemplo de monómeros, que fueron polimerizados por policondensación hasta dar poliésteres o por poliadición hasta dar poliuretanos. Los monómeros polimerizados por radicales son ácido acrílico y sus ésteres, ácido metacrílico y sus ésteres, ácido maleico y sus ésteres, estireno, butadieno, isopreno, vinilacetato, vinilpropionato. Se prefieren de modo particular alquilacrilato, alquilmetacrilato, 50 ácido acrílico, ácido metacrílico, 1,4-butanodioldiacrilato, pentaeritritol-tetraacrilato, pentaeritritol-triacrilato, trimetilolpropanotriacrilato.

En una forma preferida de realización, la pared de cápsula está construida de

30 a 100 % en peso de uno o varios monómeros, que son alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico, alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (monómero I),

0 a 20 % en peso de uno o varios monómeros bi- y/o polifuncionales (monómeros II), que no son solubles o son difícilmente solubles en agua y

5 0 a 50 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III),

referidos en cada caso al peso total de los monómeros.

Los polímeros de la pared de la cápsula contienen copolimerizados en general por lo menos 30 % en peso, de manera preferida por lo menos 40 % en peso, en forma particularmente preferida por lo menos 50 % en peso, en particular por lo menos 60 % en peso, de modo preferido de modo muy particular por lo menos 65 % en peso así como hasta 100 % en peso de uno o varios monómeros I, referido al peso total de los monómeros.

Además, los polímeros de la pared de la cápsula pueden contener copolimerizados en general hasta 20 % en peso, preferiblemente como máximo 15 % en peso y de forma particularmente preferida como máximo 10 % en peso de por lo menos un monómero II. En una forma preferida de realización, los polímeros de la pared de la cápsula pueden no contener copolimerizado monómero II. En otra forma preferida de realización, los polímeros de pared de la cápsula pueden contener copolimerizado 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10 % en peso de monómeros II.

Además, los polímeros de pared de la cápsula pueden contener copolimerizado hasta 50 % en peso, preferiblemente hasta 40 % en peso, en particular hasta 20 % en peso de por lo menos otro monómero III. En una forma preferida de realización, los polímeros de la pared de la cápsula pueden no contener copolimerizado monómero III. En otra forma preferida de realización los polímeros de pared de la cápsula pueden contener copolimerizado 1 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso de monómero III.

En una forma preferida de realización, la pared de la cápsula está construida de monómeros de los grupos I, II y III. En otra forma preferida de realización la pared de la cápsula está construida de los monómeros de los grupos I y I. En otra forma preferida de realización la pared de la cápsula está construida de los monómeros de los grupos I y III. En otra forma preferida de realización la pared de la cápsula está construida de los monómeros de los grupos I.

Como monómeros I son adecuados los alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Además son adecuados los ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico así como ácido maleico. Como ejemplos se mencionan metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, iso-butil-, sec.-butil- y tert.-butilacrilato así como metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, iso-butil-, sec.-butil- y tert.-butilmetacrilato. Se prefieren alquilacrilato, alquilmetacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico.

Son monómeros I adecuados los monómeros bi- o polifuncionales, los cuales no son solubles o son difícilmente solubles en agua. Preferiblemente sin embargo los monómeros I tienen una buena a limitada solubilidad en las sustancias y lipofílicas. Se entiende por difícil solubilidad, una solubilidad inferior a 60 g/l en agua a 20 °C. Se entiende por monómeros bi- o poli funcionales, compuestos que tienen por lo menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Principalmente entran en consideración monómeros de divinilo y polivinilo, que provocan un entrecruzamiento de la pared de la cápsula durante la polimerización.

Son monómeros preferidos de divinilo los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico. Como ejemplos se mencionan etanodioldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, alilacrilato y alilmetacrilato. Se prefieren de modo particular propanodiol-, butanodiol-, pentanodiol- y hexanodioldiacrilato y los correspondientes metacrilatos.

Son monómeros preferidos de polivinilo los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Se prefieren trimetilolpropanotriacrilato y -metacrilato, pentaeritritoltriacrilato y pentaeritritoltetraacrilato o bien los correspondientes metacrilatos así como sus mezclas técnicas.

Como otros monómeros III entran en consideración los monómeros monoetilenicamente insaturados diferentes de los monómeros I. Se prefieren monómeros IIIa como vinilacetato, y vinilpropionato, estireno. En otra forma preferida de realización entra en consideración los monómeros IIIb solubles en agua, por ejemplo 2-hidroxietilacrilato y -metacrilato. Además se mencionan en particular dimetilaminoetilmetacrilato y dietilaminoetilmetacrilato.

El núcleo de cápsula comprende por lo menos un surfactante lipofílico y por lo menos un aceite.

Como surfactantes se entienden compuestos anfílicos, con por lo menos una parte de molécula hidrófoba y una hidrofílica. Los surfactantes tienen la propiedad de reducir la tensión superficial entre dos fases.

Como surfactantes lipofílicos de acuerdo con la invención entran en consideración los surfactantes que se disuelven

5 en el aceite o bien mezclas de aceites que están presentes en el núcleo de cápsula, a 20 °C hasta por lo menos 90 % en peso, preferiblemente hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 99 % en peso. En una forma preferida de realización entran en consideración surfactantes que se disuelven en el aceite o bien la mezcla de aceites que están presentes en el núcleo de cápsula, a 60 °C hasta por lo menos 70 % en peso, preferiblemente hasta por lo menos 80 % en peso y en particular hasta por lo menos 90 % en peso. La solubilidad del surfactante en aceite es determinada por una relación en peso de surfactante lipofílico a aceite, que corresponde a la relación en peso en el núcleo de cápsula.

10 Los surfactantes lipofílicos preferidos son surfactantes no iónicos, como alcanolalcoxilatos, alquilfenolpoliglicoléteres, ésteres etoxilados de ácidos grasos y sorbitano, alquilpoliglucósidos, glucamidas de ácidos grasos, poliglicolésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, alcoxilatos de aminas grasas, alcoxilatos de amidas grasas, poliglicerolésteres de ácidos grasos, alcanolamidas de ácidos grasos o polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno.

15 Los surfactantes no iónicos preferidos son alcanolalcoxilatos y polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, en particular alcanolalcoxilatos. Además, se prefieren mezclas de los surfactantes lipofílicos mencionados anteriormente.

Los alcanolalcoxilatos preferidos son aquellos de la fórmula (I)



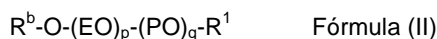
en la cual

20  $R_a$  representa un alquilo o alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 32, preferiblemente 10 a 22 átomos de carbono, AO representa un radical óxido de etileno, radical óxido de propileno, radical óxido de butileno, radical óxido de pentileno, radical óxido de estireno o mezclas de los radicales mencionados anteriormente, en orden aleatorio o de bloque,

m representa números de 1 a 30 y

$R^1$  representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

25 Los alcanolalcoxilatos particularmente preferidos son aquellos de la fórmula (II)



en la cual

$R^b$  representa alquilo o alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 32, preferiblemente 10 a 22, preferido de modo particular 6 a 18 átomos de carbono,

30 EO representa  $-CH_2CH_2-O-$ ,

PO representa  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$  o  $-(CH_2)_3-O-$ ,

p representa números de 0 a 20, preferiblemente 3 a 10, en particular 4 a 8

q representa números de 1 a 25, preferiblemente 4 a 15, y

$R^1$  representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

35 en la que las unidades de EO y PO pueden ocurrir en orden estadístico o como bloques.

En otra forma de realización en el alcanolalcoxilato de la fórmula (II)

$R^b$  representa alquilo o alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 32, preferiblemente 6 a 22, preferido de modo particular 10 a 18 átomos de carbono,

q representa números de 1 a 25, preferiblemente 3 a 15,

40 los otros radicales se describen como anteriormente para la fórmula (II).

Otra forma particularmente preferida de realización son alcanolalcoxilatos de la fórmula (III)



en la cual

R<sup>c</sup> representa alquilo o alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 32, preferiblemente 7 a 18 átomos de carbono,

EO representa -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-,

BO representa -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O-, el cual puede ser lineal o ramificado,

5 p representa números de 1 a 25, preferiblemente 3 a 12, en particular 4 a 7

q representa números de 1 a 25, preferiblemente 1 a 15, en particular 1 a 7, y R<sup>1</sup> representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

en la que las unidades EO y BO pueden ocurrir en orden estadístico o como bloques.

Otra forma particularmente preferida de realización son alcanolalcoxilatos de la Fórmula (IV)

10 
$$R^d-O-(EO)_p-R^1 \quad \text{Fórmula (IV)}$$

en la cual

R<sup>d</sup> representa alquilo o alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 32, preferiblemente con 10 a 15 átomos de carbono,

EO representa -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-,

15 p representa números de 1 a 10, preferiblemente 1 a 3,

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Como aceites son adecuados por ejemplo compuestos alifáticos, compuestos aromáticos, ceras, aceites vegetales, ésteres de aceites vegetales, aceites de silicona, alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos, ésteres de ácidos grasos con 8 a 40 átomos de carbono en la parte del ácido y 1 a 20 átomos de carbono en la parte del alcohol, preferiblemente etilhexillaurato, o dialquilésteres de la Fórmula (V)

20 
$$R_2-O(O)R_3(O)O-R_4 \quad \text{Fórmula (V)}$$

en la cual

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> representan independientemente uno de otro un alquilo o alquileo con 1 a 32, preferiblemente 2 a 26, en especial 4 a 22 átomos de carbono,

25 O(O)R<sub>3</sub>(O)O representa un radical dicarboxi, en el que R<sub>3</sub> comprende por lo menos 3, preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono.

Los dialquilésteres preferidos son succinato de dibutilo, adipato de dibutilo y ftalato de dibutilo. También son adecuadas mezclas de los aceites previamente mencionados.

30 Son ejemplos de aceites vegetales y ésteres de aceites vegetales, aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de germen de maíz, aceite de linaza, aceite de canola, aceite de oliva, aceite de semilla de girasol, metiléster de aceite de colza, etiléster de aceite de colza así como mezclas de aceites vegetales, de ésteres de aceites vegetales o de ambos.

35 Son ejemplos de compuestos aromáticos benceno, tolueno, xileno, naftaleno, bifenil, o- o m-terfenilo, hidrocarburos aromáticos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituidos una o varias veces con alquilo como dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, metilnaftaleno, diisopropilnaftaleno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno. Son adecuadas también mezclas técnicas de compuestos aromáticos en el rango de punto de ebullición de 30 a 250 °C así como mezclas de los compuestos aromáticos previamente mencionados. Son compuestos aromáticos preferidos las mezclas técnicas de compuestos aromáticos en el rango de punto de ebullición de 30 a 250 °C.

40 Son ejemplos de compuestos alifáticos los hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> saturados o insaturados, que son ramificados o preferiblemente lineales, por ejemplo como n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, hidrocarburos cíclicos, por ejemplo ciclohexano, cicloctano, ciclodecano, aceites minerales que comprenden hidrocarburos saturados, o aceite mineral hidrogenado a alta presión (denominados aceites blancos). Son adecuadas también mezclas de los compuestos alifáticos previamente mencionados. Son compuestos alifáticos preferidos los aceites minerales.

45

Son ejemplos de ceras las ceras naturales y sintéticas, como cera de ácido montánico, cera de éster de ácido montánico, cera carnauba, cera de polietileno, cera oxidada, cera de poliviniléter, cera de acetato de etilenvinilo y mezclas de las ceras mencionadas. Se prefieren ceras de bajo punto de fusión, en particular aquellas que son líquidas a 30 a 100 °C, en particular a 35 a 70 °C.

5 Son ejemplos de alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos los alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ramificados o lineales, preferiblemente alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>, con grupos hidroxilo primarios, secundarios o terciarios. La solubilidad en agua del alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático esta preferiblemente por debajo de 10 g/L a 20 °C. Son ejemplos de alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos adecuados n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol. Se prefiere dodecanol.

10 Son aceites preferidos los compuestos aromáticos, alifáticos, aceites vegetales y ésteres de aceites vegetales en cada caso individualmente o en mezcla. Son aceites particularmente preferidos los aceites vegetales y compuestos alifáticos, en cada caso individualmente o en mezcla.

En general el aceite está en el núcleo de cápsula en forma líquida y/o sólida, dependiendo del punto de fusión y de la temperatura ambiente. A una temperatura ambiente de 20 °C preferiblemente el aceite está en forma líquida en el núcleo de cápsula.

15 Se prefieren aquellas combinaciones de surfactante lipofílico y aceite, que exhiben efecto promotor de penetración.

20 Como combinaciones con efecto promotor de penetración entran en consideración en la presente relación todas las sustancias, que son usadas comúnmente para mejorar la penetración de principios activos agroquímicos en las plantas. En esta relación, los promotores de penetración están definidos porque desde el caldo acuoso atomizado y/o desde la cobertura atomizada, penetran en la cutícula de la planta y mediante ello pueden elevar la motilidad de la sustancia (movilidad) de los principios activos en la cutícula. Los métodos descritos en la literatura (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) de la "desorción unilateral" pueden ser usados para la determinación de esta propiedad. Otro método consiste en que sobre una hoja se coloca una gota individual de la mezcla que va a ser investigada, y después de varios días se determina el residuo sobre la hoja.

25 Las combinaciones preferidas de surfactante lipofílico y aceite con efecto promotor de penetración son por ejemplo combinaciones de en cada caso por lo menos un surfactante no iónico con en cada caso por lo menos un compuesto aromático, y/o compuesto alifático, y/o aceite vegetal, y/o ésteres de aceites vegetales, y/o aceites de silicona y/o cera. En otra forma de realización se prefiere la combinación de en cada caso por lo menos un surfactante no iónico con en cada caso por lo menos un compuesto aromático, y/o compuesto alifático, y/o aceite vegetal, y/o ésteres de aceites vegetales, y/o aceites de silicona, y/o ceras, y/o alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos.

30 Se prefieren de modo particular combinaciones de alcanolalcoxilatos y compuestos aromáticos, alcanolalcoxilatos y compuestos alifáticos, alcanolalcoxilatos y aceites vegetales, alcanolalcoxilatos y ésteres de aceites vegetales así como de alcanolalcoxilatos y ceras. En otra forma de realización se prefiere de modo particular la combinación de alcanolalcoxilatos y alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

35 Son preferidas de modo muy particular las combinaciones de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con por lo menos un compuesto aromático, por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con por lo menos un compuesto alifático, por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con por lo menos un aceite vegetal, así como por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con por lo menos un éster de aceite vegetal.

En otra forma de realización se prefieren de modo muy particular las combinaciones de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

40 Según una forma de realización particularmente preferida se usan como surfactantes lipofílicos por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula II y como aceite por lo menos un aceite vegetal o por lo menos un aceite mineral. En otra forma de realización particularmente preferida, se usan como surfactantes lipofílicos por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula II y como aceite por lo menos un aceite vegetal o por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

45 Por regla general el núcleo de cápsula comprende más de 10 % en peso, preferiblemente más de 15 % en peso, en particular más de 20 % en peso y de modo muy particular más de 25 % en peso de por lo menos un surfactante lipofílico y menos de 90 % en peso, preferiblemente menos de 85 % en peso, en particular menos de 80 % en peso y de modo muy particular menos de 75 % en peso de por lo menos un aceite, referido en cada caso al núcleo de cápsula.

50 En otra forma de realización, el núcleo de cápsula comprende más de 10 a 90 % en peso, preferiblemente de 15 a 85 % en peso, en particular de 20 a 80 % en peso y de modo muy particular de 25 a 75 % en peso de por lo menos surfactante lipofílico y más de 10 a 90 % en peso, preferiblemente de 15 a 85 % en peso, en particular de 20 a 80 % en peso y de modo muy particular de 25 a 75 % en peso de por lo menos un aceite, referido en cada caso al núcleo

de cápsula.

Son combinaciones preferidas de surfactante lipofílicos y aceite, en cantidades con efecto promotor de penetración, por ejemplo más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y menos de 90 % en peso de por lo menos un compuesto aromático, más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y menos de 90 % en peso de por lo menos un compuesto alifático, más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y menos de 90 % en peso de por lo menos un aceite vegetal, más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y menos de 90 % en peso de por lo menos un éster de aceites vegetales así como más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y menos de 90 % en peso de por lo menos una cera, referidos en cada caso al núcleo de cápsula. En otra forma de realización se prefieren combinaciones de surfactante lipofílico y aceites en cantidades con efecto promotor de penetración, por ejemplo más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y menos de 90 % en peso de por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

Se prefieren de modo particular combinaciones en cantidades de más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y menos de 90 % en peso de por lo menos un compuesto aromático, más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y menos de 90 % en peso de por lo menos un compuesto alifático, más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y menos de 90 % en peso de por lo menos un aceite vegetal, más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y menos de 90 % en peso de por lo menos un éster de aceites vegetales así como más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y menos de 90 % en peso de por lo menos una cera. Otra forma particularmente preferida de realización son combinaciones en cantidades de más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y menos de 90 % en peso de por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

Se prefieren de modo muy particular combinaciones en cantidades de más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con menos de 90 % en peso de por lo menos un compuesto aromático, más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con menos de 90 % en peso de por lo menos un compuesto alifático, más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con menos de 90 % en peso de por lo menos un aceite vegetal así como más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con menos de 90 % en peso de por lo menos un éster de aceites vegetales. Otra forma de realización muy particularmente preferida son combinaciones en cantidades de más de 10 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con menos de 90 % en peso de por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

Además se prefieren combinaciones de surfactante lipofílico y aceite, de 30 a 90 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y de 70 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto aromático, 30 a 90 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y 70 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto alifático, 30 a 90 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y 70 a 10 % en peso de por lo menos un aceite vegetal, 30 a 90 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y 70 a 10 % en peso de por lo menos un éster de aceites vegetales así como 30 a 90 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y 70 a 10 % en peso de por lo menos una cera, referidos en cada caso al núcleo de cápsula. Otra forma preferida de realización son combinaciones de surfactante lipofílico y aceite, de 30 a 90 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico y de 70 a 10 % en peso de por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

Se prefieren de modo particular combinaciones en cantidades de 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y 70 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto aromático, 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y 70 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto alifático, 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y 70 a 10 % en peso de por lo menos un aceite vegetal, 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y 70 a 10 % en peso de por lo menos un éster de aceites vegetales así como 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y 70 a 10 % en peso de por lo menos una cera de bajo punto de fusión. Otra forma particularmente preferida de realización son combinaciones en cantidades de 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato y 70 a 10 % en peso de por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

Se prefieren de modo muy particular combinaciones en cantidades de 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con 70 a 10 % en peso por lo menos un compuesto aromático, 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con 70 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto alifático, 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con 70 a 10 % en peso de por lo menos un aceite vegetal, así como 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con 70 a 10 % en peso de por lo menos un éster de aceites vegetales. En otra forma de realización se prefieren de modo muy particular combinaciones en cantidades de 30 a 90 % en peso de por lo menos un alcanolalcoxilato de la fórmula (II) con 70 a 10 % en peso de por lo menos un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alifático.

Se produce una dispersión acuosa de acuerdo con la invención, mediante

(i) suministro de una dispersión cruda de microcápsulas que comprende las microcápsulas y,



(ii) adición de por lo menos un compuesto agroquímico.

Preferiblemente se produce la dispersión cruda de microcápsulas mediante calentamiento de una emulsión acuosa que comprende los monómeros polimerizables por radicales, surfactante lipofílico y aceite. Dependiendo del aceite y el surfactante lipofílico usados, se forma la emulsión acuosa ya a temperatura ambiente o justo en el calentamiento. En una forma preferida de realización, la emulsión acuosa comprende monómeros polimerizables, iniciador por radicales, coloide protector, surfactante lipofílico y aceite.

En general se suministra primero una emulsión acuosa, que comprende los monómeros polimerizables por radicales, surfactante lipofílico, así como aceite, y a continuación se calienta la emulsión acuosa. En una forma preferida de realización se suministra por separado la fase acuosa de la emulsión, que comprende coloide protector y la fase oleosa de la emulsión que comprende surfactante lipofílico, aceite y por lo menos un monómero y entonces se forma la emulsión de las dos fases. Preferiblemente se eligen las condiciones de emulsificación para la producción de la emulsión acuosa estable, en forma de por sí conocida, de modo que las gotas de aceite tienen el tamaño de las microcápsulas deseadas. En general las microcápsulas son más pequeñas a medida que se introduce más energía en la carga de reacción, mediante la fuerza de corte y la velocidad de agitación.

La polimerización de los monómeros es desencadenada mediante calentamiento. Dado el caso, puede controlarse la polimerización mediante elevación adicional de temperatura, en la que los polímeros que surgen forman la pared de la cápsula, la cual encierra el núcleo de cápsula. Este principio general es descrito por ejemplo en el documento WO 03/0166050 en la página 7, fila 17 a página 8, fila 8, sobre cuyo contenido se hace expresa referencia. En general, durante la polimerización se incorpora menos energía que durante la formación de la emulsión. Para ello, preferiblemente se reduce la velocidad de agitación y/o se usa otro tipo de agitador.

Por regla general, se ejecuta la polimerización a temperaturas de 20 a 150 °C, preferiblemente de 40 a 120 °C y en especial de 60 a 95 °C. Preferiblemente, el calentamiento ocurre en etapas. Naturalmente, la temperatura de dispersión y preferiblemente también la temperatura de polimerización deberían estar por encima de la temperatura de fusión de la mezcla de aceite y surfactante lipofílico.

Dependiendo del aceite deseado y del surfactante lipofílico, por regla general se forma la emulsión a una temperatura en la cual el material de núcleo es líquido u oleoso. De modo correspondiente, debería elegirse un iniciador por radicales, cuya temperatura de descomposición estuviese por encima de esta temperatura. De modo correspondiente, así mismo debería ejecutarse la polimerización 2°C a 50°C por encima de esta temperatura, de modo que dado el caso se elija un iniciador por radicales, cuya temperatura de descomposición está por encima, del punto de fusión de la mezcla de aceite y surfactante lipofílico.

Una variante corriente del método, para aceites con un punto de fusión de hasta aproximadamente 60 °C es una temperatura de reacción que comienza a 60 °C, que en el curso de la reacción se eleva a 85 °C. Los iniciadores ventajosos por radicales tienen una semivida de 10 horas en el intervalo de 45 a 65 °C, como por ejemplo t-butilperpivalato o dilauoilperóxido. Posteriormente se describen otros iniciadores por radicales.

Según otra variante del método, para aceites con un punto de fusión por encima de 60 °C, se elige un programa de temperatura que comienza a temperaturas de reacción correspondientemente mayores. Para temperaturas iniciales en 85 °C se prefieren iniciadores por radicales con una semivida de 10 horas en el intervalo de 70 a 90 °C, como t-butilper-2-etilhexanoato. Posteriormente se describen otros iniciadores por radicales.

De modo conveniente, la polimerización se ejecuta a presión normal, sin embargo puede trabajarse también a presión reducida o ligeramente elevada, por ejemplo a una temperatura de polimerización por encima de 100 °C, por consiguiente tal vez en el intervalo de 0,5 a 10 bar.

Los tiempos de reacción de la polimerización son normalmente de 1 a 10 horas, mayormente 2 a 5 horas.

Una variante del método, que usa polivinilalcohol y/o polivinilacetato parcialmente hidrolizado como coloide protector, hace posible una metodología ventajosa, según la cual se realiza la dispersión y polimerización directamente a temperatura elevada.

A continuación de la verdadera reacción de polimerización, con un rendimiento de 90 a 99 % en peso, por regla general es ventajoso desarrollar la dispersión acuosa ampliamente libre de generadores de olor, como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede alcanzarse de manera de por sí conocida de manera física mediante eliminación por destilación (en particular mediante destilación con vapor de agua) o mediante arrastre con un gas inerte. Además puede ocurrir por vía química, ventajosamente mediante polimerización iniciada por redox, por ejemplo en combinaciones de por lo menos un peróxido soluble en agua como tert.-butilhidroperóxido con ácido ascórbico.

Por regla general, se produce la dispersión cruda de microcápsulas en presencia de por lo menos un coloide

protector orgánico o inorgánico. Tanto los coloides protectores orgánicos como también los inorgánicos, pueden ser iónicos o neutros. Al respecto, los coloides protectores pueden ser usados de manera individual como también en mezclas de varios coloides protectores, con carga igual o diferente.

5 Los coloides protectores orgánicos preferidos son polímeros solubles en agua. En particular se prefieren coloides protectores orgánicos, que reducen la tensión superficial del agua de máximo 73 mN/m a 45 a 70 mN/m y con ello promueven la formación de paredes cerradas de cápsula, y forman microcápsulas con tamaños preferidos de partícula.

10 Son por ejemplos de coloides protectores orgánicos neutros, los derivados de celulosa como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímero de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábica, xantano, caseína, polietilenglicol, polivinilalcohol y polivinilacetatos así como metilhidroxipropilcelulosa parcialmente hidrolizados.

15 El polivinilalcohol es obtenible mediante polimerización de vinilacetato, dado el caso en presencia de comonómeros, e hidrólisis del polivinilacetato con escisión de grupos acetilo y formación de grupos hidroxilo. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ser por ejemplo de 1 a 100 % y está preferiblemente en el intervalo de 50 a 100 % en particular de 65 a 95 %. En el marco de este documento, se entiende por polivinilacetato parcialmente hidrolizado, un grado de hidrólisis de menos de 50 % y por polivinilalcohol un grado de hidrólisis de por lo menos 50 a 100 %.

20 Se prefieren polivinilalcoholes o polivinilacetatos parcialmente hidrolizados, cuya viscosidad de una solución acuosa al 4 % en peso a 20 °C según DIN 53015 exhibe un valor en el intervalo de 3 a 56 mPa\*s, preferiblemente un valor de 14 a 45 mPa\*s. Se prefieren polivinilalcoholes con un grado de hidrólisis de por lo menos 65 %, preferiblemente por lo menos 70 % en particular por lo menos 75 %.

25 Por ejemplo, son coloides protectores orgánicos aniónicos el alginato de sodio, ácido polimetacrílico y sus copolimerizados, los copolimerizados de sulfoetilacrilato y - metacrilato, sulfopropilacrilato y -metacrilato, la N-(sulfoetil)-maleinimida, los ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, ácido estirenosulfónico así como el ácido vinilsulfónico. Son coloides protectores aniónicos orgánicos preferidos ácido naftalenosulfónico y condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído así como sobre todo ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Como coloides protectores inorgánicos se mencionan los denominados sistemas Pickering, los cuales hacen posible una estabilización mediante partículas sólidas muy finas, y son insolubles aunque pueden dispersarse en agua o son insolubles y no pueden dispersarse en agua, pero pueden humedecerse con la sustancia lipofílica.

30 Al respecto, un sistema Pickering puede consistir en las partículas sólidas solas o adicionalmente también en sustancias auxiliares, las cuales mejoran la capacidad para dispersarse de las partículas en agua o la capacidad de las partículas para humedecerse por la fase lipofílica.

35 Las partículas sólidas inorgánicas pueden ser sales metálicas, como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, zinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario o manganeso. Se mencionan hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de zinc. Así mismo se mencionan silicatos, bentonita, hidroxipatita e hidrotalcita. Se prefieren de modo particular ácido silícico, pirofosfato de magnesio o fosfato de tricalcio, altamente dispersos.

40 Los ácidos silícicos altamente dispersos pueden dispersarse en agua como partículas sólidas finas. También es posible usar las denominadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua, que se denominan también soles de sílice. Tales dispersiones coloidales son mezclas acuosas alcalinas de ácido silícico. En el intervalo alcalino de pH las partículas están hinchadas y son estables en agua. Para un uso de estas dispersiones como sistema Pickering es ventajoso cuando se ajusta el valor de pH de la emulsión aceite en agua, con un ácido a un pH de 2 a 7.

45 Según una forma de realización se prefieren coloides protectores inorgánicos, así como sus mezclas con coloides protectores orgánicos.

50 Según otra forma de realización se prefieren coloides protectores orgánicos neutros. Se prefieren coloides protectores que portan grupos OH como polivinilalcoholes, polivinilacetatos parcialmente hidrolizados y metilhidroxipropilcelulosa. Se prefieren de modo particular mezclas de por lo menos dos coloides protectores neutros, en particular de por lo menos dos coloides protectores que portan grupos OH. Se prefieren de modo muy particular mezclas de polivinilalcohol y metilhidroxipropilcelulosa.

En general se usan coloides protectores en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, referidas a la fase acuosa. Al respecto, para coloides protectores inorgánicos se eligen preferiblemente

cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, referidas a la fase acuosa.

Se prefieren coloides protectores orgánicos en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, referidas a la fase acuosa de la emulsión. Según una forma especial de realización, se prefiere de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso de coloide protector orgánico neutro. Al respecto, se prefiere de modo particular de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso de coloides protectores que portan grupos OH, como polivinilalcoholes, polivinilacetatos parcialmente hidrolizados y metilhidroxipropilcelulosa.

Dependiendo del método de producción y del coloide protector o bien los coloides protectores elegidos al respecto, estos pueden ser así mismos componente de las microcápsulas. De este modo, hasta 10 % en peso referido al peso total de las microcápsulas, puede ser coloide protector. Según esta forma de realización, las microcápsulas exhiben sobre la superficie del polímero, el coloide protector o bien los coloides protectores.

De modo opcional, en el método de producción pueden añadirse aditivos comunes. Preferiblemente se añaden como aditivos surfactantes aniónicos de bajo peso molecular, por ejemplo laurilsulfato de sodio o lauriletersulfato de sodio.

Como iniciadores por radicales para la reacción de polimerización que transcurre por radicales, pueden usarse los compuestos peroxo- y azo corrientes, convenientemente en cantidades de 0,2 a 5 % en peso, referidas al peso de los monómeros. Dependiendo del estado de agregación del iniciador por radicales y su comportamiento de solubilidad, puede suministrarse él como tal, sin embargo preferiblemente como solución, emulsión o suspensión, mediante lo cual se dosifican en particular de manera precisa pequeñas cantidades de iniciador por radicales.

Como iniciadores preferidos por radicales se mencionan tert.-butilperoxoneodecanoato, tert.-amilperoxipivalato, dilaurilperóxido, tert.-amilperoxi-2-etilhexanoato, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), dibenzoilperóxido, tert.-butilper-2-etilhexanoato, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di-(tert.-butilperoxi)hexano y cumenohidroperóxido. Son iniciadores por radicales particularmente preferidos di-(3,5,5-trimetilhexanoil)-peróxido, 4,4'-azobisisobutironitrilo, tert.-butilperpivalato, dilaurilperóxido y dimetil-2,2-azobisisobutirato. Estos exhiben una semivida de 10 horas en un intervalo de temperatura de 30 a 100 °C.

Además, es posible añadir a la polimerización reguladores conocidos por los expertos, en cantidades comunes, como tert-dodecilmercaptano o etilhexilthioglicolato.

La dispersión cruda de microcápsulas es usada para la producción de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención.

La dispersión cruda de microcápsulas puede ser procesada después de la producción, preferiblemente de modo directo. En general el contenido de sólidos está en 5 a 80 % en peso, preferiblemente 20 a 60 % en peso. La dispersión cruda de microcápsulas puede ser concentrada también, en lo cual dado el caso es liberada parcialmente de la fase líquida, antes de que se añada un producto agroquímico.

A la dispersión cruda de microcápsulas se añade por lo menos un compuesto agroquímico. Posteriormente se mencionan compuestos agroquímicos adecuados. Preferiblemente se añade a la dispersión cruda de microcápsulas una composición acuosa que comprende por lo menos un producto agroquímico líquido y/o sólido. Preferido de modo particular, se le añade una composición acuosa que comprende por lo menos un, en particular un, producto agroquímico sólido. Si se añade a la dispersión cruda de microcápsulas un producto agroquímico sólido, la fase continua comprende comúnmente el producto agroquímico en forma de partículas suspendidas. Al respecto, la relación de cantidades puede variar en un intervalo amplio. En general se usan los componentes en tales relaciones en peso que sobre 1 parte en peso de producto agroquímico, están presentes en forma microencapsulada de 0,1 a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,4 a 2 partes en peso de la cantidad total de aceite y surfactante lipofílicos. En una forma preferida de realización, se emplean los componentes en tales relaciones en peso, que sobre 1 parte en peso de producto agroquímico están presentes en forma microencapsulada de 0,1 a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,4 a 2 partes en peso de surfactante lipofílico.

En una forma especial de realización, las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención son los denominados concentrados en suspensión que comprenden microcápsulas, por lo menos un agente protector de plantas en forma de partículas suspendidas y, dado el caso, otros agentes auxiliares de formulación. Son ejemplos de tales agentes auxiliares de formulación los anticongelantes, colorantes, agentes espesantes, agentes humectantes o agentes de dispersión.

La dispersión acuosa de acuerdo con la invención que comprende microcápsulas, puede también ser diluida con agua antes de la aplicación, en cantidades comunes para la agricultura.

La dispersión acuosa de acuerdo con la invención de las microcápsulas puede liberar el contenido de cápsulas que

comprenden aceite y surfactante lipofílico, por regla general por secado. Una posible explicación (sin estar atado a ella) consiste en que las paredes de las microcápsulas están hidratadas con solución acuosa, por consiguiente sobre el lado exterior de la pared de cápsula se acumulan agua y coloide protector. Este tipo de "segunda envoltura" era muy polar e impedía que el aceite y surfactante lipofílico se difundiera desde el núcleo de cápsula hacia afuera. Mediante el secado de la dispersión, se destruyó la "segunda envoltura" y con ello desapareció la muy polar barrera de difusión. El aceite y el surfactante lipofílico pudieron ahora difundirse fácilmente en y a través de la pared de cápsula. El surfactante lipofílico difundido en la pared de cápsula pudo actuar como plastificante y contribuir a la desestabilización de la pared de la cápsula.

La dispersión acuosa de acuerdo con la invención que comprende microcápsulas puede ser usada para aquellas aplicaciones industriales en las cuales el contenido de la cápsula es liberado en el secado de una dispersión acuosa de microcápsulas. El secado de la dispersión acuosa ocurre en general por evaporación de la fracción acuosa de la dispersión aplicada. Por ejemplo, el secado puede tener lugar en naturaleza libre a temperaturas de -20 a +100 °C, preferiblemente a 0 a 40 °C, a presión de aire y humedad de aire corrientes, por ejemplo de máximo 95 %, preferiblemente máximo 80 %. También es posible bajo condiciones artificiales acelerar el secado, a temperaturas elevadas o presión reducida de aire.

La invención se refiere también a un método para combatir crecimiento de plantas no deseadas y/o para combatir ataques de insectos o ácaros no deseados sobre plantas, y/o para combatir hongos fitopatógenos, en el que con la dispersión acuosa se tratan semillas de plantas útiles.

Además, la invención se refiere a un método para combatir crecimientos de plantas indeseadas y/o para combatir ataques de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos, en el que se tratan con la dispersión acuosa los hongos/insectos, su hábitat o las plantas o suelos que van a ser protegidas ante el ataque de hongos o insectos o bien las plantas indeseadas, los suelos sobre los cuales crecen las plantas indeseadas, o sus semillas.

El tratamiento de los hongos, insectos, plantas y/o sus hábitats mencionados previamente ocurre preferiblemente por aplicación de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención. Preferiblemente, la aplicación ocurre mediante atomización.

Se entiende por compuestos agroquímicos los agentes protectores de las plantas y fertilizantes. Los agentes protectores contra las plantas adecuados son acaricidas, alguicidas, aficidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, molusquicidas, nematocidas, inhibidores de germinación, herbicidas aseguradores o reguladores de crecimiento. Son ejemplos de fertilizantes los fertilizantes minerales de uno o varios nutrientes, nutrientes orgánicos y orgánico-minerales o fertilizantes con nutrientes traza. Los compuestos agroquímicos preferidos son agentes protectores de plantas.

Los fungicidas son compuestos que matan los hongos y sus esporas o inhiben su crecimiento. Son ejemplos de fungicidas adecuados estrobilurina, carboxamida, azoles, compuestos de heterociclilo que tienen nitrógeno, carbamatos y ditiocarbamatos, otros fungicidas como guanidinas, antibióticos, compuestos organometálicos, compuestos de heterociclilo que tienen azufre, compuestos organofosforados, compuestos organoclorados, derivados de nitrofenilo, principios activos inorgánicos.

Los insecticidas son compuestos que dirigen su efecto particularmente contra insectos y sus formas de desarrollo. Son ejemplos de insecticidas adecuados los organo(tio)fosfatos, carbamatos, piretroides, reguladores de crecimiento, agonistas/antagonistas de receptor de nicotina, antagonistas de GABA, macrólidos, compuestos METI I, compuestos METI II y III, agentes de desacoplamiento, inhibidores de fosforilación oxidativa, compuestos que deterioran la muda de piel, inhibidores de la oxidasa de función mixta, bloqueadores del canal de sodio.

Se entienden por herbicidas, compuestos que son activos contra plantas silvestres y de cultivo en general, que en su respectiva ubicación son indeseables (platas de deterioro). Son ejemplos de herbicidas adecuados los Inhibidores de Biosíntesis de Lípidos, inhibidores de ALS, inhibidores de fotosíntesis, inhibidores de oxidasa de protoporfirinógeno-IX, herbicidas blanqueadores, inhibidores de sintetasa EPSP, inhibidores de sintetasa de glutamina, inhibidores de sintetasa de DHP, inhibidores de mitosis, inhibidores VLCFA, Inhibidores de Biosíntesis de Celulosa, herbicidas de desacoplamiento, herbicidas de auxina, Inhibidores de Transporte de auxina, herbicidas aseguradores. En suma, las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención que comprenden microcápsulas, ofrecen muchas ventajas frente a las dispersiones corrientes con microcápsulas:

Las microcápsulas en la dispersión acuosa de acuerdo con la invención liberan por secado el contenido de núcleo de cápsula de una dispersión acuosa de las mencionadas microcápsulas. Las microcápsulas son adecuadas para uso agroquímico y pueden contener y liberar nuevamente compuestos promotores de penetración, como aceite o surfactante. Con ayuda de las microcápsulas pudieron suministrarse concentrados de suspensión de agentes protectores de plantas que comprenden compuestos promotores de penetración como aceite y/o surfactante

lipofílico, en los cuales se reduce la cristalización de los agentes protectores de plantas. Con ayuda de las microcápsulas pudieron suministrarse concentrados de suspensión de agentes protectores de plantas, que mostraron una elevada eficacia biológica en comparación con concentrados corrientes en suspensión, sin adyuvantes. Para la producción de las microcápsulas se usan isocianatos, que son tóxicos y altamente reactivos frente a otros materiales de partida.

Los siguientes ejemplos aclaran la invención, sin limitarla.

### Ejemplos

Materiales de partida:

10 Aceite 1: mezcla técnica de compuestos aromáticos con un punto de ebullición de 235 a 290 °C, un punto de solidificación inferior a -5 °C y un punto de anilina de 12 °C.

Aceite 2: aceite refinado de soja.

Aceite 3: dodecanol.

Aceite 4: aceite mineral hidrogenado a alta presión, con una viscosidad de aproximadamente 68 mm<sup>2</sup>/s a 40 °C y un punto de fluidez (punto de solidificación) de -21 °C.

15 Aceite 5: aceite de germen de maíz.

Surfactante 1: alcoholalcoxilato graso C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> con en promedio 2 a 7 unidades de óxido de etileno y 5 a 15 unidades de óxido de propileno.

Surfactante 2: alcoholalcoxilato C<sub>13</sub> con en promedio 2 a 7 unidades de óxido de etileno y 1-5 unidades de óxido de propileno.

20 Surfactante 3: alcoholalcoxilato C<sub>13</sub> con en promedio 5 a 8 unidades de óxido de etileno.

Surfactante 4: alcoholalcoxilato C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> con en promedio 3 a 5 unidades de óxido de etileno y unidad de óxido de butileno, metilado.

Coloide protector 1: Metilhidroxipropilcelulosa (con una viscosidad según Brookfield (a 20 °C, 20 rpm, al 2 % en peso) de 90-125 mPas), solución en agua al 5 % en peso.

25 Coloide protector 2: solución de polivinilalcohol: 10 % en peso en agua, grado de hidrólisis 79 %, grado promedio de polimerización PW: 1900

MMA: metilmetacrilato

MAS: ácido metacrílico

BDA2: 1,4-butanodioldiacrilato

### 30 Ejemplo 1

Primero se produjeron la fase acuosa y la fase oleosa por separado, con la siguiente composición:

Fase acuosa:

	240,0 g	agua
	95,0 g	coloide protector 1
35	23,8 g	coloide protector 2
	1,1 g	de una solución acuosa de nitrito de sodio al 2,5 % en peso

Fase oleosa:

	132 g	surfactante 1
	88 g	aceite 1
40	8,6 g	metilmetacrilato

## ES 2 609 285 T3

3,7 g ácido metacrílico  
0,35 g de una solución al 75% de tert-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos

Adición 1:

2,69 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert-butilhidroperóxido

5 Adición 2:

14,15 g de una solución acuosa al 1 % de ácido ascórbico

10 Se colocó previamente a temperatura ambiente la fase acuosa. Después de la adición de la fase oleosa se hizo la dispersión con un agitador de disolución a 3500 rpm por 40 minutos. Se calentó bajo agitación la emulsión formada con un agitador de ancla en 60 minutos hasta 70 °C, dentro de otros 60 minutos hasta 85 °C y se mantuvo por una hora a 85 °C. A la dispersión de microcápsulas formada se añadió bajo agitación la Adición 1. Se dosificó bajo agitación la Adición 2 en 90 minutos, mientras se enfriaba hasta temperatura ambiente. La dispersión formada de microcápsulas poseía un contenido de sólidos de 40 % y un tamaño promedio de partícula de 2,45 µm (medido con difracción de Fraunhofer, valor volumétrico promedio).

### Ejemplo 2

15 Primero se produjeron por separado la fase acuosa y la fase oleosa, con la siguiente composición:

Fase acuosa:

240,0 g agua

95,0 g coloide protector 1

23,8 g coloide protector 2

20 2,04 g una suspensión acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

1,1 g una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Fase oleosa:

132 g surfactante 1

88 g aceite 2

25 17,1 g metilmetacrilato

7,4 g ácido metacrílico

0,35 g una solución al 75% de tert-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos

Adición 1:

2,69 g solución acuosa al 10 % en peso de tert-butilhidroperóxido,

30 Adición 2:

14,15 g una solución acuosa al 1 % de ácido ascórbico

35 Se colocó previamente a temperatura ambiente la fase acuosa. Después de la adición de la fase oleosa se hizo la dispersión con un agitador de disolución a 3500 rpm por 40 minutos. Se calentó bajo agitación la emulsión formada con un agitador de ancla en 60 minutos hasta 70 °C, dentro de otros 60 minutos hasta 85 °C y se mantuvo por una hora a 85 °C. A la dispersión de microcápsulas formada se añadió bajo agitación la Adición 1. Se dosificó bajo agitación la Adición 2 en 90 minutos, mientras se enfriaba hasta temperatura ambiente. La dispersión formada de microcápsulas poseía un contenido de sólidos de 40,6 % y un tamaño promedio de partícula de 2,68 µm (medido con difracción de Fraunhofer, valor volumétrico promedio).

### Ejemplo 3:

40 Primero se produjo por separado la fase acuosa y la fase oleosa, con la siguiente composición:

Fase acuosa:

	240,0 g	agua
	95,0 g	coloide protector 1
	23,8 g	coloide protector 2
	2,04 g	una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio
5	1,1 g	una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio
	Fase oleosa:	
	132 g	surfactante 2
	88 g	aceite 3
	17,1 g	metilmetacrilato
10	7,4 g	ácido metacrílico
	0,35 g	una solución al 75% de tert-butilperpivalato en hidrocarburos alifáticos
	Adición 1:	
	2,69 g	una solución acuosa al 10 % en peso de tert-butilhidroperóxido,
	Adición 2:	
15	14,15 g	una solución acuosa al 1 % de ácido ascórbico

Se colocó previamente a 60 °C la fase acuosa. Se calentó en la fase oleosa a 60 °C se agregó y se hizo la dispersión con un agitador de disolución a 3500 rpm por 40 minutos a 60 °C. Después de la adición del iniciador por radicales se calentó bajo agitación la emulsión con un agitador de ancla en 60 minutos a 85 °C, y se mantuvo por dos horas a 85 °C. A la dispersión de microcápsulas formada se añadió bajo agitación la Adición 1. Se dosificó bajo agitación la Adición 2 en más de 90 minutos, mientras se enfriaba hasta temperatura ambiente. La dispersión formada de microcápsulas poseía un contenido de sólidos de 40,5 % y un tamaño promedio de partícula de 24,9 µm (medido con difracción de Fraunhofer, valor volumétrico promedio).

#### Ejemplos 4-7

El Ejemplo 4 fue ejecutado de modo análogo al ejemplo 1.

25 Los Ejemplos 5 y 6 fueron ejecutados de modo análogo al ejemplo 2.

El Ejemplo 7 fue ejecutado de modo análogo al ejemplo 3.

En la tabla 1 se resumen los detalles de los ejemplos 4-7.

#### Ejemplo 8 -estabilidad de la formulación

30 En un vaso metálico con agitador de hélice se colocaron 295 g de un concentrado de suspensión (SC) de Dimoxistrobin (500 g/l) y 118 g de un concentrado de suspensión de Epoxiconazol (500 g/l). Bajo agitación a 2000 rpm se añadieron 489,2 g de la dispersión del Ejemplo 2 y se agitó por 10 minutos.

35 Se almacenaron las muestras a 40 o 50 °C por 12 semanas y se determinó el tamaño de partícula después de 10 min (inicio), después de 2 y después de 12 semanas. De modo paralelo se produjo una muestra la cual contenía el surfactante lipofílico 1 no encapsulado, en la misma concentración que en el Ejemplo 2, y una muestra sin surfactante lipofílico 1. Se determinó el tamaño de partícula de las muestras con ayuda de un Malvern Mastersizer 2000 y se representan en la tabla 2. El tamaño de partícula es indicado como valor D(v, 50 %), el cual significa tamaño promedio de 50 % de las partículas (inicio de distribución: volumen).

La investigación muestra que la encapsulación del surfactante conduce a una formulación estable, en comparación con una formulación en la que el surfactante no está encapsulado.

40

Tabla 2

Muestra	Tamaño de partícula [µm]				
	Inicio	2 semanas, 40 °C	2 semanas, 50 °C	12 semanas, 40 °C	12 semanas, 50 °C
Sin surfactante 1 <sup>1)</sup>	1,4	1,4	1,5	1,6	1,6
Surfactante 1 <sup>1)</sup> no encapsulado	2,0	2,3	2,5	2,5	3,0
Surfactante 1 <sup>1)</sup> encapsulado (ejemplo 2)	1,9	2,2	2,1	2,3	Dos, un
1) No de acuerdo con la invención					

**Ejemplo 9 -efecto biológico**

5 Con el surfactante lipofílico encapsulado de acuerdo con la invención se realizaron ensayos para la determinación del efecto protector de las plantas. Para ello se mezclaron las muestras de los surfactantes lipofílicos encapsulados de los Ejemplos 1, 3, 5 o 6 con un concentrado de suspensión (SC) de Epoxiconazol (500 g/l), de modo que sobre una parte en peso de principio activo hubo dos partes en peso de surfactante lipofílico. Estas mezclas fueron agregadas en concentraciones de 50, 25 y 12,5 ppm mediante atomización, sobre plantas de trigo enfermas con roya de la hoja del trigo. Como comparación se probaron en cada caso el surfactante no encapsulado y la formulación de SC sin surfactante. El ataque sobre plantas sin adición de agente protector contra las plantas estuvo en 80 %.

10 Para la evaluación se probó el ataque porcentual de las plantas después de 8 días. En la tabla 3 se reproducen los resultados de los ensayos.

Tabla 3

Tratamiento con surfactante	Ataque de las plantas [%]		
	50 ppm <sup>2)</sup>	25 ppm <sup>2)</sup>	12,5 ppm <sup>2)</sup>
Sin surfactante <sup>1)</sup>	25	37	57
Surfactante 1 no encapsulado <sup>1)</sup>	3	4	37
Surfactante 1 (ejemplo 1)	2	3	35
Surfactante 2 no encapsulado <sup>1)</sup>	1	9	40
Surfactante 2 (ejemplo 3)	2	12	43
Surfactante 3 no encapsulado 1)	5	11	29
Surfactante 3 (ejemplo 5)	6	16	33
Surfactante 4 no encapsulado <sup>1)</sup>	3	7	47
Surfactante 4 (ejemplo 6)	5	10	42
1)No de acuerdo con la invención			
2) concentración de Epoxiconazol en la formulación aplicada			



Tabla 1

Ejempl o nr.	Surfactant e	Aceit e	Surfactante lipofílicos/aceit e 1 <sup>a)</sup>	Monómero	Relación en peso de los monómeros	Núcleo/pare d <sup>b)</sup>	Contenido de sólidos (% en peso)	Tamaño promedio de partícula [µm]
4	Surfactant e 1	Aceit e 4	60/40	MMA/MAS	70/30	90/10	40,5	20,5
5	Surfactant e 3	Aceit e 5	60/40	MMA/MAS	70/30	90/10	40,6	77,2
6	Surfactant e 4	Aceit e 5	60/40	MMA/MAS	70/30	90/10	40,	5,9
7	Surfactant e 2	Aceit e 3	40/60	MMA/MAS/BDA2	60/30/10	90/10	40,6	2,6
a) Relación en peso								
b) La relación en peso núcleo/pared se refiere a la relación de la suma de aceite y surfactante lipofílico, a la suma de los monómeros								

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa que comprende microcápsulas, cuya pared de cápsula está construida de monómeros polimerizables por radicales y cuyo núcleo de cápsula comprende por lo menos un aceite, caracterizado porque el núcleo de cápsula comprende por lo menos un surfactante lipofílico y la fase continua de la dispersión comprende por lo menos un compuesto agroquímico, y en el que los monómeros polimerizables por radicales son ácido acrílico y sus ésteres, ácido metacrílico y sus ésteres, ácido maleico y sus ésteres, estireno, butadieno, isopreno, vinilacetato o vinilpropionato.
- 10 2. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el núcleo de cápsula comprende más de 10 % en peso de por lo menos un surfactante lipofílico y menos de 90 % en peso de por lo menos un aceite, referidos en cada caso al núcleo de cápsula.
3. Dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la fase continua de la dispersión comprende por lo menos un compuesto agroquímico en forma de partículas suspendidas.
4. Dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en la que el surfactante lipofílico comprende por lo menos un alcanolalcoxilato.
- 15 5. Dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en la que el aceite es un compuesto aromático, un compuesto alifático, aceite de plantas o éster de aceite de plantas, en cada caso individualmente o en mezcla.
6. Dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en la que la pared de cápsula está construida de 30 a 100 % en peso de uno o varios monómeros, que son alquil ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico, alquil ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, y ácido maleico (monómeros I),
- 20 0 a 20 % en peso de uno o varios monómeros bi- y/o polifuncionales (monómeros II), los cuales no son solubles o son difícilmente solubles en agua y
- 0 a 50 % en peso de uno o varios otros monómeros (monómeros III), referidos en cada caso al peso total de los monómeros.
7. Método para la producción de la dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que
- 25 (i) se suministra una dispersión cruda de microcápsulas que comprende las microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 6 y
- (ii) se le añade por lo menos un compuesto agroquímico.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se produce la dispersión cruda de microcápsulas, mediante calentamiento de una emulsión acuosa, la cual comprende monómeros polimerizables por radicales, surfactante lipofílico y aceite.
- 30 9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la emulsión acuosa comprende monómeros polimerizables por radicales, iniciador por radicales, coloide protector, surfactante lipofílico y aceite.
10. Uso de la dispersión cruda de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 7, para la producción de la dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6.
- 35 11. Método para combatir el crecimiento de plantas indeseadas y/o para combatir el ataque de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir los hongos fitopatógenos, mediante el tratamiento de semillas de plantas útiles con la dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 40 12. Método para combatir el crecimiento de plantas indeseadas y/o para combatir el ataque de ácaros o insectos indeseados en plantas y/o para combatir los hongos fitopatógenos, mediante el tratamiento de los hongos/insectos, su hábitat o las plantas o suelos que van a ser protegidos contra el ataque de insectos u hongos o bien las plantas indeseadas, de los suelos sobre los cuales crecen las plantas indeseadas, o sus semillas, con la dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.