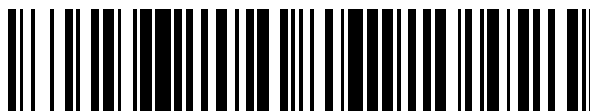


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 048**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/28** (2006.01)  
**A01N 43/80** (2006.01)  
**B01J 13/16** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2006** **E 06006748 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** **EP 1840145**

54 Título: **Polímeros de derivados de acetileno carbamida-poliurea y microcápsulas y formulaciones de los mismos para liberación controlada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.03.2018**

73 Titular/es:  
**FMC CORPORATION (100.0%)**  
**1735 Market Street**  
**Philadelphia, PA 19103, US**

72 Inventor/es:  
**GIMENO SIERRA, MIGUEL;**  
**GIMENO SIERRA, BARBARA y**  
**CASAÑA GINER, VICTOR**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 659 048 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

Polímeros de derivados de acetileno carbamida-poliurea y microcápsulas y formulaciones de los mismos para liberación controlada

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención trata de la microencapsulación polimérica para la liberación controlada de ingredientes activos y formulaciones que contienen microcápsulas.

**Antecedentes de la invención**

- 10 La presente invención trata de procedimientos de polimerización interfacial alternativos de microencapsulación, microcápsulas producidas a partir de los mismos, compuestos agroquímicos microencapsulados, medicamentos, catalizadores y sus materiales de transferencia de fase, y formulaciones de los mismos, por medio de microcápsulas y materiales de partida con perfil mucho menos toxicológico que los agentes de microencapsulación agrícola habituales como el tolueno diisocianato (TDI).

- 15 El problema abordado en la presente invención es proporcionar un procedimiento de microencapsulación alternativo, y microcápsulas del mismo, para la liberación controlada de compuestos agroquímicos (u otros compuestos con estructuras relacionadas con todos los tipos diferentes de estructuras agroquímicas para cualquier procedimiento adecuado, también materiales de cambio de fase -PMC-, tintas, materiales termoendurecibles y catalizadores) de una forma tal que los riesgos asociados con la producción y con el propio producto se reduzcan (por medio del uso de materiales que forman la pared con menor toxicidad comparada con los actuales procedimientos industriales) mientras que las microcápsulas producidas a partir de los mismos (y las microcápsulas formuladas) controlan la velocidad de liberación de una forma adecuada para una funcionalidad apropiada.

- 20 Los métodos de microencapsulación para la liberación de agroquímicos son conocidos desde finales de los años cuarenta del siglo veinte. Métodos físicos, separación de fase y reacción interfacial son los tres procedimientos principales para la microencapsulación. La polimerización interfacial más satisfactoria para la microencapsulación de agroquímicos se desarrolló a principios de los años 70 del siglo veinte por Scher et al. (Stauffer Chemical Company), y se han concedido muchas patentes del grupo Stauffer (posteriormente Zeneca, luego ICI y actualmente Syngenta) basándose en modificaciones del mismo concepto inicial, a saber, la formación de paredes en las microcápsulas de poliurea para encerrar compuestos químicos.

- 25 La presente invención comprende varios aspectos. En este caso, el campo requiere los efectos sinérgicos y combinados de muchos parámetros, comenzando con los reaccionantes, los materiales a encapsular hasta las modificaciones finales para formulaciones definitivas aplicables industrialmente, en especial en agricultura, para una apropiada funcionalidad final.

- 30 i) los autores describen un procedimiento industrial para la microencapsulación que no se ha enseñado nunca antes, que incluye el uso de un isocianato aromático, y derivado de isocianato alifático y acetileno carbamida como materiales que forman la pared.
- 35 ii) Los materiales encerrados en las microcápsulas de la presente invención tienen una velocidad de liberación particular, siendo en algunas formas de realización más beneficiosos que los productos comerciales habituales, y siendo en algunas formas de realización una alternativa (menos tóxica) que los procedimientos actuales, variando desde liberación rápida (por ejemplo, lambda-cialotrina), liberación mantenida (por ejemplo, Flurocloridona) y prácticamente sin liberación (por ejemplo, ceras de cambio de fase).
- 40 iii) Las formulaciones agroquímicas descritas en el presente documento son novedosas y funcionalmente aceptables, lo que significa que pueden usarse en el campo como las presentes formulaciones microencapsuladas que se están usando en la actualidad, con la misma maquinaria, precauciones y procedimientos que el agricultor acostumbra, o el mismo uso en tejidos y revestimientos para PMC, o el mismo uso en reacciones para catalizadores microencapsulados que los actuales catalizadores microencapsulados.
- 45 iv) Formulaciones secas de las microcápsulas pueden usarse para la microencapsulación de PMC, catalizadores y materiales termoendurecibles, incorporando ceras o aceites de la fase oleosa con puntos de fusión en el intervalo de 0 a 50°C (que puede constituir el único disolvente oleoso) o dispersando los materiales sólidos en una fase oleosa apropiada.

Nótese que se hará referencia a DERIVADOS DE ACETILENO CARBAMIDA con el acrónimo ACD(s).

- 50 Se hace referencia a formulaciones de microcápsulas en agricultura a cualquier tipo de formulaciones agroquímicas que contienen microcápsulas, y no solo a las habituales formulaciones "Suspensión de Cápsula" (CS). Ejemplos no limitantes son los que en la presente bajo el término "formulación de microcápsula" se incluyen suspoemulsiones, así como gránulos dispersables en agua que contienen microcápsulas, suspensiones oleosas donde en el aceite hay mezclas de agroquímicos (encapsulados o no), etc. Además, es evidente que la presente invención permite la

combinación de microcápsulas que encierran uno o más ingredientes activos con otros ingredientes activos no microencapsulados en la misma formulación.

La presente invención se diferencia de la técnica anterior en que:

- 5 – Hay un agente de polimerización cruzada adicional y esencial que aporta características únicas a las microcápsulas, a saber, derivados de acetileno carbamida (ACD).
- Los ACD provocan cambios drásticos en la permeabilidad de la pared de la capsula a bajas concentraciones (comenzando a 0,05 a 5% de la formulación total).
- La pared de polímero no es una pared de poliurea (ya reivindicada en muchas patentes diferentes), sino más bien una pared de poliurea-derivado de acetileno carbamida (no descrita nunca antes).
- 10 – Esta pared presenta un parámetro adicional -con respecto a la técnica anterior- para controlar la permeabilidad de la pared de las microcápsulas, a saber, la relación de ACD/isocianatos.
- Existe la necesidad (no la opción) de añadir un primer catalizador para la formación de las uniones poliurea, debido a que las microcápsulas están limitadas al uso de isocianatos alifáticos e isocianatos aromáticos (que son menos reactivos) preferiblemente éster de ácido graso de dialquilestaño.
- 15 – Evitar los isocianatos altamente tóxicos como los que se describen en las patentes anteriores (como TDI) es posible gracias a la novedosa combinación de isocianatos menos tóxicos capaces de formar la pared de poliurea, agentes de reticulación de ACD y catalizadores adaptados a los procedimientos de la presente invención, y la capacidad de terminar grupos funcionales isocianato sin reaccionar.
- Los diferentes materiales a encapsular, productos de reacción, catalizadores y química implicada, tiempos y temperatura de las reacciones son, en conjunto características únicas.
- 20 – Los autores han podido encapsular con su procedimiento cualquier compuesto químico que no sea intrínsecamente reactivo con los grupos funcionales de los materiales de pared, perteneciendo estos a cualquier tipo de estructura química -incluso sin ser un agroquímico- de agroquímicos conocidos, con tal que no reaccione con los materiales que forman la pared.

25 A continuación se hará referencia a documentos de la técnica anterior:

El documento DD 108760 (Makower et al., 1974) trata de glicolurilos (ACD) en un campo muy alejado del campo de la microencapsulación y no sugiere el uso de ningún ACD -en dicha patente los ACD no son iguales a los reivindicados en la presente invención- para microcápsulas (incluso cuando en la fecha de presentación de dicha patente, la técnica de microencapsulación era conocida mundialmente debido a su uso en papel autocopiativo de carbón. El documento DD 108760 describe los usos de compuestos de glicolurilo para su uso en poliuretanos y como espumas (por ejemplo, como cualquier otras espuma de poliuretano usada en sofás) o revestimientos protectores.

30 El documento US 3766204 (Mathew et al., 1973) se refiere a ciertos glicolurilos (ACD) que solo en algunos casos son iguales a los ACD reivindicados en la presente invención, como los compuestos *per se* y para su uso como lubricantes y tensioactivos y para reacciones que proporcionan poliésteres, resinas alquídicas y espumas de poliuretano -tales espumas no se parecen a la estructura de la pared de las microcápsulas-; y en ningún caso se sugiere que tales glicolurilos puedan ser usados en las condiciones complicadas y absolutamente particulares de formación de una pared de poliurea en microcápsulas de tamaño microscópico.

35 El documento US 4458036 (Fesman et al., 1984) se refiere al uso de resinas de glicoluril-formaldehído como aditivos en la preparación de espumas de poliuretano con la propiedad de que son retardantes de la llama. Las estructuras químicas resultantes de tales polímeros son bastantes diferentes a las resultantes del uso de algunas resinas de glicoluril-formaldehído de acuerdo con la presente invención. De nuevo, la fabricación de espumas macroscópicas tiene poco que ver (tanto en producto como procedimientos y necesidad de relaciones apropiadas de reaccionantes y coformulantes) con la capa(s) de polímeros que reaccionan *in situ* para encerrar las gotitas de estructura microesférica de aceite, que es uno de los objetos de la presente invención.

40 El documento WO 92/13450 (ICI, 1992) es una patente ya presentada cuando el campo de la microencapsulación de agroquímicos ya era bien conocido para el experto en la técnica. Dicho documento reivindica (y describe) exclusivamente microcápsulas formadas de acuerdo con el procedimiento conocido en dicho momento (como se reconoce en la descripción de dicha invención que cita el documento US 4285720) de microencapsulación interfacial por medio de reacción de isocianatos sin adición de un segundo reaccionante como se lee en la reivindicación 1, a saber, que no enseña al experto en la técnica a intentar incorporar un segundo reaccionante como son los ACD en la presente invención.

- El documento US 4889719 (Sumitomo, 1988) se refiere a la microencapsulación de insecticidas organofosforosos por medio de polimerización interfacial. La estructura de pared que se origina de la invención es un polímero de poliurea (de acuerdo con un procedimiento ya conocido al menos desde 1978, que se describe en la columna 1, líneas 65-68). En dicho documento los únicos compuestos que reaccionan para formar la pared de poliurea son isocianatos polifuncionales (y opcionalmente aminas polifuncionales). No se cita o sugiere que los ACD de la presente invención pudieran usarse y menos aún que se recomiende su uso, ni siquiera como una alternativa no recomendada. Todas las formas de realización hacen uso de los isocianatos SUMIDUR L<sup>®</sup> o SUMIDUR N<sup>®</sup> (Sumitomo-Bayer Urethane Co.) y no hacen uso de ACD ni nada que pudiera inducir al experto en la técnica a reemplazar tal cosa por ACD.
- El documento US 5925595 (Monsanto, 1997) es similar a la presente patente en relación a lo que describe, desde los millones de materiales que forman la pared que podrían usarse a priori para crear un polímero de urea, como formar microcápsulas con pared de poliurea por microencapsulación interfacial con el uso de un tipo particular de isocianatos, que muestra que la selección de los materiales que forman la pared tiene, si se hace bien, efectos beneficiosos sobre las propiedades de las microcápsulas.
- El documento US 428720 (originalmente presentado en 1973 por Scher et al., Stauffer) -incluido en la presente en su totalidad por referencia-, muestra el procedimiento básico de una microencapsulación interfacial. Otras patentes más nuevas no enseñan más que este documento en relación con la novedosa presente invención. En el documento US 4285720 se reivindica un procedimiento de microencapsulación con cápsulas de poliurea sin adición de un segundo reaccionante, que proporciona una fase orgánica -con un material inmisible en agua a microencapsular- y un poliisocianato orgánico en una fase acuosa que contiene una solución de agua, un tensioactivo y un coloide protector, y calentar, tras lo cual dicho material inmisible en agua se encapsula con envolturas capsulares de poliurea discretas. No se hace mención a ACD. Además, puede añadirse opcionalmente un catalizador para acelerar la reacción, siendo dicho catalizador acetato de alquil estaño. En la presente invención, es necesario un catalizador del tipo de éster de alquil estaño (preferiblemente un dibutil éster).
- El documento US 4874832 describe procedimientos de microencapsulación con isocianatos alifáticos, pero combinados con poliéter poliols para formar poliuretanos. Las patentes US 4417916 y US 4874832 explican con detalle la microencapsulación con isocianatos alifáticos, pero no combinados con derivados de acetileno carbamida. El documento US 5925595 describe el uso de TMD y PAPI, y la influencia de TMXDI en la velocidad de liberación cuando el último se incluye en la mezcla de isocianatos. Sin embargo, el documento US 5925595 de forma sustancial debido a que los materiales que forman la pared necesitan el uso de una poliamina (indicado en la descripción y también en las formas de realización, donde siempre se usa una amina): en la presente invención no se necesita en absoluto el uso de una poliamina para formar la pared de poliurea, una gran diferencia con la presente invención tanto en relación con el procedimiento químico como la estructura y características finales de la microcápsula. Por otro lado, el documento US 5925595 no menciona el uso de ACD.
- Un aspecto novedoso e inventivo esencial de la presente invención es el uso para la síntesis de la pared de las microcápsulas de ACD. La existencia de los propios folletos de ACD (por ejemplo, Powderlink<sup>®</sup> 1174, de Cytec) no se menciona ni sugiere el uso de los mismos en un procedimiento de microencapsulación, basándose en su baja reactividad y la necesidad de iniciadores y requerimientos de temperatura especiales, y la necesidad de otros grupos hidroxilo para su reacción.
- En el documento WO 92/13448 (equivalente de los documentos EP 571396 y US 5,332,584) se afirma que pueden prepararse polímeros aminoplásticos para su uso en microencapsulación con diferentes tipos de compuestos, a saber: urea formaldehído, melamina formaldehído, benzoguanamina formaldehído y acetileno carbamida (glicoluril-) formaldehído. Sin embargo, en dicho documento no se menciona ni se sugiere implícitamente el uso de cualquier compuesto de isocianato para formar parte de la pared de las microcápsulas en combinación con cualquier urea, melamina, benzoguanamina glicoluril formaldehído, como se hace en la presente invención (reivindicación independiente 1 y reivindicación dependiente 4 del documento EP 571396 B1 tratan únicamente del uso de compuestos de aminoresina, sin isocianatos).
- En el curso de la investigación los autores han encontrado que muy lejos con respecto a lo que se ha descrito en la técnica anterior y de una forma extremadamente sorprendente, se podría introducir ACD en una pared de poliurea y al mismo tiempo, usando una combinación de isocianatos (en la forma de realización preferente, PAPI y TMXDI) menos tóxica que las mezclas convencionales de PAPI y TDI.
- Hay documentos que no mencionan ni sugieren el uso de la solución que los autores de la presente invención han inventado. Otros documentos de la técnica anterior pueden ejemplificarse por el documento US 5563224. Se describe el uso de compuestos (incluyendo ACD) para anclar protectores frente a UV para la producción de plásticos, necesitando el ACD (para ser reactivo para anclar estos protectores frente a UV el uso de ácido sulfúrico. En la misma patente, se afirma claramente que los monómeros de acetileno carbamida, con el fin de ser reactivos deben estar en condiciones de ácido fuerte y bajo calor. Probablemente, en el procedimiento de la presente invención, el potencial químico necesario para la activación del ACD es proporcionado por el propio estado excitado del isocianato y/o el aumento localizado de temperatura de la reacción exotérmica de isocianato. Debe afirmarse que el documento US 5563224 no se refiere en ningún caso a polímeros para su uso en el campo particular y muy

específico de la microencapsulación. En la presente invención, los autores no usan ácidos fuertes ni calor intenso (que podría destruir los ingredientes activos a encapsular).

Los materiales habituales y usados mundialmente para microencapsulación para muchas formulaciones agrícolas (vendidos a nivel mundial en grandes cantidades, por ejemplo, Karate® Zeon -Syngenta-) usan como una parte de la pared el compuesto altamente tóxico y carcinógeno para los seres humanos 2,4-toluenodisocianato (TDI), CAS# [584-84-9]. En las formas de realización preferentes de la presente invención se hace uso de isocianatos con perfiles toxicológicos altamente reducidos respecto al citado TDI, por ejemplo, m-TMXDI, CAS# [2778-42-9], comercializado como TMXDI® por Cytec. Cabe destacar, el TMXDI no se ha reflejado nunca antes en un uso industrial significativo - si es que lo ha hecho en alguna medida- en el campo de la microencapsulación de líquidos en agroquímicos, tampoco para otras microencapsulaciones. Como se lee en la página web de CYTEC "las resinas TMXDI se usan habitualmente en la industria de las herramientas, y para encapsular y proteger componentes electrónicos, placas de circuitos impresos revestidos, y adherir filtros de sellado". Esto hace la combinación de isocianatos con ACD absolutamente novedosa y no obvia.

A continuación se presenta una tabla comparativa de las diferencias toxicológicas entre TMXDI y TDI (de acuerdo con MSDS de Sigma-Aldrich y CYTEC).

EFFECTOS TÓXICOS	TDI	TMXDI
	Carcinógeno (prueba de Ames) IARC carcinógeno 2B	
Cáncer	Carcinógeno CMR Cat. 3	No carcinógeno (prueba de Ames)
Toxicidad por inhalación aguda (LC <sub>50</sub> )	10 ppm durante 4 h - ratones	27 ppm durante 4 h - ratones
Sensibilización pulmonar en cobayos	Si	No
Afecta al sistema respiratorio a largo plazo (3 años)	Si	No
Temperatura de inflamación	>132°C	>153°C
Almacenamiento	Necesita ser almacenado bajo	
	Nitrógeno	Solo requiere ser almacenado a T < 80°C

Así, aparte de solucionar el problema para crear microcápsulas que permiten una velocidad de liberación personalizada de compuestos químicos, en la presente invención los autores han mejorado el perfil toxicológico de las microcápsulas (y formulaciones de las mismas). Cabe destacar, las reacciones de microencapsulación de la técnica anterior normalmente no terminan totalmente, dejando restos de isocianatos sin reaccionar, luego el resto de isocianatos sin reaccionar constituye un riesgo para la salud para los usuarios finales. El uso de ACD reduce el contenido de isocianatos sin reaccionar. Al mismo tiempo, todo el isocianato sin reaccionar presente en el momento del uso de la formulación de microcápsulas -ya sea en la pared o dispersado/disuelto en la propia formulación- es de mucha menor toxicidad (por ejemplo, TMXDI vs. TDI).

El documento WO 92/13450 (Scher and Rodson, ICI Americas) describe cápsulas capaces de liberación controlada del material orgánico encapsulado que comprende herbicida de 2-cloro-N-(etoximetil)-6'-etil-o-acetotoluidida encerrado en una cápsula de poliurea producida por el procedimiento que comprende encapsular material inmiscible en agua en cápsulas discretas de poliurea sin la adición de un segundo reaccionante, después de lo cual tiene lugar la hidrólisis de un monómero de isocianato para formar una amina, que a su vez reacciona con otro monómero de isocianato para formar poliurea, que comprende las etapas de: a) proporcionar, a temperatura ambiente, una dispersión de (i) una fase inmiscible en agua que comprende el herbicida y un poliisocianato orgánico en (ii) una fase acuosa que comprende una solución de agua, un tensioactivo y un coloide protector; y b) calentar y mantener dicha dispersión en un intervalo de temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 900°C, después de lo cual dicho herbicida se encapsula en envolturas capsulares discretas de poliurea.

Cabe destacar que el calentamiento necesario para los procedimientos de microencapsulación (incluyendo los de la presente invención) puede ser a veces mayor del límite máximo de estabilidad del compuesto químico a encapsular.

Esto ocurre, por ejemplo, en particular en piretroides, donde algunas de las formas enantioméricas o diastereoisoméricas o isoméricas no deseadas aumentan debido a la temperatura. Para aquellos casos los autores se han dado cuenta de que la adición de antioxidantes puede evitar esta isomerización. En primer lugar, no es obvio que el antioxidante pueda prevenir la isomerización (hay muchas rutas químicas en las que una molécula podría isomerizarse) y en segundo, la idea de incorporar antioxidantes en una fase oleosa nunca se ha descrito para el caso de isomerización de piretroides. En virtud del procedimiento de la presente invención, se pueden añadir antioxidantes solubles en aceite (por ejemplo, BHT -butilhidroxitolueno-, BHA -butilhidroxianisol- o mezclas de los mismos) directamente a la fase oleosa de la presente invención. En un ejemplo particular, puede añadirse un 0,05% de BHT y 0,01% de BHA (con respecto al porcentaje en peso total de la toda la fase oleosa) a Solvesso 200 que al mismo tiempo es el disolvente en una forma de realización preferente de microencapsulación de supercihalotrina (las cantidades de BHT, BHA u otro antioxidante se usarán de acuerdo con las recomendaciones de los respectivos productores). Esto evita que la isomerización de supercihalotrina comience a producirse ya a los 40°C en la oscuridad.

La idea de añadir un material reticulante adicional de baja reactividad como ACD (cuando se compara dicha reactividad con los constituyentes de la pared de microcápsulas de la técnica anterior, por ejemplo, solo isocianatos o resinas de aminoplástico) a la pared de poliurea no es obvia. Tampoco es de esperar que pequeños porcentajes de ACD puedan modificar las características de velocidad de liberación de las microcápsulas entre los intervalos necesarios para usos agrícolas, bien siendo útiles para catalizadores microencapsulados, materiales termoendurecibles o materiales de cambio de fase -PCMs- (necesitando los últimos casos un mayor contenido de materiales que forman la pared hasta que la velocidad de liberación es adecuada para cada fin deseado). Por otro lado, el hecho de que algunos ACD (por ejemplo, Powderlink 1174) son sólidos, sería excluido a la mínima ocasión, debido a que es más conveniente (y la técnica anterior lo muestra) usar materiales líquidos como materiales formadores de película en la microencapsulación interfacial (incorporada en la fase oleosa). Es posible incorporar ACD sólidos en una forma dispersada en la fase oleosa (por ejemplo, por Atlox<sup>®</sup> LP-1 o LP-5 o LP-6) pero los autores han apreciado que a veces esto conduce a una cantidad excesiva de ACD sin reaccionar.

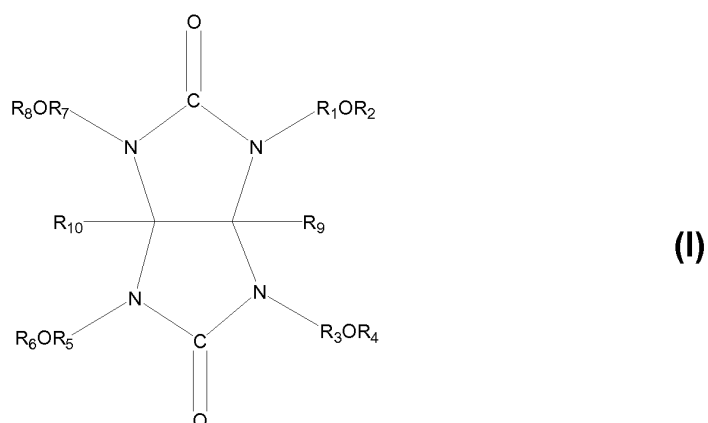
Incluso queriendo añadir un agente de reticulación a una pared de poliurea para modificar paredes de la técnica anterior, un experto habría elegido cualquier agente de reticulación más reactivo que ACD. Se han escrito unos pocos artículos científicos acerca de la química y propiedades de los ACD como agentes de reticulación, pero nunca referidos a un método de microencapsulación, sino más bien en campos bastante alejados para ser considerados en un procedimiento de microencapsulación (por ejemplo, procesamiento de tejidos, revestimientos para pinturas de automóviles, etc.). El lector no debe confundir las propiedades escasamente descritas de ACD con sus aplicación novedosa e inventiva específica en microencapsulación y debe comprender la complejidad implícita en una reacción de reticulación en la interfase de una fase oleosa y acuosa, *in situ*, de dos tipos de isocianatos y ACD -muy diferente para ser comparada con una reacción de formación de película plástica o de lacas-. Incluso si se describen procedimientos de polimerización en esos campos técnicos diferentes con la intervención de ACD, los monómeros no polimerizados restantes deben ser eliminados por destilación o separados del producto final, circunstancia que no se produce en la presente invención. En particular, pueden formarse polímeros que tienen poros de tamaño relativo grande (pero no microcápsulas como volúmenes cerrados) con acetileno carbamida-formaldehídos, pero estos procedimientos muestran constantemente que el acetileno carbamida-formaldehído debe emulsionarse inicialmente en una fase acuosa. La química que hay detrás de estos procedimientos es bastante diferente a la de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

La microencapsulación de ingrediente(s) activo(s) en solución (fase orgánica) se realiza usando procedimientos de polimerización interfacial basados en la reacción de isocianatos con un derivado de acetileno carbamida de la fórmula (I).

En particular, se describen microcápsulas que rodean material con una solubilidad en agua menor de 750 mg/l a 20°C o clomazona, caracterizada por que la pared de las microcápsulas se forma por medio de una reacción de polimerización interfacial de los materiales que forman la pared:

- (a) isocianato(s) alifático(s), y
- (b) isocianato(s) aromático(s), y
- (c) compuesto(s) de fórmula (I) -derivados de acetileno carbamida- en forma monomérica y/u oligomérica y/o polimérica



donde

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, son, independientemente uno de otro, metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, sec-butileno, terc-butileno

- 5 R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>, son, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> son hidrógeno u hidroximetilo;

- 10 comprendiendo los compuestos (I) todas las configuraciones isoméricas y estereoquímicas que puedan estar presentes; dependiendo de los radicales que se citan, y se han excluido de compuestos (I) todas las combinaciones de radicales que no pueden formar polímeros de poliurea-derivados de acetileno carbamida cuando tales derivados de acetileno carbamida se hacen reaccionar en la presente invención con una mezcla de isocianatos

y la relación de materiales que forman la pared es isocianato alifático:isocianato aromático de 1:3 a 1:1; isocianato aromático:derivado de acetileno carbamida de 9:1 a 4:1; isocianatos alifáticos:derivados de acetileno carbamida de 2:1 a 5:1;

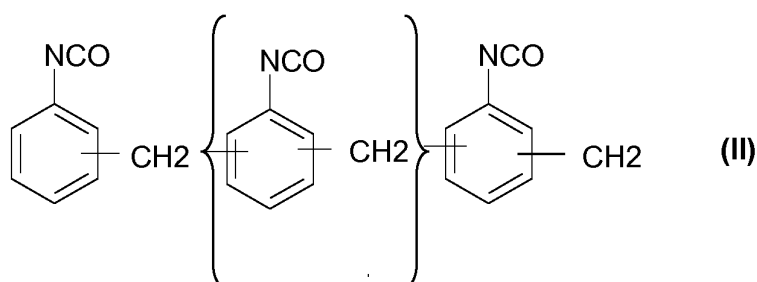
- 15 y las microcápsulas tienen un diámetro medio de 0,3 a 25 μm, y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 100 μm, cuando se mide con un analizador de tamaño de partículas por difracción láser convencional, previa dilución personalizada con agua bajo agitación.

Las microcápsulas de tamaños preferidos de acuerdo con lo anterior están caracterizadas por que el diámetro medio es 0,8 a 15 μm y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 30 μm.

- 20 Las relaciones de materiales que forman la pared son isocianato alifático monómero:isocianato aromático prepolímero:derivados de acetileno carbamida monómeros de 3:6:1.

Los compuestos (I) preferidos tienen el número de sustituyentes R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> que son hidrógeno en el mismo compuesto (I) particular, limitado a uno o dos; y/o el isocianato aromático es isocianato aromático prepolimérico; y/o el isocianato alifático es un isocianato alifático monomérico.

- 25 Materiales preferidos seleccionados son aquellos en los que el isocianato aromático de la reivindicación 1 (b) tiene la fórmula (II):



donde n=0 a n=6

incluyendo cuando el isocianato aromático es 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

- 30 Un isocianato alifático preferido es diisocianato de m-tetrametilxileno.

Los compuestos de acuerdo con (a) pueden prepararse de una mezcla de diferentes isocianatos alifáticos; los de acuerdo con (b), de una mezcla de diferentes isocianatos aromáticos; y los de acuerdo con (c), de una mezcla de diferentes compuestos (I) con diferentes sustituyentes en la fórmula general (I).

5 En particular, el polímero preferido puede describirse como un polímero para microencapsulación de material inmiscible en agua, como un material "primario" para microencapsular (o una mezcla de materiales inmiscibles en agua). Un material "secundario" para microencapsular podría ser material sólido dispersado en la fase oleosa a microencapsular junto con el material inmiscible en agua y/o coformulantes por razones técnicas (tensioactivo) o razones protectoras (por ejemplo, antioxidantes). Es evidente que los materiales a microencapsular deben ser compatibles y no reaccionar de forma indeseable antes del uso final de las microcápsulas. El término material "primario" a microencapsular es inmiscible en agua, lo que significa en este caso con una solubilidad en agua menor de 750 mg/l a 20°C. Dicho polímero reivindicado se forma por medio de una reacción de polimerización interfacial y encerrando el material o materiales inmiscibles en agua, caracterizado por que:

i) tal polímero se forma por la reacción de:

(a) un isocianato alifático monomérico

15 (b) un isocianato aromático prepolimérico

(c) un derivado de N',N'',N''',N'''' alcoxil alquil y/o hidroxialquil acetileno carbamida en forma monomérica y/u oligomérica y/o polimérica o mezclas de tales compuestos donde alcoxil significa: metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, terc-butoxi, y alquilo significa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, sec-butilo, independientemente uno de otro sustituido con nitrógeno

20 y

ii) las microcápsulas tienen un diámetro medio de 0,3 a 25 µm, preferiblemente de 0,8 a 15 y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 100 µm, preferiblemente menor de 30 µm, cuando se mide con un analizador de tamaño de partículas por difracción láser convencional, previa dilución personalizada con agua bajo agitación.

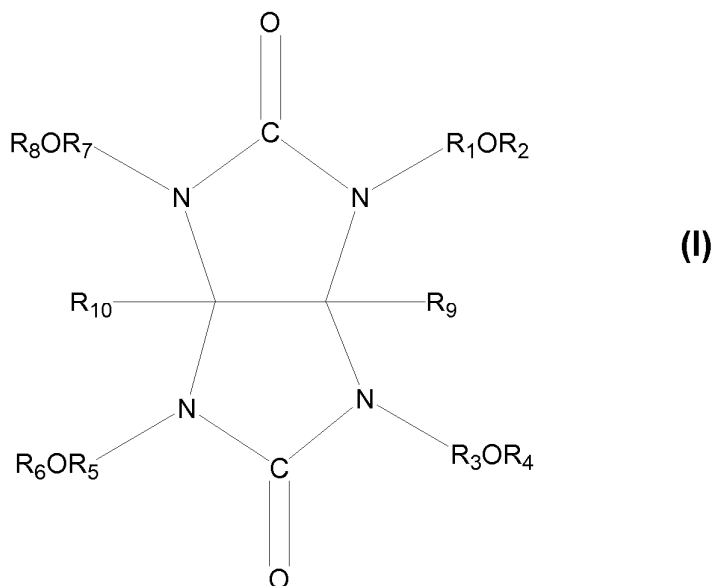
25 Haciendo referencia explícitamente a las microcápsulas se describen:

1) Microcápsulas que encierran material con una solubilidad en agua menor de 750 mg/l a 20°C, caracterizadas por que la pared de las microcápsulas se forma por medio de una reacción de polimerización interfacial de los materiales que forman pared:

(a) isocianato(s) alifático(s), y

30 (b) isocianato(s) aromático(s), y

(c) compuesto(s) de fórmula (I) -derivados de acetileno carbamida- en forma monomérica y/u oligomérica y/o polimérica



donde los sustituyentes



R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, son, independientemente uno de otro, metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, sec-butileno, terc-butileno

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>, son, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo;

5 R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> son hidrógeno o hidroximetilo,

comprendiendo los compuestos (I) todas las configuraciones isoméricas y estereoquímicas que puedan estar presentes

10 y las microcápsulas tienen un diámetro medio de 0,3 a 25 µm, y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 100 µm, cuando se mide con un analizador de tamaño de partículas por difracción láser convencional, previa dilución personalizada con agua bajo agitación.

Se prefiere cuando el diámetro medio es 0,8 a 15 µm y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 30 µm.

15 Relaciones preferentes de materiales que forman la pared son isocianato alifático:isocianato aromático de 1:3 a 1:1; isocianato aromático:compuestos (I) de 9:1 a 4:1; isocianatos alifáticos: compuestos (I) de 2:1 a 5:1. También, cuando la relación y calidad de los materiales que forman pared es isocianato alifático monomérico:isocianato aromático prepolimérico:compuesto (I) prepolímero de 3:6:1.

En una forma de realización de la invención, en los compuestos (I), el número de sustituyentes R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> que tienen el significado de hidrógeno en el mismo compuesto (I) particular, está limitado a uno o dos.

En otra forma de realización de la invención, el isocianato aromático es un isocianato aromático prepolimérico.

20 En otra forma de realización de la invención, el isocianato alifático es un isocianato alifático monomérico.

En otras formas de realización, los isocianatos son difenilmetano 4,4'-diisocianato o m-tetrametilxileno diisocianato.

En otra forma de realización, los isocianatos se preparan de una mezcla de diferentes isocianatos alifáticos.

En otra forma de realización, los isocianatos se preparan de una mezcla de diferentes isocianatos aromáticos.

25 En otra forma de realización, el polímero que constituye la pared de las microcápsulas se forma por la reacción de compuestos como los definidos en 1 (a), 1 (b) y 1 (c) -como se ha descrito antes-, siendo los compuestos 1 (c) una mezcla de diferentes compuestos (I) con diferentes sustituyentes en la fórmula general (I).

En otra forma de realización, los compuestos 1 (c) son una mezcla de compuestos (I) en forma de oligómeros de hasta 10 mol por molécula, siendo la suma de la cantidad de monómeros, dímeros, trímeros y tetrámeros al menos 75% en peso -% del peso total de compuestos (I).

30 En otra forma de realización, los compuestos definidos en 1 (c) son un único compuesto representado por la fórmula (I), teniendo los sustituyentes variables de (I) un valor determinado.

En otra forma de realización, los compuestos definidos en 1 (c) son una mezcla de compuestos (I) y tal mezcla está compuesta de compuestos (I) en forma monomérica y/u forma oligomerizada -de 2 a 10 monómeros por molécula- y/o compuestos (I) polimerizados, siendo el contenido de monómeros polimerizados con más de 100 monómeros por molécula menor de 10% en peso con respecto al contenido de monómeros en % en peso.

35 En otra forma de realización, el compuesto(s) (I) es monómero(s) con al menos un sustituyente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> que es diferente al resto.

En otra forma de realización, el compuesto(s) (I) tiene(n) un contenido en sustituyentes hidroxialquilo de hasta 50%.

40 En otra forma de realización, solo se usa un compuesto (I) definido, en forma monomérica y/o dimérica y/o trimérica, y no como una mezcla de diferentes compuestos comprendidos en la fórmula (I).

En otra forma de realización, la suma del número de sustituyentes R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> de compuesto(s) (I), donde los sustituyentes que toman el valor de hidrógeno, no son más de 40% de la suma total de todos los tipos de sustituyentes R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>.

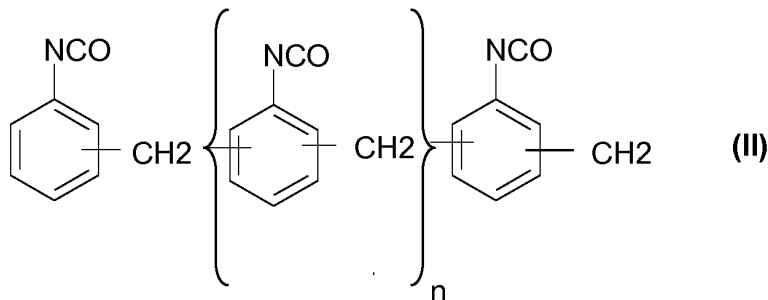
45 En otra forma de realización, el compuesto(s) (I) está compuesto(s) de compuesto(s) (I) monoméricos donde los sustituyentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> son iguales entre ellos, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> son iguales entre ellos, y R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son átomos de hidrógeno.

En otras formas de realización, el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetrabutoximetil acetileno carbamida o N,N',N'',N'''-tetrametoximetil acetileno carbamida o N,N',N'',N'''-tetraetoxietil acetileno carbamida o N,N',N'',N'''-tetraetoxietil

acetileno carbamida o N,N',N'',N'''-tetrapropoximetil acetileno carbamida.

En otra forma de realización, el compuesto(s) (I) es sólido a 20°C y presión atmosférica (esta presión se sobreentiende en todo el documento).

5 En otra forma de realización, el isocianato prepolimérico donde la relación de 1 (a):(b) y (c) es 3:6:1 se usa un compuesto de fórmula



donde n=0 a n=6, y preferiblemente n=1

También se reivindica el procedimiento definido como sigue:

10 Procedimiento de microencapsulación por reacción de polimerización interfacial caracterizado por que se encierra una fase inmisible en agua en microcápsulas, siendo agua la fase continua;

y la pared de las microcápsulas se forma por reacción de:

- (a) isocianato(s) aromático(s) en forma monomérica y/o prepolimérica
- (b) isocianato(s) alifático(s) en forma monomérica y/o prepolimérica
- (c) compuesto(s) de fórmula (I) en forma monomérica y/u oligomérica y/o polimérica;

15 y las etapas del procedimiento son:

1. Se preparan dos fases:

a) se prepara una fase oleosa mezclando, disolviendo y/o dispersando uno o más materiales activos, y mezclando, disolviendo y/o dispersando los siguientes componentes:

- 20 a.1.) los materiales formadores de polímero (a), (b) y (c);
- a.2.) un catalizador soluble en aceite y dispersable adecuado para la formación de un polímero de acetileno carbamida sustituido con poliurea;
- a.3.) eventualmente un disolvente o dispersante;
- a.4.) eventualmente un tensioactivo soluble en aceite;
- 25 a.5.) un ingrediente activo o mezcla de ingredientes activos, que en el caso de uso agrícola son compuestos agroquímicos activos, en otros campos son correspondientemente materiales de cambio de fase, tintas, materiales termoendurecibles o los ingredientes necesarios -que están microencapsulados- para cada aplicación o campo particular;
- 30 a.6.) eventualmente otros ingredientes activos, disueltos o dispersados en la fase oleosa, coformulantes para la estabilidad de los materiales inmiscibles en agua o miscibles en agua, para la estabilidad de otros coformulantes, para la estabilidad de las microcápsulas, estabilidad de cualquier componente frente a la luz -por medio de compuestos orgánicos-, frente al estrés térmico y/o por presión y/o frente a la contaminación microbológica, o para la estabilidad de la formulación en conjunto;

b) se prepara una fase acuosa mezclando, disolviendo y/o dispersando

- 35 b.1.) agua;
- b.2.) un único emulsionante o una mezcla de emulsionantes;
- b.3.) un polímero del tipo de poli(alcohol vinílico) o polivinil pirrolidona; o cualquiera de sus derivados, o

cualquiera de las mezclas de dichos polímeros;

b.4.) un lignosulfonato o una mezcla de lignosulfonatos;

b.5.) eventualmente un agente mojante;

5 b.6) eventualmente coformulantes adicionales para ajustar el pH a 6-7 o para mejorar la estabilidad de los materiales inmiscibles en agua o solubles en agua, la estabilidad de otros coformulantes, la estabilidad de las microcápsulas, la estabilidad de cualquier componente contra la luz -especialmente la de los ingredientes activos-, el estrés térmico y/o por presión y/o la contaminación microbiológica, o la estabilidad de la formulación en conjunto;

10 II) La fase oleosa se incorpora a la fase acuosa a aproximadamente 45-70°C, con agitación, dependiendo la temperatura de la reactividad y la elección del catalizador en la fase oleosa, siendo un periodo final de alto esfuerzo cortante durante un periodo de algunos minutos;

III) Esto provoca la emulsión de la fase oleosa en la fase acuosa y al mismo tiempo la formación de la pared de las microcápsulas comienza a formarse, a una temperatura que varía de 60-90°C;

15 IV) A continuación, se añade un catalizador que provoca la formación de una pared de la microcápsula de polímero de acetileno carbamida sustituido con poliurea mixto;

V) Agitación de la solución de reacción formada, con un esfuerzo cortante muy bajo -suficientemente bajo con el fin de no romper las microcápsulas- durante aproximadamente 1-4 horas;

VI) Eventualmente aumentar la temperatura hasta 70-90°C para la etapa V);

20 VII) Eventualmente, adición de coformulantes con el fin de ajuste final del pH (de 3 a 12), modificadores de viscosidad, agentes mojantes, agentes anticongelantes, antimicrobianos, protectores contra la luz, y cualquier otro coformulante adecuado para los fines de la formulación microencapsulada, eventualmente añadir todos estos compuestos o algunos de ellos, en las fases acuosa u oleosa previamente descritas: I) a) o I) b).

También se dirige una reivindicación a la aplicación de tal procedimiento a formulaciones agroquímicas como sigue:

25 Procedimiento para la preparación de una formulación agroquímica del tipo de suspensión de cápsulas que comprende microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1 que incluye las siguientes etapas:

(a) proporcionar, a una temperatura de 45°C a 70°C, una dispersión de

30 (i) una fase inmiscible en agua que comprende el material o materiales inmiscibles en agua activos agrícolas a encapsular, un isocianato aromático, un isocianato alifático y un compuesto (I), eventualmente un disolvente adecuado para disolver cualquier compuesto anterior que pueda ser un sólido, eventualmente un dispersante si el compuesto activo es un sólido, y eventualmente también un tensioactivo,

(ii) una fase acuosa que comprende una solución de agua, un tensioactivo o mezclas de los mismos, un coloide protector o mezclas de los mismos, un polímero que tiene propiedades coloides tensioactivas y protectoras; y

35 (b) calentar y mantener dicha dispersión en un intervalo de temperatura de 20°C a 90°C, preferiblemente 40°C a 70°C y lo más preferiblemente 45°C a 60°C; después de lo cual dicho material inmiscible en agua es encapsulado en envolturas microcapsulares de polímero mixto de acetileno carbamida sustituido con poliurea

40 (c) una vez que se forman las microcápsulas y los materiales que forman la pared se consumen sustancialmente, opcionalmente añadir una solución acuosa que contiene los coformulantes necesarios para una formulación agrícola funcionalmente usable que incluyen modificadores de la viscosidad, arcillas o materiales mesoporosos similares -preferiblemente sepiolita o zeolita-, hidrocoloides, agentes antimicrobiológicos, protectores frente a UV, agentes mojantes, otros tensioactivos.

45 En una forma de realización de la invención, los compuestos a.4) o b.2) son un copolímero de injerto (meta)acrílico y/o se eligen del grupo de tensioactivos: alcoholes etoxilados, copolímero de bloques etoxi y/o propoxi, poli(alcohol vinílico), polivinil pirrolidona y cualquier derivado de o copolímeros de injerto de dichos tensioactivos, y/o el tensioactivo(s) añadidos a la fase acuosa es un éster de polietilenglicol de un ácido polihidroxi graso con un peso molecular de aproximadamente 10000 a 25000 Daltons y/o un éster de ácido graso de polivinilo o un polialquil(meta)acrilato con un peso molecular de aproximadamente 100000 a 200000 Daltons. El ácido graso referido es preferiblemente ácido esteárico (y cuando está hidroxilado, esto ocurre preferiblemente en la posición 12).

50 Haciendo referencia a la mezcla de LignoGAT, está compuesta en general en % en peso por un lignosulfonato a 15-25%, un poli(alcohol vinílico) a 5-15% y agua hasta 100%, eligiéndose los compuestos de forma tal que los

lignosulfonatos y el poli(alcohol vinílico) se disuelven totalmente en agua, y esta solución se calienta hasta 60-90°C durante 5-20 minutos antes de su uso en el procedimiento.

En otra forma de realización el procedimiento para la preparación de una formulación agroquímica del tipo ZC que incluye un concentrado en suspensión y una suspensión de cápsula de acuerdo con la reivindicación 13 caracterizado por que:

- 5 i) se prepara una suspensión acuosa de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 30 etapas (a) y (b);
- 10 ii) se prepara un concentrado en suspensión en medio acuoso con los ingredientes activos deseados o una pluralidad de ellos (con tal que sean químicamente compatibles en tal medio y tengan un uso agrícola beneficioso) de una forma habitual, por medio de molienda y proporcionando los coformulantes necesarios y, opcionalmente, proporcionando además un ingrediente activo soluble en agua adicional, o una pluralidad de ellos (con tal que todos los ingredientes activos sean químicamente compatibles y tengan un uso agrícola beneficioso) y coformulantes necesarios;
- 15 iii) mezcla de las suspensiones i) y ii), con tal que la mezcla de ingredientes activos tenga un uso agrícola beneficioso;
- iv) eventualmente adición de coformulantes a la mezcla para la estabilidad y funcionalidad de la formulación, en el caso de que tales coformulantes no estén ya presentes, o no en la cantidad deseada, en la mezcla formada hasta esta etapa u opcionalmente tales coformulantes se hayan añadido ya en las etapas previas en la cantidad deseada para que estén presentes en la formulación final;
- 20 v) eventualmente filtración de la mezcla de iii) o iv) para evitar la presencia de precipitados no deseados que puedan afectar la correcta funcionalidad del concentrado en suspensión en términos de evitar bloqueo de los filtros de las boquillas y filtros durante la aplicación final del concentrado en suspensión en el campo.

Los materiales a microencapsular (ingredientes activos o material técnico) son en una forma de realización piretroide(s) y/o una piretrina de origen natural o mezclas de los mismos, opcionalmente añadir antioxidantes, preferiblemente butilhidroxitolueno (BHT) y/o butilhidroxianisol (BHA) y/o un protector frente a UV.

- 25 En otras formas de realización, los materiales a microencapsular están seleccionados de flurocloridona, lambda-cihalotrina, gamma-cialhalotrina, superciahaloctrina, alfa-cipermetrina, clomazona, metazaclor, alaclor (con otros pesticidas o agroquímicos, incluyendo antídotos, protectores, anelicidas y/o semioquímicos), triflutrina, fenotrina, pendimetalina, trifluralina, organofosfatos, clorpirifos, endosulfano, fenoxaprop, triazoles fungicidas, tebuconazol, propiconazol, ketoconazol, triadimenol, epoxiconazol (donde un buen disolvente para tales compuestos son N-alquilpirrolidonas o N,N-dialquilactamas), fluroxipir, materiales de transferencia de fase, catalizadores para reacciones químicas, catalizadores de tetraóxido de paladio/platino/osmio, materiales de cambio de fase (preferiblemente ceras con punto de fusión de 0 a 50°C), materiales termoendurecibles, retardadores de la llama con materiales de cambio de fase, compuestos farmacéuticos o medicinales.

En otra forma de realización, las microcápsulas se incorporan en tejidos o revestimientos.

- 35 En otra forma de realización, las microcápsulas se formulan como una suspensión de cápsulas o una formulación ZC para su uso en agricultura.

En otra forma de realización, las microcápsulas se formulan en la forma de suspoemulsiones, polvo seco, polvo mojable o suspensión en aceite.

- 40 En otra forma de realización, la fase oleosa contiene un copolímero de bloque con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de aproximadamente 3-7, en una concentración de 5 a 20% en peso del peso total de los materiales que forman la pared, más preferiblemente con un HLB de 5-6. Es especialmente interesante cuando dicho tensioactivo soluble en aceite es un copolímero de poliglicol, preferiblemente polietilen y/o polipropilenglicol, y un poliácido graso hidroxilado, preferiblemente ácido 12-hidroxiesteárico, y preferiblemente el copolímero es de estructura ABA.

- 45 A más grupos hidroxilo presentes en el ACD, mayor es la reactividad. Los autores se han dado cuenta de que un número excesivo de grupos hidroxilo por molécula de ACD sustituido da lugar a una reacción más rápida -apropiada en algunos casos- pero más difícil de controlar. El único modo de seleccionar el ACD correcto para un propósito particular es comprobar experimentalmente el resultado de la reacción y adaptar el tiempo de reacción (por ejemplo, aumentando/disminuyendo la velocidad a la cual la emulsión de las gotitas de aceite tiene lugar y/o aumentando o disminuyendo la cantidad del catalizador responsable para la formación de uniones poliurea y el catalizador para la incorporación de ACD reticulado). Es posible que los grupos alcoxi o alquilo sean de una cadena mayor de 4 átomos de carbono. En tal caso la pared de la cápsula es más permeable, debido al mayor tamaño del agente de reticulación. El uso de compuestos con hasta 6 átomos de carbono para los grupos alcoxi y alquilo necesita entonces reducirse en la mezcla de materiales que forman la pared con el fin de evitar una liberación excesivamente rápida. Además, más grupos hidroxilo en el ACD causan un aumento de la reactividad, que puede ser apropiada para determinadas aplicaciones cuando se desea una estructura de pared más apretada, por ejemplo, en el caso de
- 55

5 materiales de cambio de fase (PMC). La presente invención está dirigida a todos los tipos de ACD de acuerdo con la estructura (I) y la definición mostrada en la reivindicación 1, entre el intervalo de sustituyentes propuesto, con respecto a la configuración estereoquímica. Normalmente, el uso de estos compuestos está limitado a lo que está disponible comercialmente, pero una posible purificación de una determinada estructura estereoquímica en un futuro ACD no privará del uso de tal compuesto para su uso como en la presente invención.

10 Los compuestos (I) como se han definido antes comprenden todas las configuraciones isoméricas y estereoisoméricas que puedan estar presentes dependiendo de los radicales que se citan, en forma isomérica y/o oligomérica y/o polimérica, y se han excluido de los compuestos (I) todas las combinaciones de radicales que no puedan formar polímeros de poliurea-derivados de acetileno carbamida (ACD) cuando tales ACD se hacen reaccionar como se describe en la presente invención con una mezcla de isocianatos.

15 Los ACD son una parte fundamental de la pared de las microcápsulas finales de la presente invención. En un procedimiento típico tenemos dos fases, una fase oleosa y una fase acuosa, la fase oleosa se emulsiona en la fase acuosa a 45-70°C, las reacciones de poliurea comienzan a tener lugar, se eleva la temperatura hasta 60-90°C, y se coloca el catalizador para hacer reactivos los ACD -después de que las reacciones de poliurea comienzan a tener lugar- en la fase acuosa continua. Se ajusta un tiempo de curado de aproximadamente 1 a 4 horas a 50-90°C. A continuación, se forma un polímero característico que constituye las microcápsulas en la interfase agua-aceite de las gotitas de aceite.

Una fase oleosa típica de acuerdo con la presente invención está compuesta de:

- Isocianato alifático monómero (por ejemplo, TMXDI)
- 20 • Isocianato aromático prepolímero (por ejemplo, PAPI)
- Acetileno carbamida monómero (por ejemplo, tetra-butoximetil acetileno carbamida) (referido como "acetileno carbamida monómero" cuando el contenido en monómeros es mayor de 50% del acetileno carbamida producto comercial total: en condiciones industriales es difícil tener un acetileno carbamida monómero producto puro)
- Disolvente (por ejemplo, ciclohexanona para disolver tetra-butoximetil acetileno carbamida)
- 25 • Ingrediente(s) activo(s) (por ejemplo, supercialhalotrina)
- Opcionalmente, ingredientes activos sólidos dispersados (por ejemplo, alfa-cipermetrina molida a tamaños de cristal de <5 µm y Atlox® LP-1)
- Opcionalmente, antioxidantes dispersados y/o disueltos y/o protectores frente a UV
- 30 • Opcionalmente (para conseguir tamaños de microcápsulas más pequeños) un tensioactivo con bajo HLB (por ejemplo, Atlox® 4912)

La relación de la composición es típicamente la siguiente:

Isocianato alifático monómero:Isocianato aromático prepolímero de 1:3 a 1:1

Isocianatos aromáticos prepolímeros: Acetileno carbamida monómero de 9:1 a 4:1

Isocianatos alifáticos monómeros a:Acetileno carbamida monómero de 2:1 a 5:1, siendo la más preferida la relación

35 Isocianato alifático monómero:Isocianatos aromáticos prepolímeros:Acetileno carbamida monómero de 3:6:1.

Siempre, la fase oleosa se mantiene hasta emulsión en atmósfera deshidratada (por medios físicos o químicos, como desecación o adsorción o aislamiento, y también es posible trabajar bajo atmósfera inerte, con gases preferiblemente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, o solo controlando la humedad relativa del lugar de reacción).

La fase acuosa típica contiene:

- 40 • Agua
- Tensioactivo primario (por ejemplo, un copolímero alquil etoxilado/propoxilado del tipo Symperonic®)
- Polímero(s) solubles o dispersables en agua (por ejemplo, polivinilpirrolidona PVP-30)
- Hidrocoloide(s) (por ejemplo, goma Guar)
- Lignosulfonato(s) (por ejemplo, de tipo Kraftperse®)

En esta etapa, durante el procedimiento de dispersión, la fase orgánica se emulsiona en la fase acuosa a una temperatura de aproximadamente 45-70°C. El tamaño de partículas principal de la fase dispersada debería estar en el intervalo de 1-25 µm. Una vez alcanzado el tamaño de partículas deseado se detiene el agitador de alto esfuerzo cortante y se ajusta el agitador principal (de ancla) a su mínima velocidad para reducir el esfuerzo cortante durante el calentamiento como período de curado.

El catalizador presente en la fase orgánica inicia la reacción de formación de pared que se aumentará aún más mediante calentamiento hasta aproximadamente 6-90°C. A continuación, se añade el catalizador para la incorporación del ACD a la pared de poliurea (por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico disuelto en un alcohol con una cadena con no más de 8 átomos de carbono; si se usa una sulfonamida sustituida, entonces la temperatura de reacción debe ser mayor). Las microcápsulas se dejan de una a aproximadamente dos horas a 50-90°C para completar la terminación de residuos isocianato. A continuación, se deja enfriar la mezcla, normalmente, hasta temperatura ambiente.

El valor de pH de la suspensión de microcápsulas curadas se ajusta al pH más apropiado para la estabilidad y propiedades deseadas del agroquímico, con una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio.

Finalmente, se añaden modificadores de la viscosidad del tipo de arcillas (por ejemplo, zeolitas inertes) e hidrocoloideos (por ejemplo, goma xantana), sulfato de aluminio y tripolifosfato de sodio para evitar que las microcápsulas se separen del agua durante un almacenamiento prolongado debido a su diferencia de densidad. Como un sistema tampón (preferiblemente por razones económicas basado en carbonato de sodio o en ácido cítrico) se aplica para mantener la formulación al pH deseado. También es de interés, para soluciones que están en condiciones alcalinas, usar carbonato de sodio (o cualquier otra fuente de iones carbonato) debido a que adsorbe el dióxido de carbono generado de la reacción de isocianatos residuales con agua durante el almacenamiento, previniendo por tanto cualquier acumulación de presión en los recipientes de producto final, situación solo esperada en casos excepcionales cuando no se ha terminado correctamente un lote.

Se añade un biocida para proteger la formulación del ataque biológico durante la vida útil de almacenamiento del producto (preferiblemente del tipo de imidazolidinil urea u otros bacterioestáticos, bactericidas o microbicidas convencionales).

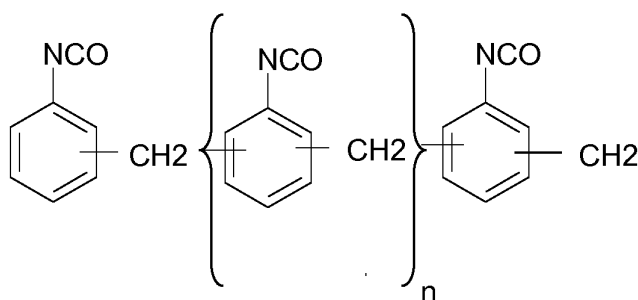
El procedimiento, como se ha explicado, comienza disolviendo isocianatos alifáticos y aromáticos y el ingrediente activo -eventualmente un tensioactivo, o protector frente a UV o antioxidante- en un disolvente inmiscible en agua. El disolvente está presente para disolver el ingrediente o ingredientes activos (i.a.) en el caso de que el i.a. sea un sólido, o solo para proporcionar una fase oleosa donde esté presente el i.a.. En determinados casos, la cantidad de i.a. es suficientemente alta, y puede disolver todos los materiales que forman la pared, el "disolvente" es materialmente reemplazado por el propio i.a., que actúa tanto como i.a. y como disolvente (siendo esta situación excepcional). El ACD se incorpora en la fase oleosa con ayuda de un segundo disolvente, cuando se necesita. Además, la fase oleosa contiene el catalizador que iniciará las reacciones de formación de la pared (cuando está en presencia de agua). Además, los ingredientes activos sólidos deberían dispersarse en la fase oleosa. La fase acuosa sirve como medio vehículo (fase continua) para las microcápsulas que contienen ingrediente(s) activo(s), pero la fase acuosa también puede contener ingredientes activos dispersados o disueltos, (por ejemplo glifosato o diquat para aplicaciones agrícolas). La fase acuosa se prepara por adición de emulsionantes, coloides protectores y otros coformulantes que tienen la función de emulsionar las gotitas de aceite que estarán en el núcleo de las microcápsulas finales y opcionalmente, también sirven como coformulantes finales necesarios para la correcta funcionalidad de la formulación terminada.

#### *Materiales que forman la pared preferidos*

Con relación a los ACD se prefiere el uso de productos comerciales de tipo Powderlink® 1174 y Cymel®, más preferiblemente Cymel® 1711 y Cymel® 1170. El uso de prepolímeros de tipo Cymel da lugar a un curso de la reacción más irregular cuando se compara con el uso de Powderlink® 1174 en los ensayos específicos que se han realizado. Por tanto, el ACD más preferido es Powderlink® 1174. Debe apreciarse que los productos comerciales podrían tener otros compuestos además de los monómeros citados en la etiqueta (por ejemplo, Powderlink® 1174 puede contener oligómeros).

Para el sistema de isocianato polifuncional, se prefiere un isocianato alifático y un isocianato aromático (alifático se refiere al hecho de que el grupo -NCO no está unido directamente al anillo aromático). La densidad de polímero puede variarse cambiando la relación de isocianato alifático polifuncional (por ejemplo, prepolímero alifático PAPI) a polifuncional (por ejemplo, Cythane® 3174, TMXDI, el último el isocianato alifático preferido de acuerdo con la invención). A mayor relación, mayor es la reticulación y por ello menor es el coeficiente de difusión y por ello menor es la permeabilidad. Cuando se incorpora el ACD, la complejidad de las reacciones de reticulación hace difícil predecir la velocidad de liberación final, que puede medirse por ensayos experimentales con microcápsulas formadas.

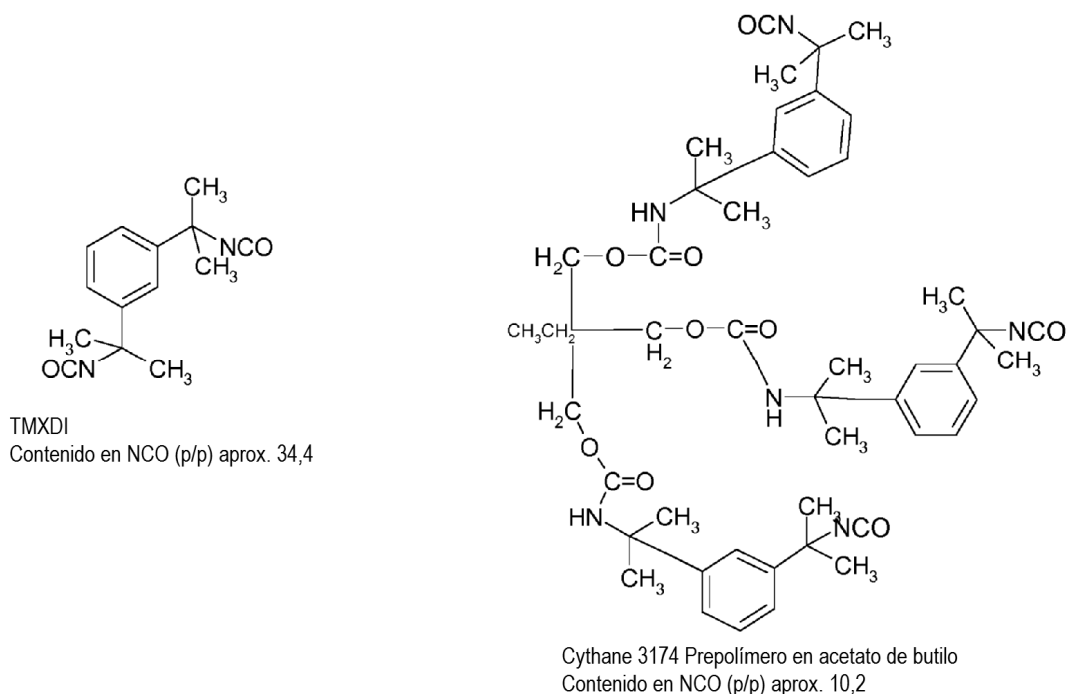
El isocianato aromático preferido de acuerdo con la presente invención es PAPI® y su serie de Dow® A continuación, se describe el tipo de compuestos preferidos:



donde n=0 a n=6

Para n=1, PAPI, CAS# [009016-87-9], nombre comercial Specflex® NE 138.

Los isocianatos alifáticos preferidos son TMXDI y Cythane® 3174, representados por las fórmulas siguientes:



5

Es evidente que el beneficio de incorporar derivados de acetileno carbamida en una pared formada de TDI y PAPI es posible, no obstante, en dicho caso, el procedimiento de producción y las propias cápsulas tienen el problema de la toxicidad intrínseca del TDI, en otras palabras, el uso de derivados de acetileno carbamida y TDI y PAPI es una extensión obvia del objeto de la presente invención, así como cualquier combinación habitual de isocianatos para formar paredes de poliurea. Los autores han tenido la experiencia de que puede incorporarse ACD en muchos tipos de paredes de poliurea, dando lugar a polímeros de poliurea-ACD.

10

Además, los inventores se han dado cuenta de que la inclusión de otros isocianatos aromáticos distintos del correspondiente a la fórmula anterior conduce a paredes de microcápsulas totalmente funcionales.

15

El uso de isocianatos alifáticos (los grupos NCO no están unidos directamente en el anillo aromático) implica el uso de un catalizador para iniciar la reacción debido a su baja reactividad. Debido a esta falta de reactividad implícita estos no se usan en aplicaciones industriales de formulaciones microencapsuladas con éxito comercial.

Los autores usan catalizadores (para la fase oleosa) como octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, acetato de potasio, octoato de potasio, mercapturo de dibutilestaño, tiocarboxilatos de dibutilestaño, propionato fenilmercúrico, octoato de plomo, sales de metal alcalino ( $K_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  y  $Na_2CO_3$ ), acetilacetato férrico.

20

Los autores han usado la combinación de catalizadores de amina terciaria durante mucho tiempo pero han encontrado de forma sorprendente que con el uso de ACD, en ausencia de aminas, la reacción no solo tiene lugar, sino que lo hace de una forma muy conveniente. De acuerdo con la experiencia de los autores, un éster de ácido

graso más particularmente del tipo mono-(di-, tri-, tetra-) del elemento alquilo del grupo 4 o éster de ácido graso del grupo 14, prefiriéndose como grupos alquilo: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo (y todas sus formas isoméricas de cadena), siendo preferidos los metales de transición Sn, Ti, In, Sb, Pb, Ge, Pd, Pt, Au, Zn, Fe, Cu. El catalizador más preferido para el tipo de microencapsulaciones requerido actualmente en el mercado agroquímico es, por coste, necesidades específicas del procedimiento y razones ecotoxicológicas, el laurato de dibutilestaño. Los autores han comparado el uso de trietilendiamina con laurato de dibutilestaño con el catalizador de laurato de dibutilestaño solo y han tenido un mejor control de la reacción y modificación de las propiedades de la pared cuando se usa el laurato de dibutilestaño solo. Sin embargo, el procedimiento puede adaptarse (en especial el tiempo y la temperatura de reacción) para otros catalizadores adecuados citados antes para usos particulares, especialmente agroquímicos con cierta tendencia a reaccionar con los materiales que forman la pared.

Para la incorporación de los ACD a la pared, se usa un segundo catalizador localizado en la fase acuosa, lo más preferiblemente ácido p-toluenosulfónico o del tipo sulfonamida (por ejemplo, metiltolilsulfonamida) o del tipo Cycat™ 600 o Cycat™ 500.

El sistema preferido de polimerización de los autores es usar isocianatos alifáticos (m-TMXDI como monómero) en combinación con el isocianato aromático PAPI que son menos reactivos que aplicar dos isocianatos aromáticos como, por ejemplo, PAPI/TDI. Adicionalmente, los isocianatos alifáticos se producen sin fosgeno y exentos de nitrosaminas. Estos tipos de isocianatos son ventajosos en el perfil toxicológico que los hace más fáciles para trabajar de forma más segura que la establecida con otros isocianatos, por ejemplo, los tipos de microcápsulas de productos de Syngenta, siendo esta selección del tipo de isocianato pareja en una aplicación industrial totalmente nueva (en un mayor grado de novedad, la combinación con ACD y la selección de solo un catalizador organometálico).

La funcionalidad más preferida de los lignosulfonatos (que también puede conseguirse por otros productos comerciales equivalentes que pueden reemplazar Kraftsperser sin ser lignosulfonatos, pero no como una primera opción) se consigue por el propio tratamiento de los inventores de una mezcla de los compuestos citados más abajo, por tratamiento térmico a 70°C durante 10 min, denominado LignoGAT™.

Ingredientes de LignoGAT™	% en peso
Agua	72,2
Celvol™ 205	10
Kraftsperser™ 25M	17,8
<b>Total</b>	<b>100</b>

Otros lignosulfonatos y sulfonatos modificados de elección son Reax®, Polyfon®, Kraftsperser®, Borresperser®, Ultrazine®, Ufoxane®, Marasperser®, Diwatex®, Morwet® en cualquiera de sus variaciones.

Otros hidrocoloides adecuados son agar, alginatos, carragenanos, goma gelan, pectinas, celulosa, gomas exudadas (goma arábiga, tragacanto, goma Ceratonia siliqua y/o goma karaya), tragacantos, saponinas, goma xantana y derivados o mezclas de los compuestos citados.

Polímeros solubles o dispersables en agua de elección son, aparte del más preferido polivinilpirrolidona (PVP) (hasta 100 mol de monómero) y poli(acetato de vinilo), copolímeros de PVP y metacrilato de metilo, copolímeros de PVP y acetato de vinilo (VA), poli(alcohol vinílico) (PVA), copolímeros de PVA y ácido crotónico, copolímeros de PVA y anhídrido maleico, hidroxipropil celulosa, hidroxipropil goma guar, poliestireno sulfonato de sodio, terpolímero de PVP/metacrilato de etilo/ácido metacrílico, copolímero de acetato de vinilo/ácido crotónico/neodecanoato de vinilo, copolímero de octilacrilamida/acrilatos, monoetil éster de poli(metil vinil éter-ácido maleico) y copolímeros de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo, copolímeros de ácido acrílico/acrilato de t-butilo, terpolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/metacrilato de isobutilo/metacrilato de 2-etilhexilo, copolímeros de t-butilacrilato/ácido acrílico y terpolímeros de injerto de silicona, por ejemplo, t-butilacrilato/ácido acrílico/PDMS y mezclas de los mismos.

El tensioactivo para formar la emulsión de aceite en agua puede elegirse entre una amplia gama de tensioactivos habituales con la condición de que el equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) esté entre 12 a 18 (por ejemplo, alcoholes etoxilados y/o propoxilados).

Poliisocianatos típicos adecuados para este propósito se eligen del primer grupo y del segundo grupo (para una mezcla de dos isocianatos como material que forma la pared -salvo acetileno carbamida- debe tomarse uno



isocianato para cada grupo, siempre debe ser al menos un isocianato de cada grupo, debido a la terminología confusa en esta área puntualizamos otra clasificación diferente de la simple división entre “aromáticos y alifáticos”):

- GRUPO 1 [denominado “aromático” en la invención] -con grupos NCO unidos directamente al anillo benceno (sustituido)-:
  - 5
    - 1,3- y/o 1,4-fenileno diisocianatos, 2,4-, 2,6-tolileno diisocianatos (TDI), TDI puro, 2,4'-, 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), MDI puro, bifenil-4,4'-diisocianato, bifenil-3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, m- y p-isocianato fenilsulfonilo isocianato, poliaril-poliisocianato (PAPI), difenilmetano-4,4'-diisocianato (PMDI)
    - y derivados y prepolímeros de los isocianatos del GRUPO 1.
  - 10
    - GRUPO 2 [denominados todos ellos “alifáticos” en la invención] -con grupos NCO no unidos directamente al anillo benceno (sustituido)-:
      - Isocianatos alifáticos: etileno diisocianato, hexametileno diisocianato (HDI), tetrametileno diisocianato, dodecametileno diisocianato, 1,6,11-undecano triisocianato, 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato, lisina diisocianato, metil caproato 2,6-diisocianato, bis(2-isocianato etil)fumarato, bis(2-isocianato etil)carbonato, 2-isocianato etil-2,6-diisocianato hexanoato, trimetilhexametileno diisocianato (TMDI), ácido dímero diisocianato (DDI),
      - 15
        - Poliisocianatos alicíclicos: isoforona diisocianato (IPDI), dicitclohexilo diisocianato, dicitclohexilmetano diisocianato (H-MDI), ciclohexileno diisocianato, tolileno diisocianato hidrogenado (HTDI), bis(2-isocianato etil)-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato, 2,5- y/o 2,6-norbornano diisocianato
        - 20
          - Poliisocianatos aralifáticos que tienen 8 a 15 átomos de carbono diisocianato de m- y/o p-xilileno (XDI), diisocianato de alfa-, alfa-, alfa-, alfa-tetrametili xilileno (TMXDI)
          - 25
            - Poliisocianatos alicíclicos: etileno diisocianato, hexametileno diisocianato (HDI), tetrametileno diisocianato, dodecametileno diisocianato, 1,6,11-undecano triisocianato, 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato, lisina diisocianato, metilcaproato 2,6-diisocianato, bis(2-isocianato etil)fumarato, bis(2-isocianato etil)carbonato, 2-isocianato etil-2,6-diisocianato hexanoato, trimetilhexametileno diisocianato (TMDI), ácido dímero diisocianato (DDI)
            - y derivados y prepolímeros de los isocianatos del GRUPO 2

Otros componentes de una formulación de acuerdo con la presente invención pueden encontrarse en las páginas 222 a 230 del libro (las páginas citadas incorporadas en la presente por referencia en su totalidad) Peter A. Lovell and Mohamed S. El-Aasser, Emulsion Polymerization and emulsion polymers, John Wiley and Sons, ISBN 0-471-96746-7, 1997, West Sussex.

Un experto en la técnica puede identificar qué combinación de isocianato del grupo 1 e isocianato del grupo 2 será adecuada a priori, y qué condiciones de reacción (catalizador de éster graso de dialquil estaño, temperatura, tiempo) son necesarios para reproducir la invención. En una amplia gama de combinaciones, los ACD reaccionarán sin problemas, salvo cuando ambos tipos de isocianatos son de muy baja reactividad y/o los sitios para unir los restos de acetileno carbamida N-sustituidos no son apropiados.

La velocidad de liberación de las microcápsulas está controlada principalmente por:

- Tamaño de la microcápsula
- Grado de reticulación
- 40
  - Elección del tipo de polímero
  - Grosor de la pared
  - Movilidad de la fase oleosa

El radio promedio de partícula (por ello la superficie específica) se fija generalmente en límites estrechos para satisfacer consideraciones de proceso y de estabilidad física. El tamaño promedio de partículas preferido de las gotitas del líquido inmiscible en agua que contienen el ingrediente activo es 0,1-200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,3-50  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente 0,5-20  $\mu\text{m}$  dependiendo del objetivo. El tamaño de las partículas también puede ser menor de 0,1  $\mu\text{m}$ . Estas partículas se denominan nanopartículas y pueden conseguirse por un emulsionante apropiado (en especial, incorporando el mismo en la fase oleosa) y con una velocidad de esfuerzo cortante incrementada mientras tiene lugar el emulsionado. Debe comprenderse que el uso del material polimérico de la presente invención en nanocápsulas es una aplicación obvia de la presente invención.

El tamaño de partículas puede ajustarse de acuerdo con el uso final de las microcápsulas ajustando la velocidad y el tiempo de agitación, o mediante la elección de tensioactivos y la cantidad de tensioactivos empleados.

La diferencia de concentración a través de la pared se considera generalmente una constante cuando la microcápsula es expuesta a un ambiente foliar, agua y suciedad. El follaje o el suelo actúan como un disipador para el pesticida y por ello existe pesticida en una concentración muy baja en la superficie externa de la microcápsula. Es de particular interés el uso de microcápsulas en lagos o depósitos de agua para liberar insecticida contra mosquitos (por ejemplo, piriproxifeno, metopreno, hexaflumurón), donde el agua es el citado "disipador".

Si se necesita variar la velocidad de liberación de la microcápsula en órdenes de magnitud, la forma más práctica de llevar a cabo esta tarea es variar la permeabilidad de la pared de la microcápsula. La permeabilidad se define como el producto del factor del coeficiente de difusión y el factor del coeficiente de solubilidad. Para un pesticida dado el coeficiente de difusión puede variarse modificando el grosor de la pared y modificando la densidad de reticulación de la pared; modificando la composición química de la pared se puede variar el coeficiente de solubilidad. Además, la estructura química del disolvente usado para el ingrediente activo tiene una influencia sobre la permeabilidad/movilidad y en la velocidad de liberación.

La cantidad del poliisocianato orgánico y ACD usados en el procedimiento determinará el peso de pared de las microcápsulas formadas. En general, la cantidad de material que forma la pared comprende usualmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 75 por ciento en peso de la microcápsula. Más preferiblemente la pared comprenderá de aproximadamente 4 a aproximadamente 15% en peso, de la microcápsula.

En el caso de la invención, la cantidad del material que forma la pared es aproximadamente 2-20% de la fase oleosa. Para una cantidad preferida de 6% de material de pared, el grosor de la pared para una micropartícula con un diámetro medio de 10  $\mu\text{m}$  puede calcularse y está en intervalo de 100 nm.

Para aplicaciones donde las microcápsulas necesitan un tamaño especialmente menor (por ejemplo, de 0,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  de tamaño medio de partículas, lo más preferiblemente, de 1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ , los autores de la invención han encontrado que un tensioactivo soluble en aceite del tipo Atlox<sup>®</sup> 4912 añadido a la fase oleosa antes de la etapa de emulsión, disminuye significativamente el tamaño de partículas. Otros copolímeros de bloque pueden usarse, preferiblemente compuestos de poliglicol (por ejemplo, polipropilenglicol) y poliácidos grasos hidroxilados. Una concentración preferida en la fase oleosa es aproximadamente 5 a 25% del porcentaje en peso de la suma de los materiales que forman la pared.

Es imposible describir totalmente en el limitado espacio de una descripción de patente cómo podría conseguirse cualquier formulación usando el procedimiento de la presente. Un experto en la técnica necesitaría cierto trabajo experimental para llevar a cabo la invención. La divulgación de la descripción y de los ejemplos están en la línea de documentos de patente concedidas aceptados, incluso más detallados en lo que se refiere a cómo conseguir obtener microcápsulas en el intervalo de compuestos reivindicados. Con respecto a formulaciones de microcápsulas, apréciase que este tipo de formulaciones (suspensión de cápsulas -CS- y suspoemulsiones -SE-) son tremendamente complejas *per se*. Los documentos que proporcionan conocimiento básico y avanzado de tecnología de la formulación que permitirán al experto en la técnica reproducir la presente invención sin trabajo innecesario son: The e-Pesticide Handbook, British Crop Protection Council; Asaji Kondo. Microcapsules. (1970) Nikkan Kogyo Shinbun Ltd.; y Kondo et al. Microcapsules (1977) Sankyo Publishing Co., Ltd; Asaji Kondo. Microcapsule processing and technology (1979) Marcel Dekker Inc.; N. Cardarelli. Controlled release pesticide formulations. CRC Press (1976).

No puede negarse la complejidad de la tecnología de microencapsulación, complejidad añadida en el campo de la formulación de microcápsulas. Las etapas críticas son la etapa de emulsión, que puede conducir a una inversión de fase si el equipo usado (Ultraturrax, agitadores de ancla, bombas) no es muy bien conocido por el usuario, es también crítico, el tratamiento de humedad relativamente baja, tiempos de reacción y temperaturas adaptadas a los recipientes donde se reproducen los ejemplos, etc. Por ejemplo, en el Ejemplo 1 se ha usado un reactor de 2000 l, la repetición de este ejemplo en un reactor de laboratorio necesita la aplicación de conocimientos de ingeniería química para reproducir del mismo modo la reacción en un pequeño reactor (por ejemplo, 500 ml) las condiciones de transferencia de calor y la turbulencia y esfuerzo cortante producido en tal reactor de 2000 l.

La presente invención está dedicada principalmente a formulaciones agroquímicas, pero en virtud del tipo de material de la pared (poliurea+acetileno carbamida), las microcápsulas tienen una temperatura de transición vítrea en el intervalo de temperatura ambiente hasta 200°C, por lo que el material para una pared de cápsula de una microcápsula obtenida muestra una respuesta al calor y son adecuadas para formar materiales que se muestran termosensibles, y todas las aplicaciones derivadas de los mismos (tintas, tejidos, etc.). Para el uso de las microcápsulas de la presente invención en el campo de los materiales de cambio de fase, el procedimiento es similar al ya descrito. En este caso, se prefiere un producto final con microcápsulas secadas, que se consigue esencialmente mediante secado por pulverización convencional de las microcápsulas de la presente invención. En este caso, no es importante la presencia de los emulsionantes o hidrocoloides específicos con el fin de conseguir una formulación húmeda de microcápsulas para su uso posterior para diluir en agua (como es el caso en la mayoría de formulaciones agroquímicas). En el caso de aplicación de la presente invención a materiales de cambio de fase,

la principal diferencia es que la fase oleosa está compuesta principalmente de una cera y un aceite - por ejemplo, aceite vegetal hidrogenado - que puede almacenar y liberar calor (normalmente con un punto de fusión entre 0 y 50°C), junto con los materiales que forman la pared, el catalizador (preferiblemente laurato de dibutilestaño) y eventualmente disolvente adicional de alta temperatura de ebullición y baja presión de vapor, para facilitar la microcápsula de la cera.

Es importante apreciar, que con el fin de adaptar las microcápsulas de la invención a estas aplicaciones (por ejemplo, microcápsulas secas para calzado, guantes, espumas para asientos, equipo en general, prendas de vestir) debe evitarse correspondientemente la liberación del ingrediente activo (por ejemplo, una cera de punto de fusión de 37°C). La fase acuosa, como se explica antes en la descripción, es entonces solo el medio de barrera que contiene los dispersantes necesarios, coloides protectores, etc. que son necesarios para obtener una formulación seca adecuada de microcápsulas (y no una fase acuosa que contiene coformulantes para aplicaciones agrícolas finales, en lugar de coformulantes dirigidos para el secado por pulverización u otros medios para eliminar el agua y obtener composiciones fluidas de microcápsulas). Naturalmente las formulaciones agrícolas que contienen las microcápsulas de la presente invención en un estado seco son muy adecuadas con las microcápsulas de la presente invención, pero entonces, la fase acuosa debe proporcionarse con los dispersantes, mojantes, etc. del estado de la técnica, para que sea funcional en el campo, lo cual no es necesario cuando se microencapsulan catalizadores o PCM.

Los autores no se extenderán en este aspecto, debido a que la técnica de obtener microcápsulas secas es bien conocida para el experto, y la presente invención no conlleva ninguna novedad en este sentido. Sin embargo, la presente invención proporciona la novedad de un nuevo tipo de microcápsulas que contienen tales PCM (o materiales que muestran termosensibilidad, o catalizadores). Para esta aplicación, entonces los materiales que forman la pared deben estar presentes aproximadamente 5 a 10 veces más (manteniendo las mismas relaciones) con el fin de limitar la liberación de los compuestos, y extender la vida de las microcápsulas. Esto es de hecho una velocidad de liberación controlada, pero con el objeto de la menor velocidad de liberación posible. La reticulación de "cuatro dedos" proporcionada por la presente invención de incorporación de los ACD (un "dedo" por cada nitrógeno sustituido) permite más flexibilidad a las microcápsulas para resistir el esfuerzo por presión en tales aplicaciones con PCM (que a su vez es beneficioso en aplicaciones agrícolas con respecto al esfuerzo durante la producción, embalaje de formulaciones y uso final por el agricultor en el campo (por ejemplo, -presión en las boquillas de pulverización-).

En el caso de microencapsulación de catalizadores, es obvio que un catalizador dispersado en la fase oleosa (por ejemplo, usando Atlox<sup>®</sup> LP-5 u otros dispersantes oleosos) es posible para usar como dispersión líquida de núcleo a encapsular. Catalizadores del estado de la técnica conocidos (por ejemplo, catalizadores de platino o paladio o tetraóxido de osmio) son aplicaciones obvias de la presente invención, a saber, para usar las ventajas o diferencias de la presente pared realizada en ACD-poliurea comparada con microencapsulación en poliurea convencional de catalizadores. Todas las diferencias citadas en el presente documento con respecto a paredes de ACD-poliurea frente a poliurea pueden aplicarse para tales catalizadores.

Los ejemplos se dirigen así al campo más complejo de formulaciones agroquímicas proporcionadas como una prueba clara de que dada una formulación agroquímica diana, con respecto a las características químicas y fisicoquímicas, la presente invención conduce (gracias a la peculiaridad de las características del monómero de acetileno carbamida y a las características del procedimiento) a llevar a cabo la tarea, debido a que podemos elegir cantidades adecuadas de isocianatos (aquí se describe por primera vez el uso real y la buena funcionalidad de reacciones usando isocianatos menos tóxicos y reactivos como TMXDI) y además el nuevo parámetro adicional de la presente invención, el monómero de acetileno carbamida, para ajustarse a cualquier demanda en términos de tamaño de partículas, velocidad de liberación; siendo elegidos el resto de coformulantes para ajustarse a la densidad y viscosidad deseadas y el resto de características químicas y fisicoquímicas, elegidas por pruebas de ensayo y error rutinarias o por técnicas y métodos de tecnología de microencapsulación convencionales.

Para el propósito de la presente invención, si el experto en la técnica quiere reproducirla, casi es irrelevante qué material se va microencapsular. En el caso de agroquímicos, la única condición restrictiva es que estos no reaccionen con los materiales que forman la pared, cosa que puede evaluarse por un químico observando únicamente los grupos funcionales correspondientes de los materiales que forman la pared y los agroquímicos. Con respecto a qué combinaciones son adecuadas, el experto debe remitirse a un libro general de incompatibilidad de agroquímicos, o a los propios folletos de los fabricantes de los agroquímicos. Son bien conocidas técnicas de molienda y dispersión de materiales, así como el modo de incorporar agroquímicos sólidos insolubles en agua a la fase acuosa (por ejemplo, por molienda fina). Una vez seleccionado el agroquímico a microencapsular, es necesario elegir los materiales que forman la pared. Como primera elección los autores recomiendan el uso de compuestos y proporciones referidas en la descripción y ejemplos, así como las relaciones indicadas. Cuando se quieren incorporar materiales que forman la pared no descritos de forma explícita en los ejemplos, entonces debe hacerse una primera asunción sobre reactividad similar con el debido cuidado de comentarios a este respecto realizados antes. Si la reacción de los isocianatos no tiene lugar, debe realizarse un incremento de la temperatura y/o del catalizador, como primera elección laurato de dibutilestaño. Si esto todavía no es suficiente, entonces debe considerarse la reactividad de cada isocianato y excluir las combinaciones de isocianatos que por virtud de su baja reactividad (datos disponibles de los fabricantes) no es de esperar que reaccionen. En principio, todos los ACD reivindicados son capaces de reaccionar con combinación de isocianatos alifáticos y aromáticos, pero de nuevo, si

5 esto no ocurre, entonces debe aumentarse la temperatura de reacción y/o la cantidad y tipo de catalizador de ACD (por ejemplo, cambiar p-etilsulfonimida por el ácido p-toluenosulfónico más fuerte), o modificar por ensayo y error (no hay una teoría sencilla en este sentido en libros disponibles habitualmente) las relaciones de los materiales que forman la pared en los intervalos proporcionados. La emulsión es una etapa crítica, y en caso de inversiones de fase, debe ser adaptada correspondientemente el esfuerzo cortante al volumen y geometría de los recipiente. Además, para microcápsulas con bajo contenido de material de pared, debe tenerse cuidado con demasiado esfuerzo cortante durante la formación de las gotitas de aceite (puede romper las paredes de poliurea prepolimérica ya formada rápidamente antes de la incorporación de los ACD).

10 Con respecto a las velocidades de liberación, el conocimiento normal para el químico especialista en formulaciones de liberación controlada es suficiente con el fin de seleccionar los isocianatos y ACD apropiados. Evidentemente, ACD con grupos alcoxi o hidroxialquilo más largos conducirán a una liberación más rápida, debido a los poros más grandes. Por consiguiente, menor tamaño de partículas (obtenido también por un mayor esfuerzo cortante y uso de tensioactivos en la fase oleosa) mayor es la velocidad de liberación. Además, a más cantidad de material de pared en % en peso con respecto al peso de toda la microcápsula rellena, menor será la liberación.

15 En el caso de microencapsulación de PCM, es evidente que se desea una pared apretada, siguiendo las instrucciones anteriores y usando más material de pared que para usos agrícolas. Para este propósito es interesante el uso de cadenas alquiladas en el centro de ACD (por ejemplo, N,N'-dietoximetilo, N",N"-dimetilacetileno carbamida), debido a que aunque puede incrementar el tamaño de poro por un lado con respecto a las paredes del estado de la técnica habituales, por otro lado, aumenta la flexibilidad de la microcápsula y resistencia frente a la presión, que es habitual en aplicaciones normales de PCM (especialmente tejidos o espumas plásticas).

20 En el caso de la encapsulación de catalizadores, los ACD proporcionan velocidades de liberación únicas que deben adaptarse para el propósito del uso del catalizador: por ejemplo, en hidrogenaciones con poliurea-ACD paladio microencapsulado, bajo presión, es conveniente alcanzar mayores porcentajes de ACD en la pared. Por el contrario, para aplicaciones en biotecnología de reacciones catalizadas por tetraóxido de osmio, son necesarios poros más grandes, que nos llevan a ACD de cadenas con porcentajes de alquilo relativamente altos (por ejemplo, tetrabutoxietil acetileno carbamida).

25 El mejor modo de comprender la complejidad de la invención es mediante los ejemplos presentados a continuación, que completan las necesidades de un experto en la técnica para reproducir la invención.

#### **Descripción resumida de las figuras citadas en la presente invención**

30 Figuras 1 y 2 muestran el aspecto típico al microscopio de las microcápsulas de acuerdo con la presente invención, refiriéndose el área "DEP" a una invaginación o depresión sobre la superficie de la estructura esferoidal.

Figura 3 muestra un material que libera microcápsulas.

35 Figura 4 muestra los cristales que aparecen después de una microencapsulación fallida o defectuosa; también se muestran las microcápsulas que liberan aceite desde el interior de la microcápsula que corresponde al Ejemplo 4-1 después de 240 horas a 35°C.

Figura 5 muestra aglomeración de microcápsulas.

Figura 6 muestra una formulación bien dispersada de microcápsulas, del Ejemplo 9.

40 Figura 7 muestra la distribución del tamaño de partículas de una formulación comercial donde la pared de las microcápsulas está realizada únicamente con isocianatos y una formulación de acuerdo con la invención.

Figuras 8 y 9 muestran el patrón de liberación de las formulaciones que corresponden a los tamaños de partículas mostrados en la Figura 7.

Figura 10 muestra diferentes distribuciones del tamaño de partículas de acuerdo con el Ejemplo 11.

Figura 11 muestra la distribución del tamaño de partículas de una formulación de acuerdo con el Ejemplo 9.

45 Figura 12 muestra el diagrama de viscosidad de la formulación de acuerdo con el Ejemplo 9.

Figura 13 muestra una representación general de compuestos derivados de acetileno carbamida (ACDs).

#### **EJEMPLOS**

EJEMPLO 1 de acuerdo con la presente invención.

50 Aquí se describe el modo de preparación de una formulación microencapsulada de Flurocloridona a una concentración de 25% (p/p).

	En kg
<b>Fase orgánica</b>	
Fluorocloridona (50%) en Solvesso™ 150	500
Benceno, 1,3-Bis(1-isocianato-1-metiletil)-diisocianato (TMXDI)	10
4,4'-Difenilmetano diisocianato (PMDI)	18
Laurato de dibutilestaño	0,03
Tetraetoximetil acetileno carbamida	4
Gamma-butirolactona	3
<b>Fase acuosa</b>	
Agua (añadida independientemente del resto de soluciones)	232
Solución acuosa al 10% de goma xantana	20
Solución acuosa al 20% de PVP-30	10
Solución acuosa al 35% de goma arábica	50
LignoGAT™	40
Antimussol™ 4459	0,25
Ácido cítrico	0,14
Reax™ 85A	0,25

LignoGAT™ es una solución patentada descrita aquí compuesta de agua: Celvol™ 205: Kraftperse™ 25M en la cual las relaciones varían según (respectivamente): 60-70%:5-15%:5-30%. En este caso particular, la relación es 65:5:30.

- 5 Cuando ambas fases están bien mezcladas en reactores separados [cabe destacar que es necesario algo de calor para incorporar los cristales sólidos de cis-Fluorocloridona, con un punto de fusión de aproximadamente 71°C], la fase oleosa se incorpora a aproximadamente 50°C lentamente en la fase acuosa (a 35°C y pH ajustado a 6,5 con ácido cítrico), emulsionando la fase orgánica en pequeñas gotitas en una fase acuosa continua con un agitador de alto esfuerzo cortante a aproximadamente 2500 rpm (en un reactor de 2000 litros cilíndrico típico) durante 15 minutos. A
- 10 continuación, el agitador de alto esfuerzo cortante se detiene y se ajusta solo un agitador de ancla a 50 rpm. El material que forma la pared presente en la fase orgánica (isocianatos y monómero de acetileno carbamida) reacciona con agua en la interfase aceite/agua para formar una cápsula pre-pared alrededor de la gotita de aceite que contiene el ingrediente activo Fluorocloridona. La temperatura se aumenta hasta 50°C al comienzo de la reacción. A continuación, se añade 0,15% (p/p) de ácido p-toluenosulfónico (disuelto en isopropanol) para terminar la
- 15 polimerización en el lado de la fase acuosa y las reacciones que forman la pared. Además, la mezcla está a aproximadamente 48°C durante cinco horas. De este modo, se evita todo residuo de isocianatos y/o monómeros de acetileno carbamida libres. A continuación, se deja enfriar la mezcla. Se comprueba el pH y se ajusta hasta pH = 9,5 a 10 con una solución acuosa al 50% de NaOH. Finalmente, se añade la siguiente solución con fines de estabilización:

	En kg
NaOH	3
Agua	64
Keltrol	0,7
Pangel S9	5,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,1
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0,3
Germal™ II	0,5
BHA + BHT (relación 1:1)	0,5
Cyasorb™ UV-1164L	1

La formulación terminada se deja homogeneizar con una agitador de ancla a 100 rpm, y luego se filtra a través de un tamiz de nailon de 100 µm.

- 5 EJEMPLO 2 Comparación del EJEMPLO 1 de acuerdo con la presente invención con microcápsulas de la técnica anterior.

Microcápsulas resultantes de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 y comparación con Flurocloridona CS 250 g/l comercial (Racer™).

Las microcápsulas del Ejemplo 1 se muestran en la Fig. 1.

- 10 Las microcápsulas resultantes de acuerdo con el Ejemplo 1 tienen los siguientes parámetros:

	I.A.Total	trans	cis	relación	densidad	pH	PS
<b>MUESTRA</b>	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	trans/cis	g/cm <sup>3</sup>	1%	[4,3]
Racer CS	22,25	17,26	4,99	77,56/22,44	1,1066	10,42	14,89
GAT-FLU-1	23,34	17,31	6,02	74,18/25,82	1,1124	9,17	13,87
	Viscosidad						
	η a τ <sub>1</sub>	Límite de elasticidad	η a τ <sub>10</sub>	I.A.Total	Capacidad de suspensión	Unen	
	[Pa]	[Pa]	[Pa]	g/l	%	%	
Racer CS	45,32	τ <sub>0</sub> =3,022Pa a γ=0	0,83	251	75,23	0,95	
GAT-FLU-1	48,12	τ =2,863Pa a γ=0	1,26	260	87,97	0,06	

Cabe destacar que la flurocloridona tiene dos isómeros (cis y trans) con diferentes puntos de fusión, y la presente invención permite la encapsulación tanto de materiales sólidos y líquidos (incluso materiales gaseosos

adsorbidos/absorbidos/solubilizados en un soporte sólido o líquido) con facilidad.

El análisis IR de Racer™ CS muestra que la pared de las cápsulas está compuesta de TDI y PAPI, mientras que en la presente invención el TDI está reemplazado por TMXDI mucho menos tóxico y menos reactivo. Las condiciones especiales de encapsulación de la presente invención permiten hacer coincidir perfectamente las características fisicoquímicas y químicas (respecto al uso agrícola) de Racer™, con una composición de pared de cápsulas totalmente diferente, coloide protector (por LC-MS identificado como un tipo de Daxad™ 23 en Racer™), emulsionante primario (por LC-MS y preparación de la muestra química identificada en Racer™ como un tipo de Pluronic™ L64), y otros coformulantes.

Los autores de la presente invención han observado que las microcápsulas de acuerdo con el presente procedimiento muestran una estructura tridimensional, sin embargo, las esferas tienen a veces una depresión (DEP) en la superficie -indicada en la Fig. 1 y Fig. 2 por la flecha- (a veces, la superficie corresponde al área invaginada corresponde casi a la mitad de la superficie total de la cápsula), que no se ha encontrado en otros agroquímicos microencapsulados comerciales, en microcápsulas para otros propósitos. Se cree que la reacción específica TMXDI + PAPI + monómero de acetileno carbamida es la razón de este efecto.

La determinación del ingrediente activo no encapsulado se realiza como sigue (para este y para el resto de ejemplos):

Filtración de la muestra de formulación suspendida en agua:

- 100 mg de muestra de CS suspendida en 15 ml de mezcla de agua-propilenglicol
- Filtrar a través de filtro de fibra de vidrio
- Lavar con 2 x 5 ml de mezcla de agua-dipropilenglicol
- Determinación de i.a. en el filtrado por análisis HPLC-UV o GC-FID

Las condiciones HPLC usadas normalmente fueron: LiChrospher 100 CN - 5µm, 250 x 4 mm; Termostato de la columna: 32°C; Volumen de inyección: 10µl; Fase móvil: 97% (v/v) n-Hexano, 3% (v/v) Isopropanol; Caudal: 1ml/min; Detector: a 240nm; Tiempo de análisis: 35,0 minutos.

EJEMPLO 3 (No de acuerdo con la presente invención)

Se preparó una formulación como se describe en el Ejemplo 1, en la que se reemplazó acetileno carbamida monomérica por la resina de urea formaldehído eterificada prepolimerizada, Beetle™ 80, estando la prepolimerización basada en el procedimiento sugerido en el documento US 6,485,736. A continuación, se sustituyó todo el contenido de tetrametoximetil acetileno carbamida con este prepolímero, y se separó de la fórmula la gamma-butirolactona. Un detalle de las microcápsulas presentes en la formulación de fluorocloridona justo después de finalizar el procedimiento llevado a cabo exactamente como en el Ejemplo 1 (con las modificaciones anteriores) (detalle en la Fig. 3), es el tamaño de partículas irregular, y que las microcápsulas son mayores y liberan inmediatamente el contenido en la fase acuosa (debido a los mayores espacios de reticulación debido al prepolímero cuando se compara con el monómero usado en el Ejemplo 1). El tamaño medio de partículas es 29,3 µm, y el percentil 90 es 71,64 µm, haciendo las microcápsulas inadecuadamente grandes y demasiados frágiles.

EJEMPLO 4 (De acuerdo con la presente invención Ejemplos 1, 4-11, 4-12, 4-13; no de acuerdo con la presente invención Ejemplos 4-1 a 4-10)

En el laboratorio, se prepararon otras formulaciones como en el Ejemplo 3, usando las mismas relaciones en % en peso que en el Ejemplo 1, pero para 1 litro de formulación terminada. Se dispusieron en serie 14 reactores con sistema de enfriamiento y calentamiento (camisa de agua) de 2 litros de volumen.

Después de la emulsión final, ajustes de pH correspondientes y adición de la solución de estabilidad final, agitación y dejar que la mezcla final alcance temperatura ambiente, se midió inmediatamente el tamaño de partículas, significando el percentil 90, el "Percentil 90" estadístico (10% de las microcápsulas tienen un diámetro medio mayor que el valor dado). El ingrediente activo no encapsulado se mide por centrifugación de las microcápsulas y luego analizando el sobrenadante en un GC-FID, con un método analítico validado. La estabilidad de la emulsión se probó de acuerdo con las especificaciones de la FAO/WHO para la estabilidad de la emulsión de lambda-cihalotrina CS (una formulación del mismo tipo (suspensión de cápsulas), este documento está incorporado en la presente memoria por referencia. Solo valores con puntuación "muy buena estabilidad de la emulsión" cumplen con los requerimientos de separación aceite/crema y formación de cristales en la formulación emulsionada en agua. La cristalización se ha clasificado de forma subjetiva (pero consistente entre apreciaciones de diferentes muestras), de acuerdo con la observación de 5 muestras de la formulación sin diluir al microscopio a x10 y x40 aumentos. En la Fig. 4 se muestran los cristales en el Ejemplo 4-1 después de 240 horas de almacenamiento a 35°C.

Los resultados son como sigue:

		Tamaño de partículas en $\mu\text{m}$				
		Promedio	Perc. 90	i.a. no encapsulado	Observaciones -almacenamiento para los cristales a 35°C-	
Ej. 4-1	Cymel™ 350	28,3	98,0	30%	cristalización muy alta después de 240 h	+ mala estabilidad de la emulsión
Ej. 4-2	Dynomín™ MM9IIp	54,5	133,7	49%	cristalización muy alta después de 240 h	+ mala estabilidad de la emulsión
Ej. 4-3	Cymel™ 323	26,0	84,6	15%	cristalización media después de 240 h	+ buena estabilidad de la emulsión
Ej. 4-4	Cymel™ 1168	<b>inversión de fase - sin formación de microcápsulas</b>				-
Ej. 4-5	Cymel™ 1116	32,2	54,9	18%	cristalización media después de 240 h	+ mala estabilidad de la emulsión
Ej. 4-6	Dynomín™ MB-14-B	67,4	154,8	5%	cristalización baja después de 240 h	+ mala estabilidad de la emulsión
Ej. 4-7	Cymel™ 1156	19,6	79,9	19%	cristalización media después de 240 h	+ buena estabilidad de la emulsión
Ej. 4-8	Cymel™ 1125	11,8	38,7	13%	cristalización muy baja después de 240 h	+ buena estabilidad de la emulsión; microcápsulas muy frágiles
Ej. 4-9	UFR™ 60	21,0	174,4	11%	cristalización media después de 240 h	+ muy mala estabilidad de la emulsión
Ej. 4-10	UI-27-IX™	11,9	178,2	29%	cristalización muy alta después de 240 h	+ muy mala estabilidad de la emulsión
Ej. 4-11	Cymel™ 1172	14,8	21,9	2%	cristalización muy baja después de 240 h	+ muy buena estabilidad de la emulsión
Ej. 4-12	Cymel™ 1171	17,6	29,9	3%	cristalización muy baja después de 240 h	+ muy buena estabilidad de la emulsión
Ej. 4-13	Cymel™ 1170	9,1	21,3	1%	cristalización muy baja después de 240 h	+ muy buena estabilidad de la emulsión
Ej. 1	Powderlink™ 1174	7,8	16,7	0%	sin cristalización después de 240 h	+ muy buena estabilidad de la emulsión

Se puede observar que las únicas formulaciones aceptables son aquellas formuladas con ADC de acuerdo con la presente invención (subrayadas, a saber que contienen Cymel 1172, Cymel 1171, Cymel 1170 o Powderlink 1174, todos ellos derivados de Acetileno carbamida), y de estos, los compuestos comerciales que contienen una cantidad significativa de monómeros (o dímeros o trímeros) (Ej. 4-11, 4-12, 4-13 y 1) dan los mejores resultados. No obstante, los agentes de reticulación de acetileno carbamida que contienen una cantidad menor de monómeros dan como resultado los mayores tamaños de partícula. El Ej. 4-8, basado en una resina de benzoguanamina, es interesante en



5 el sentido de que el tamaño de partículas de las microcápsulas es muy apropiado, presenta unas buenas propiedades de emulsión, pero los autores se han dado cuenta de que con la simple manipulación para observar las cápsulas al microscopio una parte significativa de ellas se rompen (debido a la presión del vidrio y la del objetivo contra el vidrio). Todos los compuestos de melamina y urea mostraron un mal comportamiento, con altas cantidades de Flurocloridona sin encapsular y la posterior formación de cristales.

EJEMPLO 4 de acuerdo con la presente invención

10 En el ejemplo siguiente, los autores han usado un sistema diferente de emulsionante primario y coloide protector. Como en los ejemplos anteriores, se hace referencia al Ejemplo 1 como modelo, y aquí se han realizado varias modificaciones. La solución LignoGAT™, basada en un producto de reacción polimérico que contiene lignosulfonatos se ha reemplazado (y en la misma cantidad) por Agrimer™ AL10 y PVP 15 (relación en % en peso 1:1). En este procedimiento se ha microencapsulado Quizalofop-p-etilo disuelto en Solvesso 100 a 50% (caliente).

15 Con el fin de reducir el tamaño de partículas (que se espera sea mayor debido al cambio de LignoGAT™ a esta nueva mezcla) la velocidad del agitador de alto esfuerzo cortante se ha aumentado hasta 3500 rpm durante 5 minutos. Las microcápsulas resultantes tuvieron un tamaño medio de partículas de 5,1 µm y un percentil 90 de 8,3 µm. Las propiedades de la emulsión (5% de la formulación en agua en un cilindro que mide 100 ml) no muestran separación de fases después de 2 horas, ni formación de cristal. El residuo de tamizado húmedo <math>-150 \mu\text{m}</math>, era 0,03% y la capacidad de dispersión y de suspensión fueron, respectivamente, 81% y 89%.

EJEMPLO 5 donde 5-1 es de acuerdo con la presente invención y 5-2 de acuerdo con la técnica anterior y no con la presente invención

20 En este ejemplo se microencapsuló de acuerdo con el Ejemplo 1 con los mismos componentes y proporciones (hasta llegar a 1 litro de formulación) salvo por lo siguiente:

Ej. 5-1: mezcla de isocianato TMXDI y PAPI y Powderlink™ 1174 [exactamente como en el Ej. 1] (De acuerdo con la presente invención)

Ej. 5-2: mezcla de isocianato TDI y PAPI. (No de acuerdo con la presente invención)

25 En ambas pruebas se encapsuló fenvalerato, también disuelto en un disolvente con base hidrocarbonada al 50% (Marcol™) -con calentamiento suave previo hasta 50°C y mezcla, dejando luego la mezcla enfriar. La formulación final es por tanto una suspensión de cápsulas de Esfenvalerato 250 g/l (suponiendo densidad = 1 g/cm<sup>3</sup>).

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Procedimiento como en el Ej. 1		Tamaño de partículas en µm		
		Promedio	Percentil 90	i.a. no encapsulado
Ej. 5-1	TMXDI + PAPI	0,9	1,5	0,9%
Ej. 5-2	TDI + PAPI	3,8	23,2	31%

30 Como se puede observar, la reacción con TDA y PAPI dio como resultado un tamaño de partículas aceptable de las cápsulas formadas, sin embargo la cantidad de material no encapsulado fue demasiado alta (32%) -análisis por centrifugación y HPLC-UV del sobrenadante-. Se ha observado que la reacción transcurrió con vigorosa generación de CO<sub>2</sub> y se observó un aumento repentino de la temperatura (el reactor de 2 l llegó hasta 75°C en el Ej. 5-2, mientras que en el Ej. 5-1 la temperatura máxima registrada fue 58°C). La observación al microscopio mostró que una serie de fragmentos microscópicos de material de pared habían reaccionado sin formar pared (así, no había material microencapsulado). Todo esto indicó que el procedimiento con el TDI más reactivo estuvo descontrolado (sin tiempo suficiente para permitir una buena emulsión al mismo tiempo que se forma el material de la pared), a saber, el procedimiento con TDI es menos predecible y con menos capacidad de manipular que el procedimiento con TMXDI + PAPI + ACD.

40 EJEMPLO 6 de acuerdo con la presente invención

Se preparó una formulación de lambda-cialotrina de acuerdo con la fórmula siguiente (500 l). Se han dividido los componentes de acuerdo con su funcionalidad. La primera Tabla Ej. 6.1 se refiere a la fase acuosa y la fase oleosa hasta los materiales necesarios para la emulsión/encapsulación. En la Tabla Ej. 6.2 tenemos los compuestos que cuentan para la estabilidad de la formulación. Para alcanzar el 10% de la formulación.

45

## ES 2 659 048 T3

Tabla Ej. 6.1. Componentes de los materiales de microencapsulación básicos (BMM)

<b>BMM</b>	
<b>FASE OLEOSA</b>	% en peso
Lambda cialotrina	20
Solvesso 150	30
$\gamma$ -Butirolactona	0,22
Powderlink 1174	3
TMXDI	5
PAPI	1
Copolímero de injerto acrílico	0,6
Laurato de dibutilestaño	0,005
<b>FASE ACUOSA</b>	
Agua	29,1
Agrimer AL-10 al 5% en agua	4,5
Carboximetilcelulosa al 20% en agua	4
Gamma-ciclodextrina al 30% en agua	1
LignoGAT	2
Antimussol 4459	0,1
Ácido cítrico	0,02
Éster poliviniloleato de polietilenglicol (80000 D)	8
Cycat 4040	0,15
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>

Tabla Ej. 6.2

<b>MEZCLA PARA ESTABILIDAD + BMM</b>	
	% en peso
Agua	33,3
Propilenglicol	6
Germal II	0,05

## ES 2 659 048 T3

<b>MEZCLA PARA ESTABILIDAD + BMM</b>	
	% en peso
Atlox 4913	0,8
Agrimer AL-10 al 5% en agua	1,5
Goma de Ceratonia siliqua al 25% en agua	1,5
GAT-3818	1,8
Hostaphat B310 al 5%	0,7
PVA al 20% en agua	10
Proxel®	0,1
<b>BMM</b>	44,25
<b>TOTAL</b>	100

Las condiciones de encapsulación de los componentes antes citados fueron:

La emulsión se realizó muy lentamente (de acuerdo con el volumen total) para evitar la inversión de fase mientras el agitador de ancla está a 100 rpm y el agitador tipo Cowless está a 1500 rpm.

5 Temperatura de reacción: 50°C

Agitador de alto esfuerzo cortante a 6000 rpm durante 5 minutos durante la encapsulación (MDH). Adición de Cycat 4040.

Curado de microcápsulas a 55°C durante 4 horas.

10 Las características de esta formulación son las siguientes (parámetros medidos normalizados para especificaciones de la FAO y/o métodos CIPAC):

Lambda Cialotrina:	10,05 g/l
Capacidad de suspensión (CIPAC MT.161):	99% en peso
Intervalo de pH (CIPAC MT.75.2):	6,4 +/- 0,5
Tamaño de partículas por Laser Mastersizer Micro 2.18:	D[v, 0,5] = 1,05 μm
	D[v, 0,9] = 2,28 μm
Viscosidad por Haake Rheowin Pro 2.67:	η (viscosidad) en Pas a τ <sub>1</sub> (1,0) = 2,73
	η (viscosidad) en Pas a τ <sub>10</sub> (10,0) = 0,08
	Límite de elasticidad (τ <sub>0</sub> ) en Pa a γ = 0 = 7,41
Densidad a 20°C (A.Paar DMA 38):	1,0318 +/- 0,0012 g/ml

## EJEMPLO 7 de acuerdo con la presente invención

El presente procedimiento de microencapsulación difiere con respecto a todas las patentes publicadas que se usan a nivel mundial a escala industrial para agroquímicos en la química básica involucrada, la naturaleza y estructura de la pared y las características fisicoquímicas de la propia microcápsula. Sin embargo, para poder hacer uso de la presente invención, otro objetivo es poder conseguir la velocidad de liberación, y la equivalencia química de los ingredientes inertes a los productos ya registrados ya en el mercado (para propósitos de permisos de comercialización). Subyacente a la invención, y de forma sorprendente, los autores han encontrado que con la elección correcta de compuestos apropiados de acetileno carbamida, tensioactivo y sistema de estabilización y las condiciones de reacción, pueden conseguirse las características fisicoquímicas de las formulaciones comerciales en conjunto (a saber, los parámetros conforme a leyes como EEC 91/414, especificaciones de la FAO/WHO, etc.) de forma sorprendente y en una forma bastante diferente a la técnica anterior. Es precisamente la elección de glicolurilos poco reactivos, las condiciones de reacción suaves (temperaturas mucho menores que las descritas en los documentos de la técnica anterior), el evitar otras aminas o compuestos sulfurados como catalizadores o materiales que forman la pared, y la terminación conseguida por ácidos orgánicos, lo que permite preparar formulaciones a medida con una velocidad de liberación deseada (ya sea rápida o prolongada) y eficacia biológica.

Con el fin de demostrar esto, los autores han preparado una comparación de su procedimiento de microencapsulado para obtener una formulación comercial de lambda-cialotrina de acuerdo con EEC 91/414. El material de referencia es una muestra de Karate™ Zeon 10 CS.

La encapsulación de GAT Lambda-cialotrina 10 CS (GAT-ICy) se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 6 (con respecto a una explicación extensa del procedimiento, este se ha descrito con detalle en ejemplos anteriores y/o en la descripción). Los valores dados antes son siempre una media de 10 muestras diferentes, y las diferencias estadísticas se evalúan por la prueba t de Student, con la transformación apropiada para la normalización de datos por  $\arcsin(\sqrt{x})$  para los valores de porcentaje.

En la Fig. 7 se puede apreciar que el tamaño de partículas de la formulación está distribuido más estrechamente de acuerdo con la presente invención, pero las diferencias no son significativas, bien en la media o en el percentil 90, y ambos productos cumplen con las especificaciones de la FAO.

En lo que se refiere a la capacidad de suspensión, la FAO especifica un mínimo de 80% de Lambda-Cialotrina encontrado en la suspensión después de 30 minutos en agua D normalizada CIPAC. Ambos productos están muy por encima del mínimo, GAT-ICy y KZ mostraron igualmente una capacidad de suspensión de 99,2%, sin diferencias significativas en la prueba t de Student.

La espontaneidad de la dispersión en [%] se determinó de acuerdo con CIPAC MT 160. La FAO especifica un mínimo de 90% de Lambda-Cialotrina encontrado en la suspensión después de 5 minutos en agua D normalizada CIPAC a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . GAT-ICy muestra 92% de dispersión, mientras que KZ muestra 94%, pero sin diferencias significativas en la prueba t de Student.

La capacidad de vertido en [%] se determinó de acuerdo con CIPAC MT 148. Regularmente, la viscosidad se mide en el laboratorio para predecir cómo será la capacidad de vertido (es más rápido, más barato y más fácil medir la viscosidad), pero las especificaciones de la FAO solo indican esta prueba de capacidad de vertido, debido a que es el efecto "real" sobre cómo la viscosidad puede influir en el producto; a saber, hace difícil manipularlo o, en particular, sacar el contenido fuera de un envase o botella de agroquímico, y aclarar las botellas por razones medioambientales. La FAO especifica un "residuo" máximo de 1,5%. La capacidad de vertido de GAT-ICy es equivalente a la capacidad de vertido de KZ y cumple con la Especificación de la FAO 463/CS (2003) para el "residuo después del aclarado". Los valores (que no tienen diferencias estadísticas significativas) fueron:

Residuo y residuo después de aclarado, respectivamente, para GAT-ICy: 2,6 % y 0,3 %

Igual para KZ: 2,1 % y 0,3 %, sin diferencias estadísticas significativas.

La espuma persistente en [ml] después de 1 minuto se determinó de acuerdo con CIPAC MT 47.2. y ninguna de las muestras presentó espuma persistente después de 1 minuto.

En conjunto, ambas muestras cumplen con las especificaciones de la FAO y no difieren estadísticamente en ningún valor.

## EJEMPLO 8 de acuerdo con la presente invención

Velocidad de liberación de GAT-ICy y KZ.

Para la velocidad de liberación se ha usado la guía OECD para la prueba de compuestos químicos número 428. Las formulaciones probadas han sido (en parejas) GAT-ICy 10 g/l y GAT-ICy 5 g/l (producidas de acuerdo con el Ejemplo 6) comparada con productos de Syngenta de las mismas características (KZ 10 g/l y KZ 5 g/l). Para cada muestra se realizó un ensayo experimental.

Los resultados se muestran en las Fig. 8 y 9. Puede apreciarse que GAT-ICy tiene inicialmente una liberación más rápida en ambos tipos de muestras (debido a los poros parcialmente más anchos en las microcápsulas originadas por la acetileno carbamida de cuatro dedos usada). Sin embargo, en las condiciones del análisis, el contenido de lambda cialotrina en las células receptoras en el caso de KZ (tanto 5 CS como 10 CS) es menor.

5 EJEMPLO 9 de acuerdo con la presente invención

10 Se preparó una suspoemulsión que contenía 250 g/l de Metazaclor y 33,3 g/l de Clomazona. En una suspoemulsión, un ingrediente activo finamente molido o dispersado o emulsionado es la fase acuosa continua, mientras que la fase discontinua está constituida por microcápsulas. Se hace referencia en este ejemplo a cómo preparar la parte microencapsulada de la suspoemulsión, a saber, microcápsulas de clomazona. El concentrado en suspensión que forma parte de la formulación, siendo dicho concentrado una suspensión de Metazaclor molido y dispersado (la técnica se produjo de acuerdo con la patente expirada DE 2849442, más exactamente de acuerdo con el ejemplo que describe metazaclor monoclinico).

La fórmula de la suspensión de cápsulas de clomazona consiste en los siguientes ingredientes, siendo el procedimiento el usado para la microencapsulación de lambda-cialalotrina:

15 Ingredientes

<b>Fase oleosa</b>	<b>partes</b>
Powder link 1174 (60% en gamma-butilolactona)	0,80
Specflex NE 138 Isocianato (PAPI)	2,25
TMXDI	1,12
Clomazona calidad técnica	45,00
Catalizador I (dilaurato de dibutilestaño) (1% en Solvesso 200)	0,14
Complejo suave	1
Agua	89,80
Agrimer AL10LC	3,00
Agrimer VEMA	1,00
Reax 100	5,00
Kraftperse 25 M	1,00
Ácido ascórbico	0,20
<b>Fase acuosa</b>	
Complejo suave	50,65
Antiespumante	0,015
Germal II	0,025
<b>Catalizador II</b>	
Cycat 4040	0,15

El concentrado en suspensión de Metazaclor solo se prepara siguiendo la fórmula:

ES 2 659 048 T3

<b>Formulación de Metazaclor</b>	<b>JF01 030805</b>
<b>Fase acuosa general</b>	<b>% en peso</b>
Agua	57,64
Atlas G-5000	14,70
Atlox 4913	13,40
Propilenglicol	16,50
Antimussol 4459	0,034
Solución de PVP K90 (5% en agua)	6,80
Ácido fosfórico 85%	0,02
Hidróxido de sodio	0,51
Germall® II	0,07
<b>Concentrado de Metazaclor SC</b>	
Fase acuosa general	48,90
Metazaclor calidad técnica	51,10

A continuación, se mezcla el Metazaclor suspendido con la suspensión de cápsulas de clomazona del siguiente modo:

Ingredientes

	<b>Partes</b>
Concentrado de Metazaclor (como antes)	51,8942
Concentrado de Clomazona (como en la tabla antes citada)	6,7418
Agua	24,8534
Solución de PVP K90 (5%)	3,0000
Madeol	2,5000
Atlox 4913	5,0000
Keltrol (2% en agua)	1,5106
Pangel (1% en agua)	5,0000

5

Esta formulación tiene las características mostradas en la Fig. 11 (tamaño de partículas) y Fig. 12 (viscosidad). En la Fig. 6 se muestra una fotografía de las microcápsulas.

EJEMPLO 10 de acuerdo con la presente invención

Se microencapsuló un material retardante de la llama (óxido de antimonio) de acuerdo con la presente invención junto con el material de cambio de fase (PCM) perfluorodecano, de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente invención. La fase acuosa se secó por pulverización posteriormente para obtener una formulación fluida de microcápsulas.

5 EJEMPLO 11 de acuerdo con la presente invención

Se realizaron las siguientes microencapsulaciones de fluroxipir, de acuerdo con la fórmula de suspensión de cápsulas de clomazona, Ejemplo 9, y la fase acuosa del Ejemplo 6. Como una prueba comparativa se realizó la microencapsulación de acuerdo con el estado de la técnica usando TDI y PAPI, que mostró un tamaño de partículas promedio de 2,73  $\mu\text{m}$  y un percentil 90 de 15,79  $\mu\text{m}$ .

10 Las medidas de cada ejemplo se representan en la Fig. 10, y se realizaron de acuerdo con las propias microcápsulas.

Los autores ensayaron el material que forma la pared cuando estaba compuesto por:

Specflex NE 138	2,25 partes
TMXDI	1,12 partes
ACD como sigue:	
Ejemplo 11-1 Trimetoximetoximetil monometilol acetileno carbamida.	0,80 partes
Ejemplo 11-2 Tetrametoximetil acetileno carbamida	0,80 partes
Ejemplo 11-3 Tetrametoximetil acetileno carbamida	0,90 partes
Ejemplo 11-4 Tetrabutoximetil acetileno carbamida	0,50 partes
Ejemplo 11-5 Tetrapentoxibutoxil acetileno carbamida	1,00 partes

15 Los resultados se muestran en la Fig. 12, donde se aprecian diferencias de acuerdo con el tipo y cantidad de derivado de acetileno carbamida.

EJEMPLO 12, 12-1 de acuerdo con la presente invención, 12-2 no de acuerdo con la presente invención

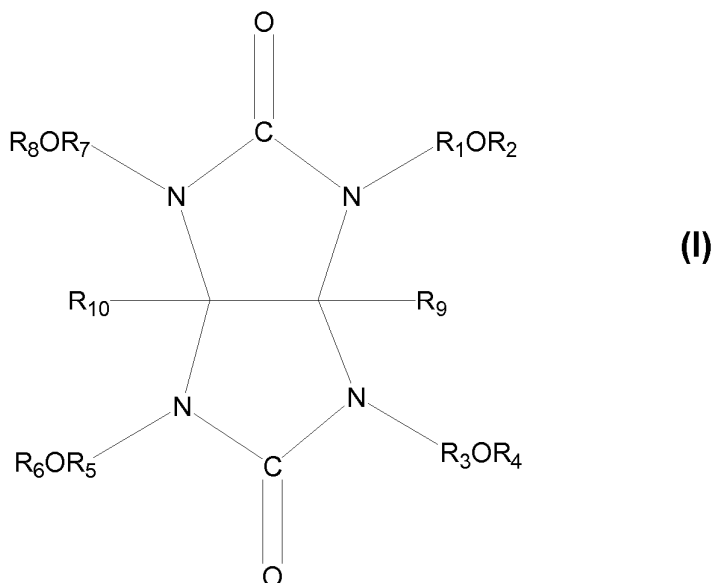
Se prepararon dos formulaciones: una de acuerdo con el Ejemplo 6 (Ej. 12-1) y la misma formulación pero reemplazando el material que forma la pared TMXDI por TDI, y eliminando la presencia de 3% de tetrametoximetil acetileno carbamida (Ej. 12-2).

20 El contenido de isocianatos residual se probó por derivatización de la muestra con 1-(9-antracilonilmetil)piperazina y detección a 254 nm en la HPLC-UV. Puesto que el propósito del análisis fue comparativo, se hizo cuantificación en el porcentaje en peso. Sin embargo, las unidades Au de la absorción UV son una comprobación definitiva (para 10  $\mu\text{l}$  inyectados igualmente de soluciones 50 mg/ml en acetonitrilo de muestra) para comparar la cantidad de TDI, TMXDI y PAPI residuales (en tanto que estos coeluyen simultáneamente). Los resultados mostraron que el Ej. 12-1 tuvo un valor AU de 641 mV (por encima del límite de detección), mientras que el Ej. 12-2 tuvo un valor AU de 11 mV (por debajo del límite de detección). Así, el uso de ACD evitó la presencia de isocianatos residuales en la formulación agroquímica.

## REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas que encierran un material con una solubilidad en agua menor de 750 mg/l a 20°C o clomazona, caracterizadas por que la pared de las microcápsulas está formada por medio de una reacción de polimerización interfacial de los materiales que forman la pared:

- 5 (a) isocianato(s) alifático(s), y  
 (b) isocianato(s) aromático(s), y  
 (c) compuesto(s) de fórmula (I) -derivados de acetileno carbamida- en forma monomérica y/u oligomérica y/o polimérica



10 donde

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, son, independientemente uno de otro, metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, sec-butileno, terc-butileno

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>, son, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo

15 R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> son hidrógeno u hidroximetilo;

comprendiendo los compuestos (I) todas las configuraciones isoméricas y estereoquímicas que puedan estar presentes; dependiendo de los radicales que se citan, y se han excluido de compuestos (I) todas las combinaciones de radicales que no pueden formar polímeros de poliurea-derivados de acetileno carbamida cuando tales derivados de acetileno carbamida se hacen reaccionar en la presente invención con una mezcla de isocianatos

20 y la relación de materiales que forman la pared es isocianato alifático:isocianato aromático de 1:3 a 1:1; isocianato aromático:derivados de acetileno carbamida de 9:1 a 4:1; isocianatos alifáticos:derivados de acetileno carbamida de 2:1 a 5:1;

25 y las microcápsulas tienen un diámetro medio de 0,3 a 25 μm, y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 100 μm, cuando se mide con un analizador de tamaño de partículas por difracción láser convencional, previa dilución personalizada con agua bajo agitación.

2. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el diámetro medio es 0,8 a 15 μm y el 90% de las microcápsulas tiene un diámetro menor de 30 μm.

30 3. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que las relaciones de materiales que forman la pared son isocianato alifático monómero:isocianato aromático prepolímero:derivados de acetileno carbamida monómeros de 3:6:1.

4. Microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizadas por que, en los compuestos (I), el número de sustituyentes R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> que tienen el significado de hidrógeno en el mismo compuesto (I) particular está limitado

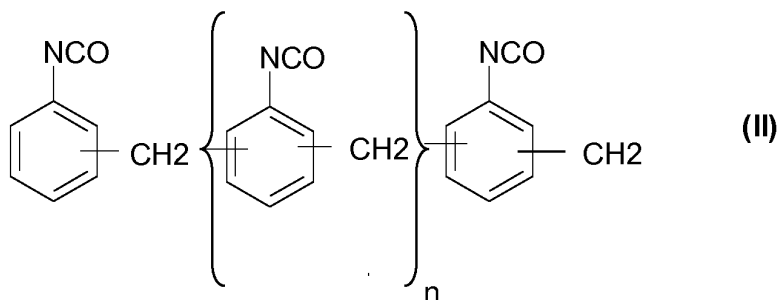


a uno o dos.

5. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde el isocianato aromático es isocianato aromático prepolimérico.

6. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde el isocianato alifático es un isocianato alifático monomérico.

7. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde el isocianato aromático de la reivindicación 1 (b) tiene la fórmula (II):



donde  $n=0$  a  $n=6$

8. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde el isocianato aromático es difenilmetano-4-4'-diisocianato.

9. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde el isocianato alifático es m-tetrametilxileno diisocianato.

10. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde los compuestos de la reivindicación 1 (a) están hechos de una mezcla de diferentes isocianatos alifáticos.

11. Microcápsulas según la reivindicación 1 donde los compuestos de la reivindicación 1 (b) están hechos de una mezcla de diferentes isocianatos aromáticos.

12. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto (c) es una mezcla de diferentes compuestos (I) con diferentes sustituyentes en la fórmula general (I).

13. Microcápsulas según la reivindicación 1, caracterizadas por que los compuestos de la reivindicación 1 (c) son una mezcla de compuestos (I) en forma de oligómeros hasta 10 mol por molécula, donde la suma de la cantidad de monómeros, dímeros, trímeros y tetrámeros es al menos 75% en peso del peso total de compuestos (I).

14. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto(s) definido(s) en la reivindicación 1 (c) es uno y solo un compuesto de fórmula (I).

15. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que los compuestos definidos en la reivindicación 1 (c) son una mezcla de compuestos (I) y tal mezcla está compuesta de compuestos (I) en forma monomérica y/o compuestos (I) en forma oligomerizada -de 2 a 10 monómeros por molécula- y/o polimerizada, siendo el contenido de monómeros polimerizados con más de 100 monómeros por molécula menor de 10% en peso con respecto al contenido de monómero en % en peso.

16. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto(s) (I) es(son) monómero(s) con al menos un sustituyente  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  que es diferente al resto.

17. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto(s) (I) tiene(n) un contenido en sustituyentes hidroxialquilo hasta 50%.

18. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que solo se usa un compuesto (I) definido, en forma monomérica y/o dimérica y/o trimérica, y no como una mezcla de diferentes compuestos comprendidos en la fórmula (I).

19. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que la suma del número de sustituyentes  $R_2, R_4, R_6, R_8$  de compuesto(s) (I), donde los sustituyentes toman el valor hidrógeno, no son más de 40% de la suma total de todos los tipos de sustituyentes  $R_2, R_4, R_6, R_8$ .

20. Microcápsulas según cualquier reivindicación precedente adecuada o combinación de reivindicaciones precedentes caracterizadas por que el compuesto(s) (I) está(n) compuesto(s) de compuesto(s) (I) monoméricos donde los sustituyentes  $R_1, R_2, R_3, R_4$  son iguales entre ellos,  $R_5, R_6, R_7, R_8$  son iguales entre ellos, y  $R_9$  y  $R_{10}$  son átomos de hidrógeno.

21. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetrabutoximetil

acetileno carbamida.

22. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetrametoximetil acetileno carbamida.
- 5 23. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetrametoxietil acetileno carbamida.
24. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetraetoxietil acetileno carbamida.
25. Microcápsulas según la reivindicación 1 caracterizadas por que el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetrapropoximetil acetileno carbamida.
- 10 26. Microcápsulas según la reivindicación 1 o cualquier combinación adecuada de las reivindicaciones anteriores caracterizadas por que el compuesto(s) (I) es(son) sólido(s) a 20°C.
27. Microcápsulas según la reivindicación 19 caracterizadas por que el compuesto (I) es N,N',N'',N'''-tetrametoximetil acetileno carbamida o N,N',N'',N'''-tetrabutoximetil acetileno carbamida.
- 15 28. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es fluorocloridona.
29. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es(son) piretroide(s) y/o una piretrina de origen natural o mezclas de los mismos en presencia de antioxidantes, preferiblemente butilhidroxitolueno (BHT) y/o butilhidroxianisol (BHA) y/o un protector frente a UV.
- 20 30. Microcápsulas con una pared polimérica según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es lambda-cialotrina.
31. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es gamma-cialotrina.
32. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es supercialotrina.
- 25 33. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es alfa-cipermetrina.
34. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es clomazona.
- 30 35. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado y/o material suspendido en la fase acuosa según la reivindicación 28 contiene combinaciones de fluorocloridona y/o lambda-cialotrina y/o clomazona y/o metazaclor y/o alaclor, con otros pesticidas o agroquímicos, incluyendo antídotos, protectores, anelícidias y/o semioquímicos.
36. Microcápsulas según una combinación adecuada de las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es triflutrina y/o fenotrina.
- 35 37. Microcápsulas según una combinación adecuada de las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es alaclor y/o acetaclor.
38. Microcápsulas según una combinación adecuada de las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es pendimetalina.
- 40 39. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es trifluralina.
40. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es un organofosfato.
41. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es clorpirifos.
- 45 42. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es endosulfano.
43. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es fenoxaprop.

44. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es un fungicida de triazol.
45. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es tebuconazol y/o propiconazol y/o ketoconazol y/o triadimenol y/o epoxiconazol.
- 5 46. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es tebuconazol, donde la fase oleosa en el interior de las microcápsulas contiene un disolvente agrícola habitual del tipo N-alquillactama sustituida o N,N-dimetilalquilamida.
47. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizadas por que el material microencapsulado es fluroxipir.
- 10 48. Microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 caracterizadas por que el material microencapsulado es un catalizador para su uso en reacciones químicas.
49. Uso de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 27 en formulaciones agroquímicas.

Fig. 1

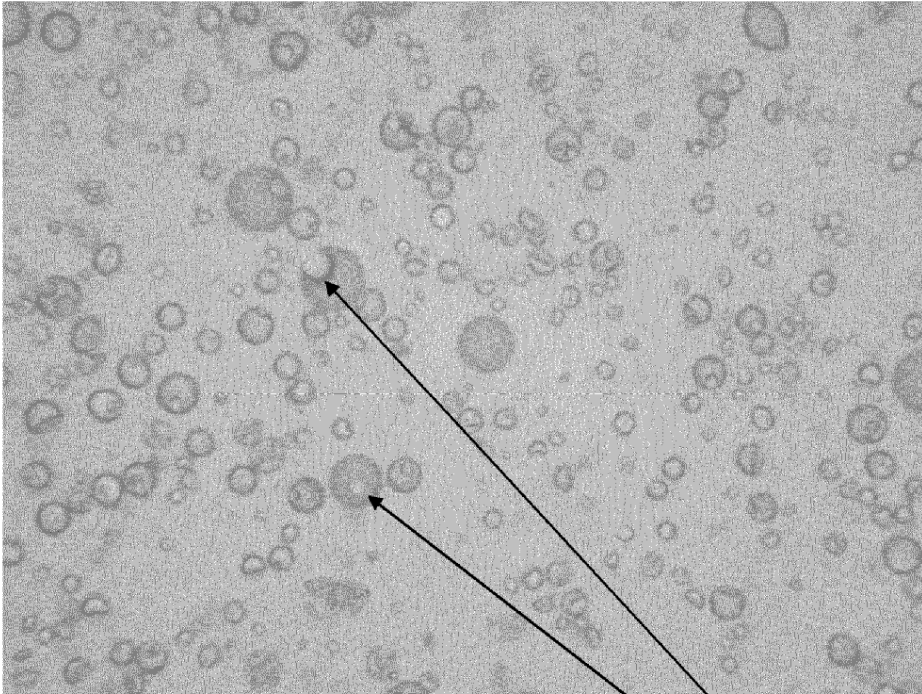


Fig. 2

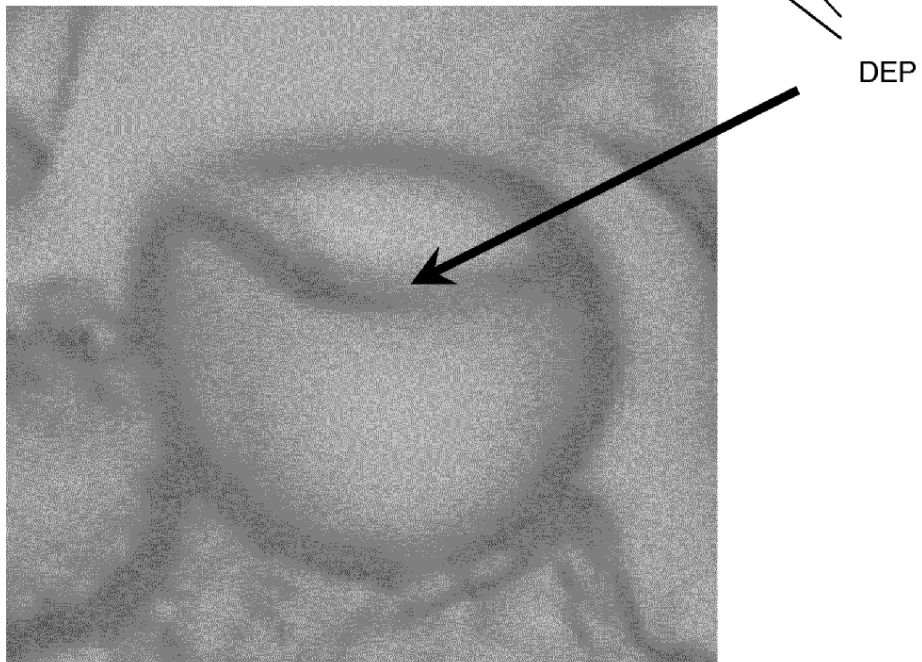


Fig. 3

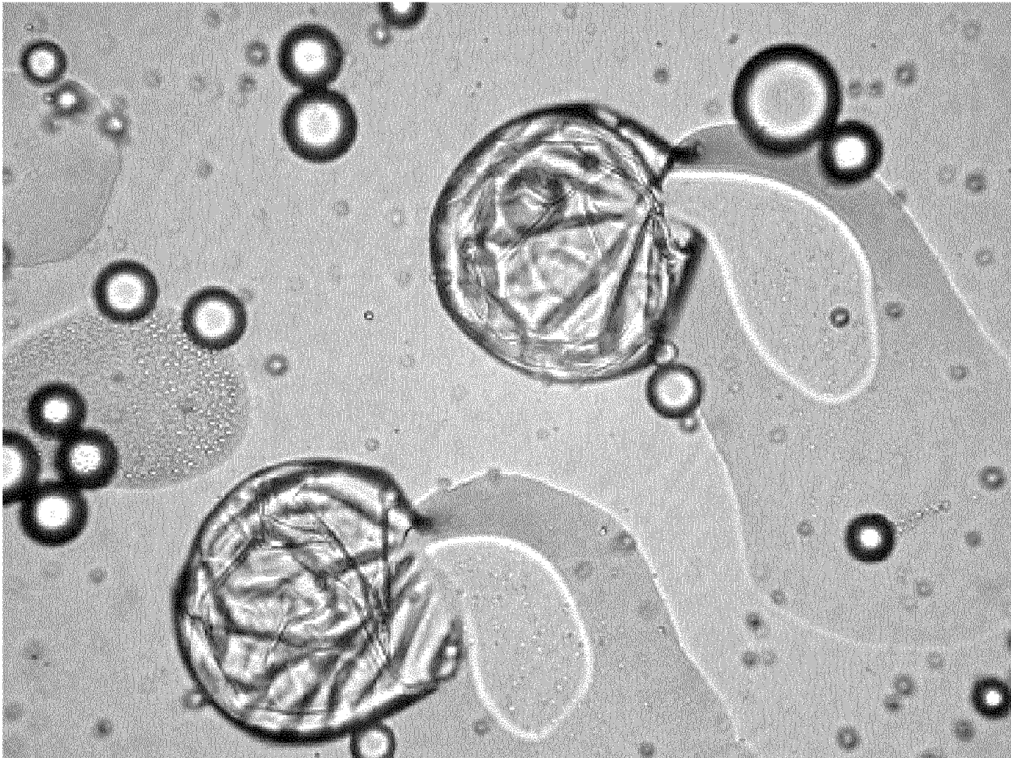


Fig. 4

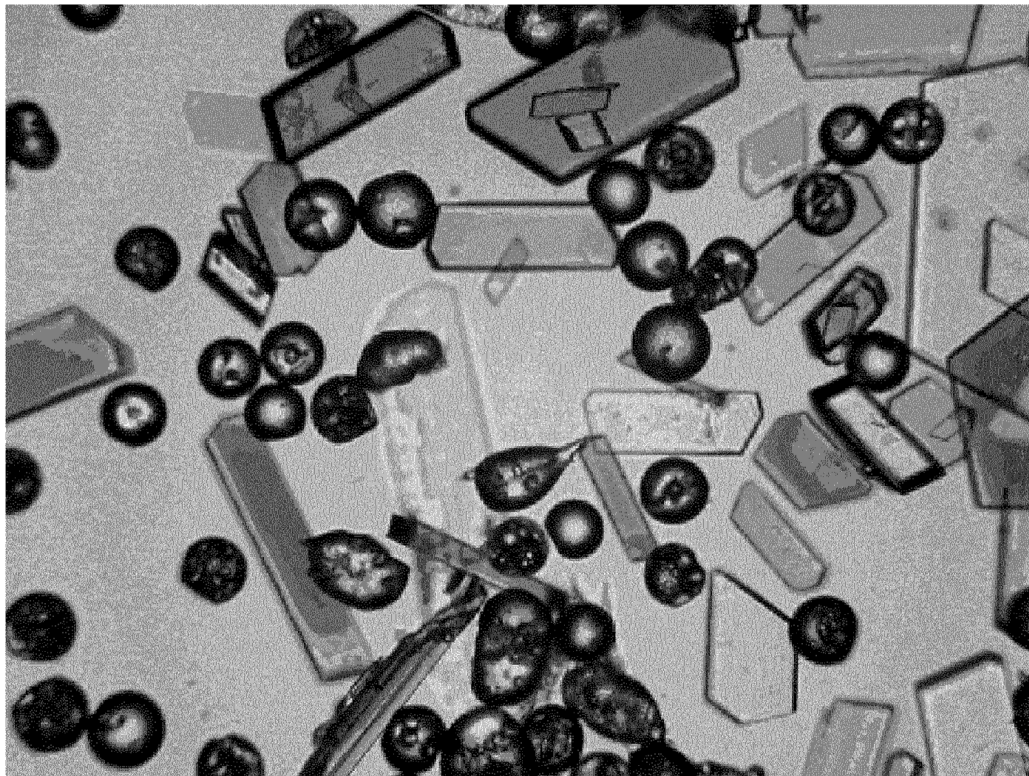


Fig. 5

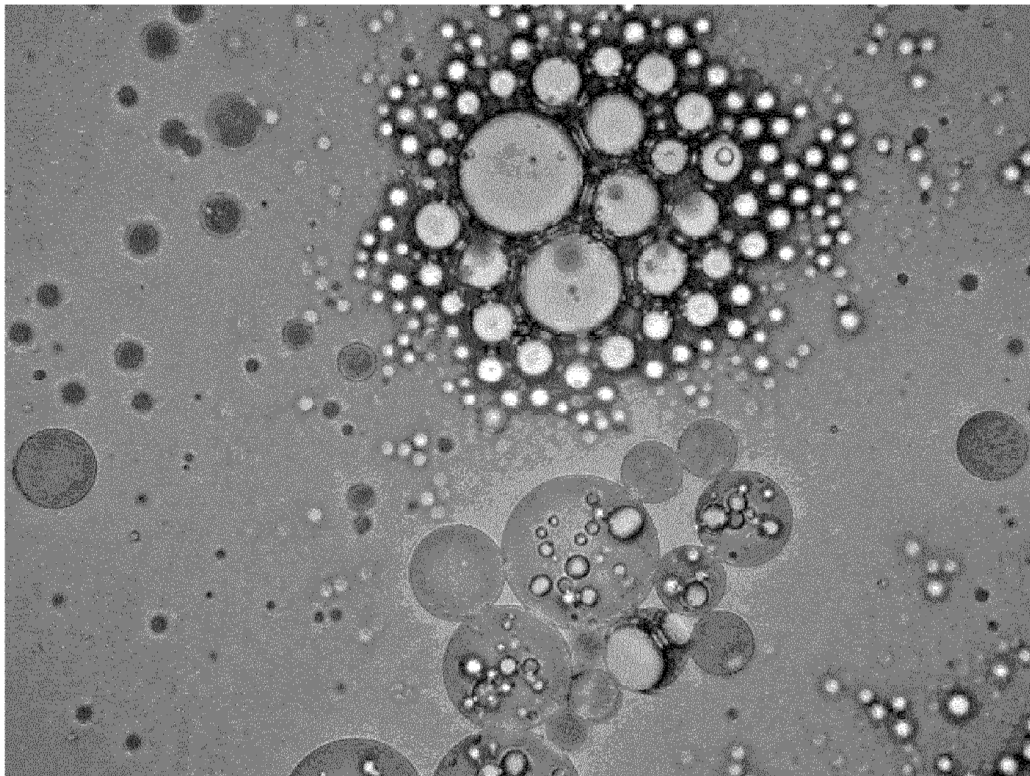


Fig. 6

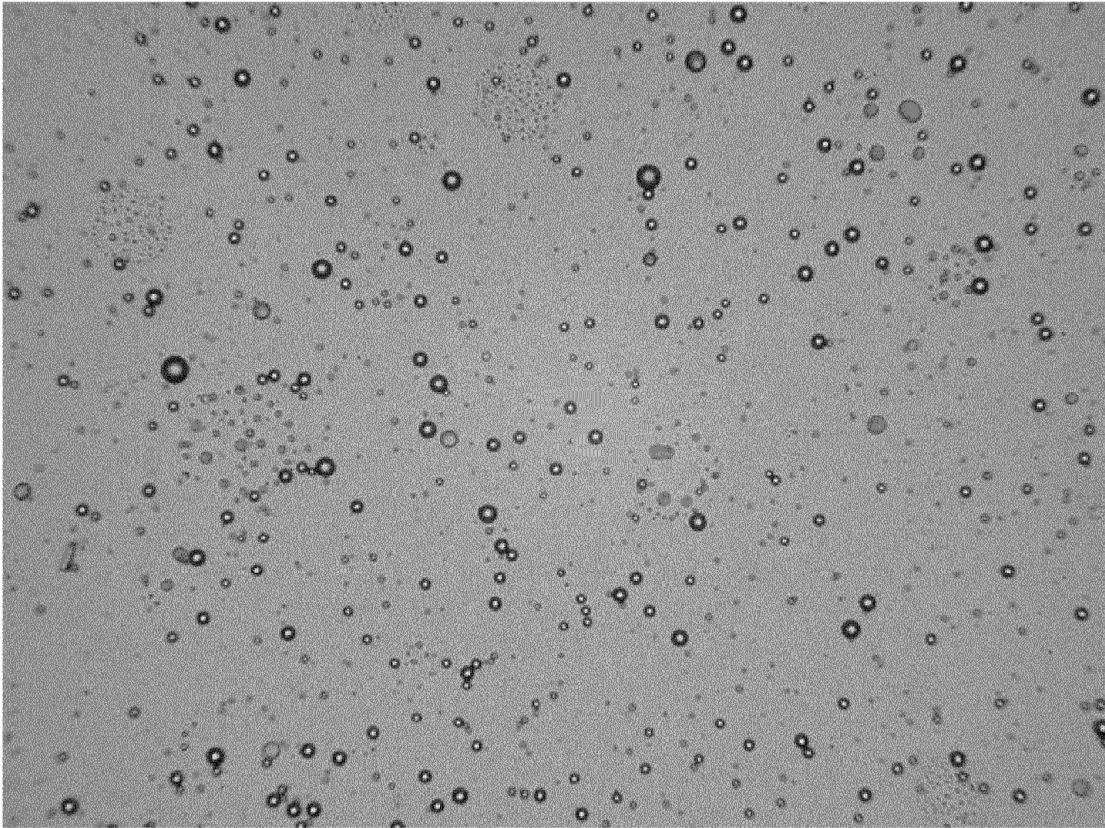




Fig. 7

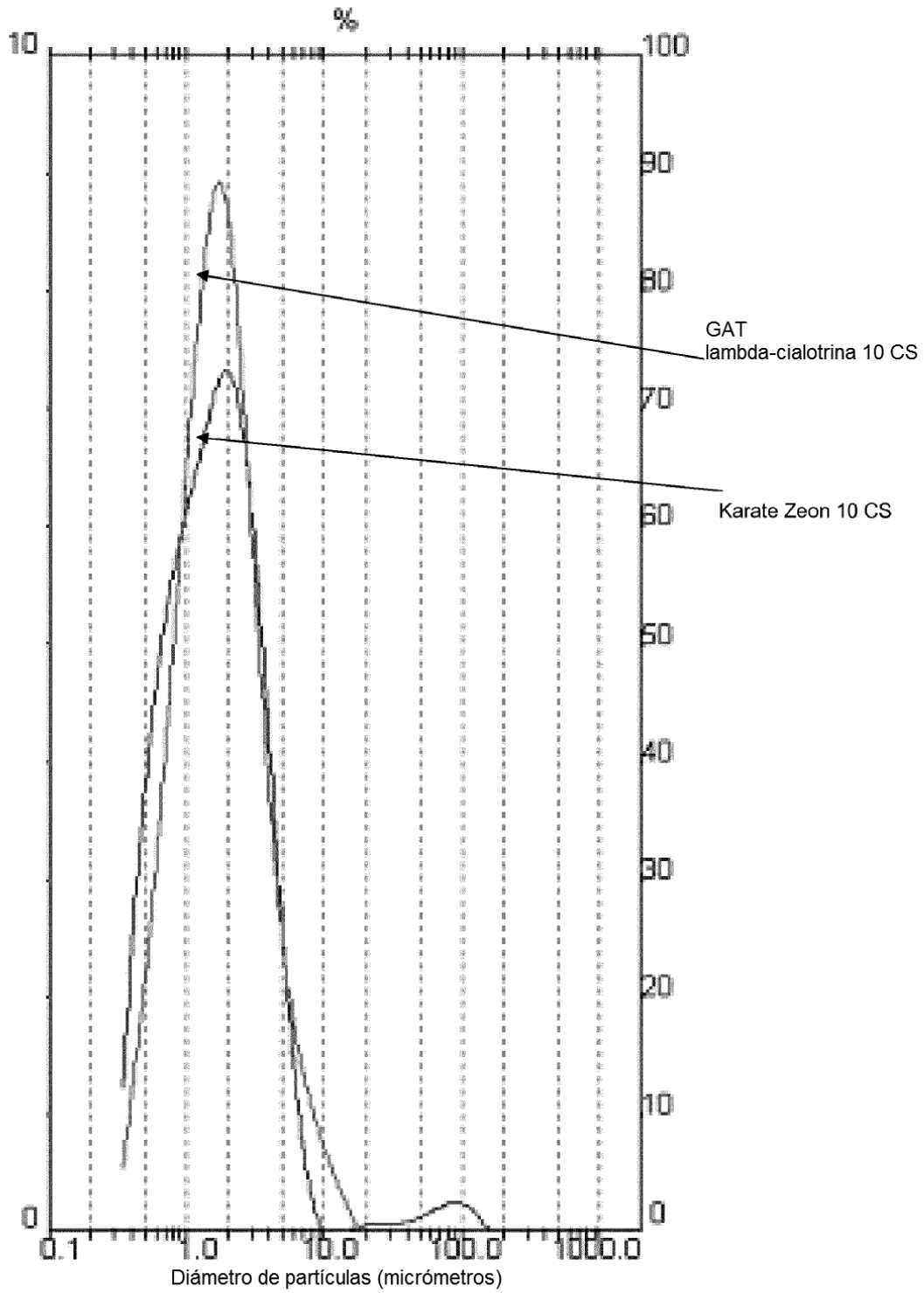


Fig. 8. Velocidad de liberación de formulaciones de suspensión de cápsulas de lambda-cialotrina a 10 g/l

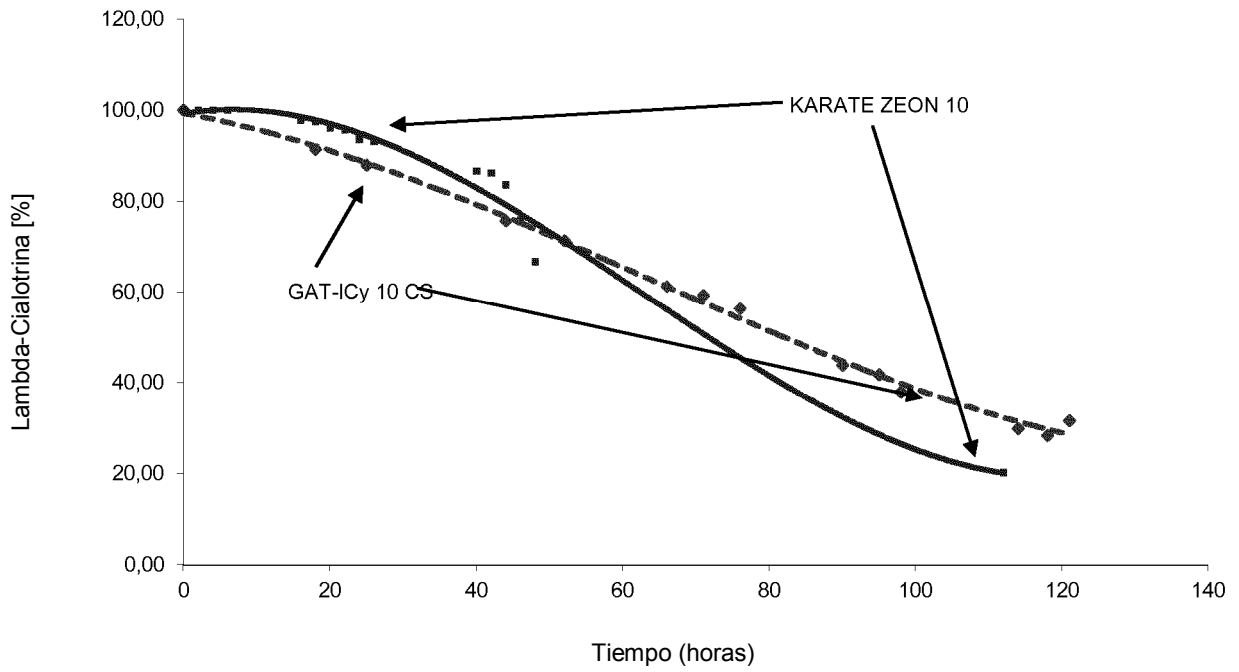


Fig. 9. Velocidad de liberación de formulaciones de suspensión de cápsulas de lambda-cialotrina a 5 g/l

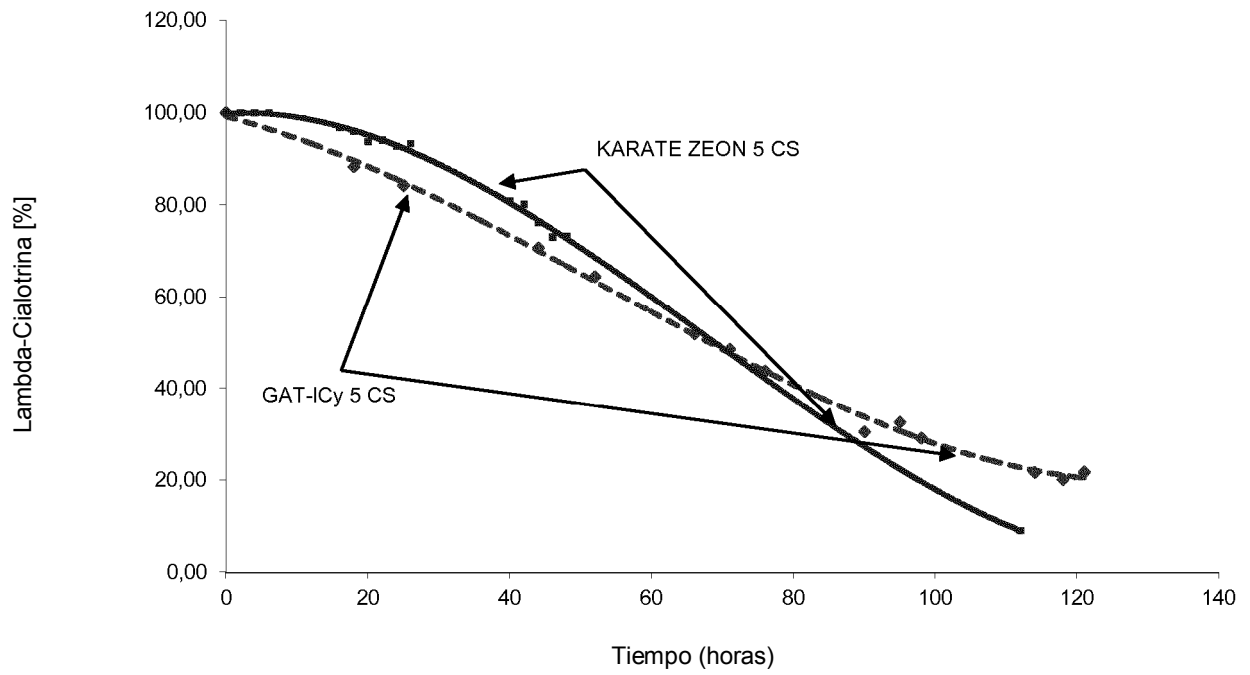


Fig. 10

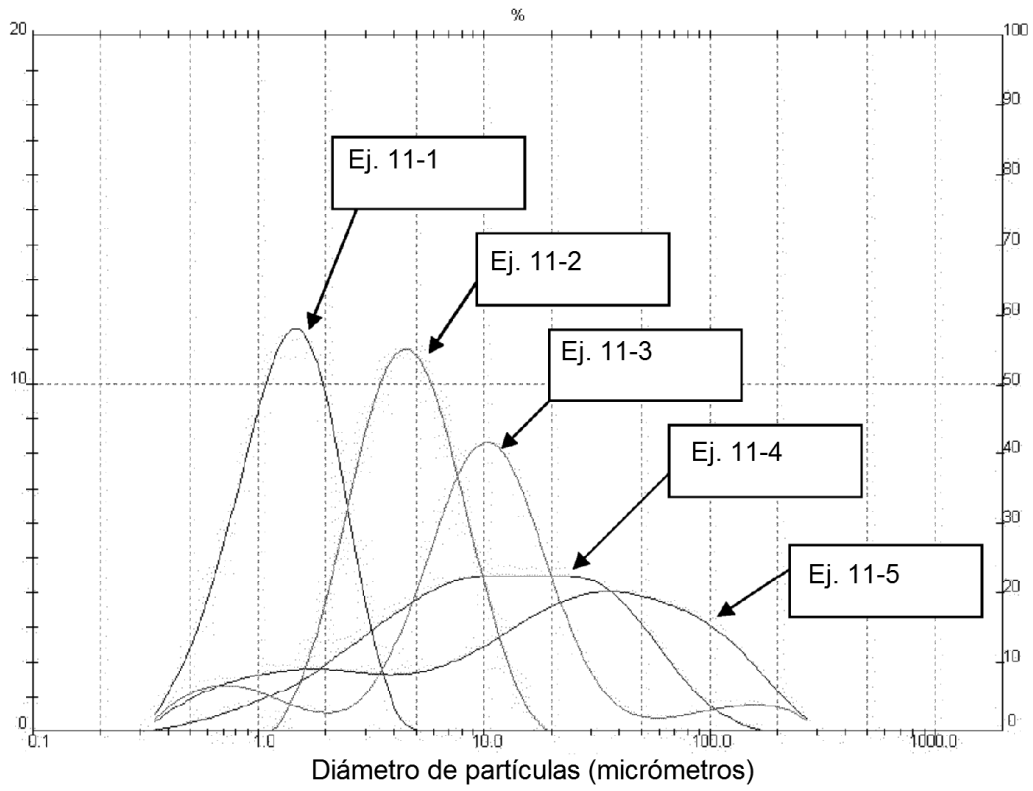


Fig. 11. Tamaño de partículas de Metazaclor 250,0 g/l + Clomazona 33,3 g/l ZC –  
Metazaclor 250,0 g/l + Clomazona 33,3 g/l ZC

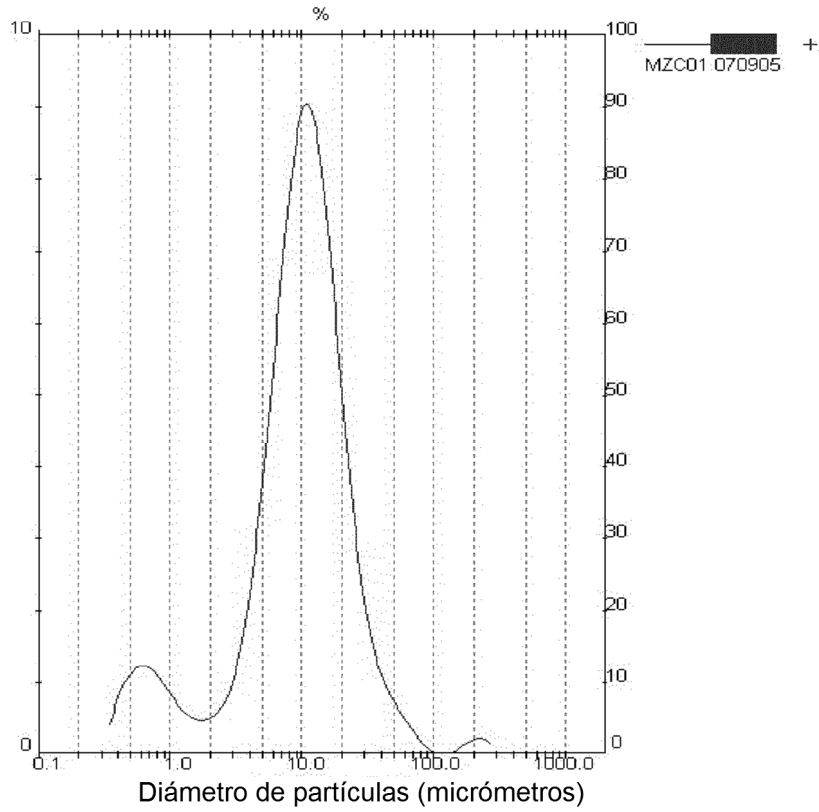


Fig. 12. Viscosidad de Metazaclor 250,0 g/l + Clomazona 33,3 g/l ZC –  
 Metazaclor 250,0 g/l + Clomazona 33,3 g/l ZC (MZC02 070905)

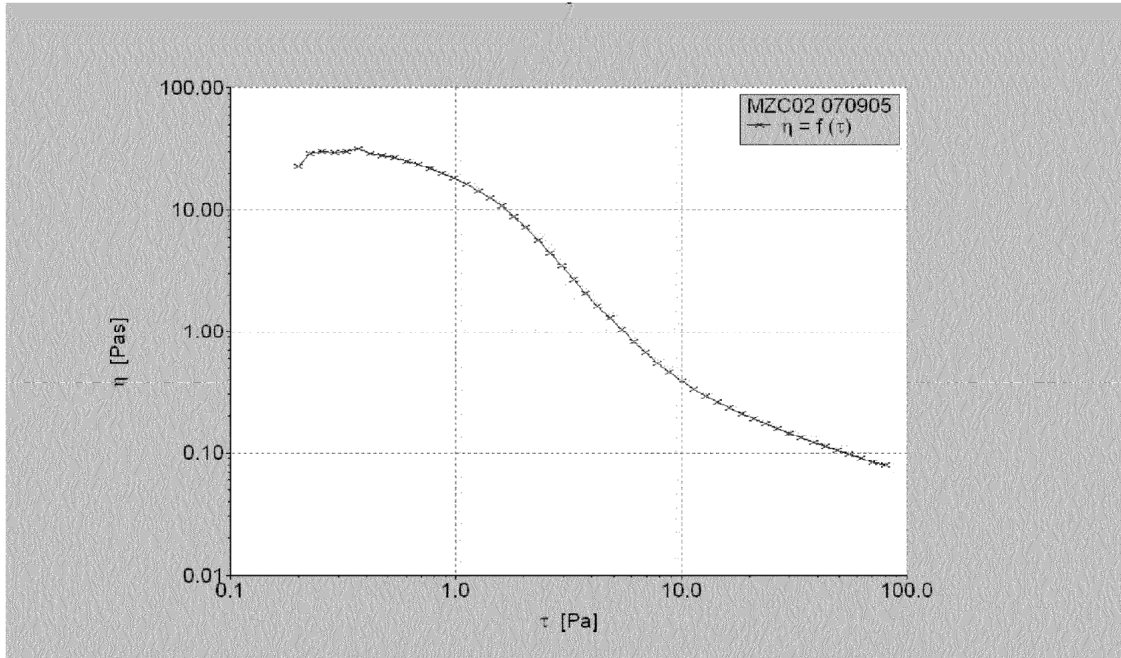


Fig. 13. Derivados de acetileno carbamida

