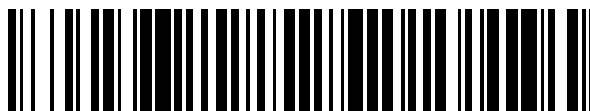


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 279**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2006** **PCT/GB2006/004912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2007** **WO07072052**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2006** **E 06820640 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 1965637**

54 Título: **Formulación de microcápsulas que comprenden un producto agroquímico sólido dispersado**

30 Prioridad:

23.12.2005 GB 0526416

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2019

73 Titular/es:

SYNGENTA LIMITED (100.0%)
Syngenta Jealott's Hill, International Research
Centre
Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GB

72 Inventor/es:

MULQUEEN, PATRICK JOSEPH;
WALLER, ANNE;
RAMSAY, JULIA LYNNE y
SMITH, GEOFFREY WILLIAM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 279 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

Formulación de microcápsulas que comprenden un producto agroquímico sólido dispersado.

Esta invención se refiere a nuevas microcápsulas que comprenden un compuesto sólido biológicamente activo, soluble en agua, dispersado en una matriz polimérica no continua que es al menos parcialmente sólida y que se distribuye a lo largo de las microcápsulas, y a procedimientos para la preparación y el uso de este tipo de microcápsulas. Se refiere a un producto que comprende microcápsulas que a su vez comprenden

(a) una cubierta polimérica; y

(b) un núcleo que comprende (i) un producto agroquímico sólido dispersado en una matriz polimérica, en donde el producto agroquímico tiene una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C y (ii) un líquido inmiscible en agua, caracterizado porque la matriz polimérica se distribuye de forma no continua por todo el líquido inmiscible en agua.

La tecnología de microcápsulas existe desde hace varios años. Las microcápsulas tienen una diversidad de usos, especialmente para contener colorantes, tintas, reactivos químicos, productos farmacéuticos, materiales aromatizantes y, más especialmente, productos agroquímicos, es decir, fungicidas, bactericidas, insecticidas, herbicidas y similares.

Las formulaciones microencapsuladas de productos agroquímicos se pueden explotar en una amplia gama de aplicaciones, tanto en productos de protección de cultivos como en productos profesionales, y se pueden aplicar a través de una diversidad de métodos, tales como pulverizaciones foliares, la aplicación en el suelo y como tratamientos de semillas. Formulaciones de este tipo permiten controlar la tasa de liberación de los productos agroquímicos a lo largo de un período de tiempo deseado y encontrar aplicaciones para el control de malas hierbas, hongos o insectos, como termiticidas, pulverizaciones residuales, tratamientos de césped y tratamientos de semillas (entre otros).

En el uso comercial, los productos agroquímicos están sujetos a una gama de factores medioambientales que resultan en una reducción en la eficacia de la formulación, que incluye la escorrentía y la lixiviación del suelo (que puede conducir a la contaminación del agua subterránea), la resistencia a la lluvia y el lavado de las semillas; los compuestos activos solubles en agua son particularmente susceptibles a este tipo de pérdidas.

Las microcápsulas de esta invención son útiles para controlar la tasa de liberación del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua, en que el compuesto biológicamente activo es un plaguicida [producto agroquímico], y son particularmente útiles para controlar la liberación en cualquier medio en el que esté presente agua, p. ej., liberación de compuestos activos como plaguicidas en el suelo. Las microcápsulas son incluso más particularmente útiles para controlar la liberación de compuestos activos como plaguicidas solubles en agua en el suelo con un alto contenido de humedad como resultado de fuertes lluvias o un riego excesivo. Una ventaja adicional es que dichos productos también pueden reducir la cantidad de producto soluble en agua que se lixivia a niveles más bajos del suelo por medio de fuertes lluvias o irrigación.

Usos de este tipo pueden incluir la aplicación de estos productos en la protección de cultivos para el uso de insecticidas en cultivos de hortalizas para ampliar el rendimiento de un producto en el suelo; el uso de un producto de este tipo para proporcionar características de liberación a largo plazo en sectores específicos del mercado, tales como el control de las termitas; el uso de un producto de este tipo para aumentar el período de rendimiento en el césped, cuando se formula junto con fertilizantes tales como gránulos, o se aplica directamente al césped mediante un método de aplicación apropiado y que luego se somete a altos niveles de riego (tal como se emplea comúnmente en los campos de golf); el uso de productos de este tipo para la protección de semillas cuando se aplica antes de la siembra y se combina con agentes inertes apropiados para proporcionar un recubrimiento eficiente de las semillas; y el uso de un producto de este tipo para proporcionar un depósito residual de mayor duración cuando se requiera un depósito de larga duración.

Se conoce comúnmente que varias tecnologías son útiles en la producción de microcápsulas (por ejemplo, tal como se describe en el capítulo 4 de "Controlled Delivery of Crop Protection Agents", pub. Taylor y Francis, Londres 1990). Una de estas tecnologías de particular utilidad para la encapsulación de productos agroquímicos es la polimerización interfacial en la que las paredes de las microcápsulas están formadas generalmente de material polimérico

producido por una reacción de polimerización que tiene lugar preferiblemente en la interfaz entre dos fases, generalmente una fase acuosa y una fase orgánica inmiscible en agua. Por lo tanto, pueden producirse a partir de una emulsión de agua en aceite o más habitualmente una emulsión de aceite en agua.

- 5 Microcápsulas que comprenden, en la fase orgánica, suspensiones de compuestos biológicamente activos sólidos en disolventes orgánicos o compuestos biológicamente activos líquidos son conocidas (p. ej., tal como se describe en los documentos de patente WO 95/13698, EP 0730406, US 5993842 y US 6015571) .

- 10 También se conocen procedimientos para la microencapsulación de compuestos biológicamente activos solubles en agua, pero en estos el compuesto biológicamente activo generalmente se disuelve en agua o en un disolvente miscible con agua antes de la encapsulación. El documento WO2005/063016 describe una formulación que contiene una primera fase (microcápsula) que consiste en un ingrediente activo, p. ej. imidacloprid, una segunda fase intermedia que sirve como un dispersante para la primera fase, interna, una tercera fase externa que contiene un líquido inmiscible en agua que sirve como un dispersante para la segunda fase intermedia y está rodeada por una cubierta polimérica. A pesar de que D1 describe una fase de matriz, se refiere a la fase II y, por lo tanto, reside fuera de las microcápsulas. El documento WO2005/063016, por lo tanto, no describe microcápsula alguna que comprenda una fase de matriz, sino un producto agroquímico encapsulado distribuido por toda la matriz.

Se ha encontrado ahora que es posible encapsular compuestos biológicamente activos solubles en agua sólidos que se dispersan en una fase sustancialmente inmiscible en agua, en que el compuesto biológicamente activo se dispersa en una matriz no continua que es al menos parcialmente sólida y que se distribuye a lo largo de las microcápsulas.

- 20 En una realización particular, la matriz no continua se forma a través de una polimerización interfacial de una emulsión de aceite en agua, en la que el material sólido biológicamente activo soluble en agua se dispersa dentro del aceite. Sorprendentemente, en esta invención llevar a cabo dicha polimerización interfacial da como resultado la formación de una matriz polimérica no continua que se distribuye a través de las microcápsulas, en lugar de limitarse a la interfaz, tal como se enseña comúnmente en la técnica anterior.

- 25 Existen varios problemas que deben superarse para la encapsulación con éxito de una suspensión de partículas sólidas dentro de una microcápsula formada por polimerización interfacial de una emulsión de aceite en agua.

En primer lugar, debe producirse una suspensión estable del sólido en un líquido sustancialmente inmiscible en agua. Si se utilizan dispersantes o tensioactivos, no deben interferir con ningún otro proceso de dispersión utilizado en la fabricación de microcápsulas.

- 30 En segundo lugar, la suspensión debe dispersarse en agua para producir gotitas estables y bien dispersas. Para las sustancias biológicamente activas es preferible tener muy pequeñas gotitas de líquido dispersado en agua de manera que presente un área de superficie alta de las microcápsulas resultantes. Para producir gotitas muy pequeñas se requieren altas fuerzas de cizallamiento que tenderían a romper las gotitas y/o a liberar el sólido de la suspensión. Los tensioactivos se requieren generalmente para lograr una buena dispersión y gotitas estables.

- 35 En tercer lugar, la presencia de uno o más tensioactivos puede hacer que el sistema de gotitas dispersas sea inestable y se puede producir el fenómeno de inversión de fase, es decir, el agua forma pequeñas gotitas dentro del líquido; una emulsión de agua en aceite.

En cuarto lugar, es probable que el sólido suspendido en el líquido inmiscible en agua migre a la fase acuosa, particularmente cuando se utilizan tensioactivos emulsionantes.

- 40 Los últimos tres de estos problemas son incluso más difíciles de superar para la encapsulación de compuestos biológicamente activos solubles en agua, y se ha encontrado que se requieren modificaciones a los procesos descritos en los documentos de patente WO 95/13698, EP 0730406, US 5993842, US 6015571, US 2003/0119675 y JP 2000247821 para la encapsulación de suspensiones de compuestos insolubles en agua.

- 45 Se ha encontrado ahora que es posible producir microcápsulas que comprenden un compuesto biológicamente activo, sólido y soluble en agua dispersado en una matriz sustancialmente no continua que es al menos parcialmente sólida y que se distribuye a lo largo de las microcápsulas. Además, se ha encontrado que la tasa de liberación del compuesto biológicamente activo se puede variar en un intervalo extremadamente amplio;

sorprendentemente, son posibles tasas de liberación muy lentas en medios acuosos, a pesar de la solubilidad en agua del compuesto. Esto confiere beneficios útiles a los productos que utilizan una tecnología de este tipo.

Una técnica muy adecuada para la formación de dichas microcápsulas es la polimerización interfacial a través de una emulsión de aceite en agua; sorprendentemente, esto da como resultado la formación de una matriz polimérica no continua que se distribuye a lo largo de las microcápsulas, en lugar de limitarse a la interfaz, como se enseña comúnmente en la técnica anterior.

Las microcápsulas se pueden producir utilizando la siguiente metodología:

Paso 1 - producir el compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua con el tamaño de partícula requerido, adecuadamente mediante un proceso de molienda. Un tamaño de partícula del Diámetro Mediano en Volumen [VMD] adecuado del sólido es de 0,01-50 μm ; más adecuadamente, el límite inferior es de 0,5 μm , e incluso más adecuadamente, el límite inferior es de 1,0 μm ; más adecuadamente, el límite superior es de 10 μm , e incluso más adecuadamente, el límite superior es de 5 μm .

Paso 2 - suspender el compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua en un líquido sustancialmente inmiscible en agua. El líquido es preferiblemente un disolvente deficiente para el sólido, es decir, no disolverá cantidades significativas del sólido.

El líquido contiene preferiblemente un dispersante capaz de mantener el sólido en el líquido, pero no permite que el sólido se extraiga en el agua cuando la suspensión se dispersa en agua. Además, cuando la suspensión se añade al agua, el dispersante no debe permitir que se produzca la inversión de fase.

Alternativamente, los procedimientos de los pasos 1 y 2 pueden variarse realizando un proceso de molienda para reducir el tamaño de partícula del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua, después de que el compuesto se haya suspendido en el líquido sustancialmente inmiscible en agua (molienda del medio).

Paso 3 - se prepara una dispersión física de la fase orgánica en una fase acuosa. Para obtener la dispersión apropiada, la fase orgánica se añade a la fase acuosa, con agitación. Se emplea un medio de dispersión adecuado para dispersar la fase orgánica en la fase acuosa. La selección del proceso y el aparato de dispersión dependerá del tamaño de partícula deseado de la emulsión (y del producto final) a producir. Uno de los medios adecuados de dispersión es típicamente un dispositivo de rotor/estator de alto cizallamiento (tal como una máquina de laboratorio SilversonTM) para pequeños productos (productos VMD <10 micras), pero se pueden emplear otros medios, tales como disolvedores CowlesTM, simples dispositivos de mezcladura para partículas de mayor tamaño e incluso equipos de homogeneización de alta presión. La elección de un equipo de este tipo está dentro del alcance de un experto en la técnica. Un medio adecuado puede ser cualquier dispositivo de alto cizallamiento con el fin de obtener un tamaño de gotita (y correspondiente de partícula de la microcápsula) deseado dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 μm . Un medio adecuado puede ser cualquier dispositivo de alto cizallamiento con el fin de obtener un tamaño de gotita (y correspondiente de partícula de microcápsula) deseado dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 μm ; adecuadamente de aproximadamente 1 a 150 μm ; más adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm ; y lo más adecuadamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 μm , VMD. Una vez que se obtiene el tamaño de gotita deseado, se interrumpen los medios de dispersión. Solo se requiere una suave agitación durante el resto del proceso. La fase orgánica comprende el compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua, suspendido en el líquido sustancialmente inmiscible en agua a encapsular, preparado tal como se describe arriba en los pasos 1 y 2. La fase acuosa comprende agua y al menos un emulsionante y/o coloide protector.

Claramente, existe una relación entre el tamaño de partícula del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua y el tamaño de partícula de las microcápsulas; con el fin de obtener un control sobre la tasa de liberación del compuesto biológicamente activo, la relación de VMD del tamaño de partícula de este compuesto al de las microcápsulas será típicamente del valor 1:5; adecuadamente en el intervalo de 1:3 a 1:100; más adecuadamente de 1:5 a 1:20.

Con el fin de obtener las microcápsulas, la fase orgánica y/o la fase acuosa deben contener uno o más materiales que puedan reaccionar para formar un polímero. En una realización preferida, la fase orgánica contiene al menos un diisocianato y/o poliisocianato, mientras que la fase acuosa contiene al menos una diamina y/o poliamina. En la

situación en la que al menos una diamina y/o poliamina está incluida en la fase acuosa, este componente se añade a la fase acuosa después de la formación de la emulsión de aceite en agua tal como se describe arriba en el paso 3.

Paso 4 - se añade al menos una diamina y/o poliamina a la emulsión de aceite en agua a través de la fase acuosa, manteniendo una agitación suave durante todo el proceso. La agitación se continúa típicamente durante 30 minutos a 3 horas hasta que se complete la formación de la matriz (no continua). La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C. En la situación en la que están presentes cantidades aproximadamente equimolares de grupos isocianato y amino, la temperatura de reacción es preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C. En la situación en la que está presente un exceso de grupos isocianato, la temperatura de reacción es preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 50°C. No se recomiendan los tiempos de reacción superiores a 3 horas combinados con temperaturas de 60°C o superiores; condiciones de este tipo se han utilizado para la encapsulación de suspensiones de compuestos insolubles en agua (documentos US 2003/0119675 y JP 2000247821) pero se ha encontrado que condiciones de este tipo no son adecuadas para la formación de las microcápsulas de esta invención, ya que dan como resultado una pobre eficiencia de encapsulación (la solubilidad en agua de los compuestos activos aumenta con la temperatura en aumento, resultando en cantidades excesivas de compuesto activo que se transfiere a la fase acuosa).

Para formar una matriz polimérica no continua, son posibles muchas otras técnicas de microencapsulación, incluyendo:

(i) Preparación de una microcápsula en la que un monómero está presente en la fase dispersa y se provoca que sufra polimerización para formar la matriz no continua. Monómeros de este tipo deberían ser esencialmente inmiscibles en agua y comprender típicamente un monómero reactivo con vinilo, por ejemplo, ésteres alquílicos C1-C16 de ácido acrílico y metacrílico, tales como acrilato de etilhexilo y metacrilato de etilhexilo. La reticulación también puede introducirse mediante la elección de un monómero de acrilato o metacrilato apropiado, tal como metacrilato de glicidilo;

(ii) preparación de una microcápsula en la que el compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua se dispersa dentro de un líquido en el que se disuelve un reactivo, y en el que el líquido y el reactivo reaccionan para formar la matriz no continua. Efectos de este tipo pueden lograrse por dos especies reactivas, tal como se requiere para producir un poliuretano. Estos incluyen polioles orgánicos solubles en líquido para reaccionar con un isocianato adecuado. Cuando las especies reactivas de isocianato tienen una funcionalidad suficiente, el poliol puede contener solo un grupo hidroxilo polimerizable. Muchas químicas califican incluir alcoholes y productos tensioactivos derivados de los procesos de alcoxilación (incluyendo óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o mezclas de los mismos. Cuando el isocianato tiene menos funcionalidad, o en los casos en los que se deseen altos grados de reticulación dentro de la matriz (no continua), el componente poliol puede comprender más de un compuesto OH (hidroxilo) funcional polimerizable, que comprende de manera adecuada dos o más grupos hidroxilo por molécula de media. Los compuestos hidroxilo funcionales polimerizables pueden ser alifáticos y/o aromáticos. Los compuestos hidroxilo funcionales, polimerizables pueden ser lineales, cíclicos, condensados y/o ramificados. Compuestos hidroxilo funcionales polimerizables particulares incluyen al menos un diol, al menos un triol y/o al menos un tetrol. Cualquiera de estos compuestos de poliol pueden ser monoméricos, oligoméricos y/o poliméricos, según se desee. Si son oligoméricos y/o poliméricos el o los polioles se puede(n) seleccionar de uno o más poliéteres hidroxilo funcionales, poliésteres, poliuretanos, compuestos poliacrílicos, resinas epoxídicas, poliamidas, poliaminas, poliureas, polisulfonas, combinaciones de estos, o similares. Poliéter polioles tales como polialquileneterpolioles y poliesterpolioles también son adecuados y están disponibles comercialmente a un costo relativamente bajo y son hidrolíticamente estables.

Polialquileneterpolioles adecuados incluyen polímeros de poli (óxido de alquilen) que son esencialmente inmiscibles en agua y orgánicos solubles, tales como polímeros de poli (óxido de etileno) y poli (óxido de propileno) y copolímeros con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos, incluyendo dioles y trioles; por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano y similares polioles de bajo peso molecular. Adecuados polieterpolioles disponibles comercialmente incluye aquellas vendidas bajo el nombre comercial Voranol® (The Dow Chemical Company).

Los poliesterpolioles que son adecuados de acuerdo con la invención incluyen policondensados conocidos de compuestos dihidroxi y, opcionalmente, polihidroxi (trihidroxi, tetrahidroxi) orgánicos y ácidos dicarboxílicos y también opcionalmente policarboxílicos (tricarboxílicos, tetracarboxílicos) o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también es posible utilizar los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes ésteres policarboxílicos de alcoholes inferiores para preparar los poliésteres, tales como, por ejemplo, anhídrido ftálico. Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, 1,2-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, y también 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol. Ejemplos de polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo en la molécula, que se pueden utilizar adicionalmente, si se desea, incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, di-trimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilol-benceno e isocianurato de trishidroxietilo.

Una clase particularmente adecuada de polioles útiles en las composiciones, los revestimientos y los métodos de la invención son los polioles de poliéster-éter basados en anhídrido ftálico insolubles en agua que se describen, por ejemplo, en el documento US 6.855.844. Poliéster-éter polioles basados en anhídrido ftálico adecuados disponibles comercialmente incluyen los "Stepanpols"[®] (Stepan Company).

Otros materiales de alimentación relativamente simples incluyen productos naturales que contienen grupos hidroxilo reactivos tales como el aceite de ricino. Estos sistemas requieren la adición de un catalizador adecuado que se puede añadir según sea necesario a cualquiera de las fases en la formulación. Catalizadores adecuados son bien conocidos en la técnica, pero incluyen catalizadores de metales orgánicos, tales como dilaurato de dibutilestaño y aminas terciarias, tales como trietilamina y triisopropanolamina; y

(iii) preparación de una microcápsula en la que se hace que un compuesto formador de matriz no continua se separe dentro de la microcápsula mediante la separación de un disolvente volátil para ese compuesto. Esto se puede lograr primero preparando una dispersión del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua en una solución de un polímero formador de matriz no continua insoluble en agua y un disolvente volátil inmiscible en agua para ese polímero formador de matriz no continua insoluble en agua, en segundo lugar formando una emulsión de esta mezcla inmiscible en agua, estabilizando esa emulsión mediante una técnica apropiada y luego separando el disolvente volátil mediante un proceso de evaporación adecuado, proporcionando una dispersión en agua de microcápsulas que contienen el compuesto biológicamente activo y soluble en agua distribuido a lo largo de una matriz no continua del polímero insoluble en agua. La estabilización de la emulsión intermedia se puede lograr mediante cualquier proceso de microencapsulación adecuado, tal como una policondensación interfacial por las rutas bien conocidas y arriba esbozadas, pero también por rutas tales como las identificadas en el documento US 5460817, en que la tecnología se identifica como útil para compuestos biológicamente activos e insolubles en agua (y solubles en aceite), tales como clorpirifos y trifluralina, pero no se refiere a la utilidad para dispersiones en un aceite o polímero de un compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua.

De manera adecuada, la matriz polimérica es un polímero que es una poliurea, una poliamida o un poliuretano o es una mezcla de dos o más de estos polímeros; más adecuadamente la matriz es una poliurea.

En la preparación de microcápsulas de este tipo, se supone naturalmente que el líquido sustancialmente inmiscible en agua utilizado para la preparación de la dispersión del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua quedará retenido esencialmente dentro de la microcápsula (a menos que se separe deliberadamente por evaporación tal como se comentó arriba). La pérdida no deseada de disolvente puede alterar (y desestabilizar) la estructura de la cápsula y las características de liberación. Una realización preferida de la cápsula es cuando el líquido inmiscible en agua no migra a la fase acuosa y, además, es inestable, de modo que las operaciones de secado en las composiciones acuosas no dan como resultado la pérdida de disolvente y, por lo tanto, la alteración de la composición de cápsula deseada.

Para los fines de esta invención, la expresión soluble en agua, tal como se utiliza cuando se hace referencia al compuesto biológicamente activo que se ha de encapsular, está preferiblemente en el intervalo de 0,5-50 g/l a 20°C. Éste puede ser cualquier compuesto de productos agroquímicos tales como insecticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, rodenticidas, molusquicidas y reguladores del crecimiento de las plantas.

Herbicidas adecuados incluyen 2,3,6-TBA, 2,4-D, 2-cloro-6'-etil-N-isopropoximetilaceto-o-toluidida, acifluorfen, alaclor, ametrina, amicarbazona, amidosulfuron, asulam, azimsulfuron, benazolin, benfuresato, bensulfuron-metilo,

bentazona, bromacilo, carbetamida, cloridazon, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinosulfuron, clomazona, cloransulam-metilo, cianizina, ciclosulfamuron, dicamba, diclorprop, diclorprop-P, diflufenzopir, dimetaclor, dimetipin, difenamida, etametsulfuron-metilo, etoxisulfuron, fenoxaprop-P, flazasulfuron, florasulam, flucetosulfuron, flumioxazin, fluometuron, flupirsulfuron-metilo-sodio, fluroxipir, fomesafen, foramsulfuron, halosulfuron-metilo, haloxifop-P, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazetapir, imzasulfuron, yodosulfuron-metilo-sodio, isouron, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mesosulfuron-metilo, mesotriona, metamitron, metazaclor, metildimron, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron-metilo, monolinuron, naptalam, oxasulfuron, penoxsulam, petoxamid, primisulfuron-metilo, prometon, propaclor, propanil, profam, propoxycarbazona-sodio, prosulfuron, piroxifen, quinmerac, rimsulfuron, simetrin, sulcotrion, sulfentazona, sulfometuron-metilo, sulfosulfuron, tebutiuron, tepraloxidim, terbacil, terbumeton, tifensulfuron-metilo, tralcoxidim, triasulfuron, tribenuron-metilo, triclopir y trisulfuron-metilo.

Fungicidas adecuados incluyen: 2-fenilfenol, azaconazol, azoxiestrobina, carboxin, cimoxanil, ciproconazol, dodemorf acetato, dodina, epoxiconazol, etridiazol, fenfuram, ferimzona, flusilazol, flutriafol, fuberidazol, furalaxil, furametpir, imazalil, metalaxil, metasulfocarb, metominoestrobina, miclobutanil, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, acetato de fenilmercurio, propiconazol, prothioconazol, pirimetanilo, piroquilon, tetraconazol, tiabendazol y triciclazol.

Fungicidas más adecuados incluyen 2-fenilfenol, azaconazol, carboxin, cimoxanil, dodemorf acetato, dodina, etridiazol, fenfuram, ferimzona, flusilazol, flutriafol, fuberidazol, furalaxil, furametpir, imazalil, metalaxil, metasulfocarb, metominoestrobina, miclobutanil, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, acetato de fenilmercurio, prothioconazol, pirimetanilo, piroquilon, tetraconazol, tiabendazol y triciclazol.

Insecticidas adecuados incluyen abamectina, acetamiprid, aldicarb, azadiractina, azametifos, bendiocarb, carbarilo, carbofuran, clotianidina, crotolita, dazomet, dimetilvinfos, DNOC, benzoato de emamectina, etiofencarb, dibromuro de etileno, fenamifos, fenobucarb, fipronil, flonicamid, imidacloprid, isoprocarb, lufenuron, metidation, isotiocianato de metilo, metlocarb, pirimicarb, propoxur, pimetozina, piridafention, cloranthraniliprol (RenaxapyrTM), sabadilla, spinosad, sulcofuron-sodio, tiacloprid, tiametoxam, tiofanox, triazamato, XMC y xililcarb.

Insecticidas más adecuados incluyen acetamiprid, aldicarb, azadiractina, azametifos, bendiocarb, carbarilo, carbofuran, clotianidina, crotolita, dazomet, dimetilvinfos, DNOC, etiofencarb, dibromuro de etileno, fenamifos, fenobucarb, fipronil, flonicamid, imidacloprid, isoprocarb, metidation, isotiocianato de metilo, metlocarb, pirimicarb, propoxur, pimetozina, piridafention, sabadilla, spinosad, sulcofuron-sodio, tiacloprid, tiametoxam, tiofanox, triazamato, XMC y xililcarb.

Rodenticidas adecuados incluyen cloralosa, clorofacina, cumatetralilo y estircina.

Molusquicidas adecuados incluyen metaldehído y niclosamida.

Reguladores adecuados del crecimiento de plantas incluyen ácido 1-naftilacético, ácido 4-indol-3-ilbutírico, ancimidol, cloxifonac, etilclozato, flurprimidol, ácido giberélico, ácido indol-3-ilacético, hidrazida maleica, mefluidida, prohexadiona-calcio y trinexapac-etilo.

Insecticidas particularmente adecuados son los neonicotinoides tales como acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam. Un insecticida especialmente adecuado es tiametoxam.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de un producto para combatir o controlar una plaga agrícola, que comprende aplicar a la plaga o a un lugar de la plaga, una cantidad eficaz como plaguicida del producto. Las plagas pueden incluir enfermedades [fúngicas], insectos y malas hierbas. De manera adecuada, la plaga es una termita.

La concentración del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua es adecuadamente de 0,1-70% [más adecuadamente de 0,1-65%] en peso de la microcápsula.

Para aquellos casos en los que el compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua se suspende en un líquido sustancialmente inmiscible en agua, dicho líquido puede ser cualquier líquido que no disuelva el compuesto en una medida apreciable, pero sea un disolvente lo suficientemente bueno como para disolver los reactivos o

prepolímeros utilizados para formar la matriz no continua. De manera adecuada, la solubilidad en agua del líquido en condiciones ambientales [típicamente 20°C] es de aproximadamente 5000 ppm en peso o menos.

Ejemplos adecuados de líquidos de este tipo son compuestos orgánicos aromáticos tales como xilenos o naftalenos, p. ej., Solvesso® 200; compuestos orgánicos alifáticos, tales como ésteres alquílicos, p. ej., Exxate® 700 - Exxate® 1000, Prifer® 6813; compuestos parafínicos, p. ej., las gamas de disolventes Norpar® e Isopar®; ftalatos de alquilo, tales como ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo; alcoholes, tales como alcohol isopropílico; cetonas, tales como acetofenona y ciclohexanona; aceites minerales, p. ej., Cropspray® 7N u 11N; aceites vegetales o de semillas, tales como aceite de colza; y aceites de semilla alquilados. El líquido puede ser una mezcla de más de un compuesto.

Además, el líquido en el que se suspende el compuesto biológicamente activo puede ser en sí mismo o puede comprender un segundo compuesto biológicamente activo.

Los volúmenes de fase de la fase orgánica dispersa y la fase acuosa continua pueden variar dentro de un amplio intervalo; típicamente, la fase orgánica se presenta al 5 a 70% en peso; de manera adecuada de 15 a 70% en peso; y más adecuadamente de 15 a 50% en peso, basado en la formulación completa.

El líquido contiene de manera adecuada un dispersante. La elección exacta del o de los dispersantes dependerá de la elección del sólido y del líquido, pero dispersantes particularmente adecuados son aquellos que actúan por impedimento estérico y son activos solo en la interfase sólido/líquido orgánico y no actúan como agentes emulsionantes. Dispersantes de este tipo se componen de manera adecuada de (i) una cadena polimérica que tiene una fuerte afinidad por el líquido y (ii) un grupo que se adsorberá fuertemente al sólido.

Ejemplos de dispersantes que pueden utilizarse en microcápsulas que contienen un compuesto biológicamente activo sólido suspendido en un líquido [y que son generalmente poliméricos] se dan en el documento WO 95/13698, e incluyen productos disponibles bajo los nombre comerciales Hypermer®, Atlox®, Agrimer® y Solsperse®.

En general, el intervalo de concentraciones de dispersante utilizado es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, basado en la fase orgánica, pero también se pueden utilizar concentraciones más altas.

Para la encapsulación con éxito de suspensiones de compuestos sólidos biológicamente activos y solubles en agua de acuerdo con la presente invención, la elección de la combinación líquido/dispersante dentro de las microcápsulas es particularmente crítica. Sistemas adecuados incluyen Solvesso® 200 y Solsperse® 17000; aceite de colza y Solsperse® 17000; una mezcla de Norpar® 15/Prifer® 6813 con Z190-165™; y Cropspray® 7N u 11N con uno o más dispersantes seleccionados de Atlox® 4912, Atlox® LP1, Agrimer® AL22 y Agrimer® AL30. Combinaciones de este tipo son particularmente adecuadas cuando el compuesto biológicamente activo es tiامتوتام.

En general, el tensioactivo o los tensioactivos en la fase acuosa de la suspensión de microcápsulas se seleccionan de tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos con un intervalo de HLB de aproximadamente 10 a aproximadamente 16, que es lo suficientemente alto como para formar una emulsión estable de aceite en agua; tensioactivos no iónicos son particularmente adecuados. Si se utiliza más de un tensioactivo, los tensioactivos individuales pueden tener valores de HLB inferiores a 10 o superiores a 16. Sin embargo, cuando se combinan, el valor total de HLB de los tensioactivos puede estar en el intervalo de 10-16. Tensioactivos adecuados incluyen polietilenglicol éteres de alcoholes lineales, nonilfenoles etoxilados, etoxilatos de tristirilfenol, copolímeros de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno y poli(alcoholes vinílicos). Los poli(alcoholes vinílicos) son particularmente adecuados.

En general, el intervalo de concentraciones de tensioactivo en el procedimiento es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, basado en la fase acuosa, pero también se pueden utilizar concentraciones de tensioactivo más altas.

Adicionalmente, un coloide protector también puede estar presente en la fase acuosa. Esto debe ser absorbido fuertemente sobre la superficie de las gotitas de aceite. Coloides protectores adecuados incluyen polialquilatos, metilcelulosa, poli(alcoholes vinílicos), mezclas de poli(alcoholes vinílicos) y goma arábiga, y poli(acrilamidas). Los poli(alcoholes vinílicos) son particularmente adecuados.

Debería haber suficiente coloide presente para proporcionar una cobertura completa de las superficies de todas las gotitas del líquido orgánico. La cantidad de coloide protector empleado dependerá de diversos factores, tales como el peso molecular y la compatibilidad. El coloide protector se puede añadir a la fase acuosa antes de la adición de la fase orgánica, o se puede añadir al sistema global después de la adición de la fase orgánica o la dispersión de la misma. El coloide protector está generalmente presente en la fase acuosa en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de la fase acuosa.

Cuando se utilizan emulsionantes y estabilizantes coloides separados en la fase acuosa, el emulsionante no debería desplazar el coloide protector de la superficie de las gotitas del líquido orgánico.

En la situación en la que las microcápsulas se preparan mediante una reacción interfacial de policondensación, la fase orgánica y/o la fase acuosa contiene uno o más materiales que pueden reaccionar para formar la matriz polimérica no continua. En una realización preferida, la fase orgánica contiene al menos un diisocianato y/o poliisocianato, mientras que la fase acuosa contiene al menos una diamina y/o poliamina.

Se puede emplear cualquier diisocianato o poliisocianato, o mezclas de los mismos, siempre que sea soluble en el líquido elegido para la fase orgánica. Cuando se utilizan líquidos aromáticos, son adecuados los isocianatos aromáticos como isómeros del diisocianato de tolueno, isómeros y derivados del diisocianato de fenileno, isómeros y derivados del diisocianato de bifenileno y/o isocianatos de polimetileno-poliisocianato (PMPP). Cuando se utilizan líquidos alifáticos, son adecuados los isocianatos alifáticos, por ejemplo, isocianatos acíclicos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato (HMDI), isocianatos alifáticos cíclicos, tales como diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-metileno-bis(isocianato de ciclohexilo) y/o trímeros de HMDI o IPDI, y similares. También se pueden utilizar poliisocianatos poliméricos, biurets, poliisocianatos bloqueados y mezclas de poliisocianatos con modificadores del punto de fusión. MDI es un poliisocianato particularmente preferido. Si se desean otras propiedades del isocianato, tal como una flexibilidad incrementada, entonces se pueden emplear derivados pegilados, en donde parte del isocianato se hace reaccionar con un poliol adecuado. Técnicas y químicas de este tipo son bien conocidas en la técnica.

La concentración del o de los isocianatos, y la o las relaciones en los casos en los que se utilice más de un isocianato, se elige o eligen con el fin de obtener el perfil de tasas de liberación deseado para la aplicación final particular. La concentración del o de los isocianatos también debe ser lo suficientemente alta como para formar una matriz no continua dispersa a lo largo de las microcápsulas. En general, el o los isocianatos comprenderán de aproximadamente 5 a aproximadamente 75%, más adecuadamente de aproximadamente 7 a aproximadamente 30%, incluso más adecuadamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25% y lo más adecuadamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso de la microcápsula.

La diamina o poliamina, o mezclas de las mismas, pueden ser cualquiera del compuesto o de los compuestos que sea o sean solubles en la fase acuosa. Diaminas o poliaminas primarias o secundarias, alifáticas o alicíclicas, son muy adecuadas, tales como etileno-1,2-diamina, dietilentriamina, trietilentetramina, bis-(3-aminopropil)-amina, bis-(2-metilaminoetil)-metilamina, 1,4-diaminociclohexano, 3-amino-1-metilaminopropano, N-metil-bis-(3-aminopropil)amina, 1,4-diamino-n-butano, 1,6-diamino-n-hexano y tetraetilenpentamina. También son adecuadas las polietileniminas.

La relación molar de restos de amina a restos de isocianato puede variar de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1,5:1. De manera adecuada, (i) se emplean concentraciones aproximadamente equimolares de restos de amina e isocianato, oscilando la relación molar de restos de amina a isocianato en el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,3:1, en cuyo caso la reacción de formación de la pared se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C; o (ii) está presente un exceso significativo de isocianato, oscilando la relación de restos de amina a isocianato entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 0,35:1, en cuyo caso la reacción de formación de la pared se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 50°C. En el caso (i), la reacción entre concentraciones aproximadamente equimolares de restos de amina e isocianato da como resultado la formación de una matriz no continua de poliurea que se distribuye a lo largo de las microcápsulas. En el caso (ii), se produce una reacción inicial entre algunos de los restos de isocianato y los restos de amina para fijar una cubierta alrededor del exterior de las gotitas de emulsión, seguido de hidrólisis y

reacción adicional del exceso de restos de isocianato para formar una matriz no continua, la cual se distribuye a lo largo de las microcápsulas resultantes.

Se pueden utilizar otras químicas de pared, por ejemplo poliuretanos y poliamidas, mediante la selección apropiada de componentes formadores de la pared. Glicoles adecuados para la adición a través de la fase acuosa incluyen los mostrados anteriormente y que son solubles en agua. Estos también pueden incluir glicoles polihidroxílicos simples, por ejemplo, dioles adecuados son etilenglicol, 1,2-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, y también 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol. Ejemplos de polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo en la molécula, que se pueden utilizar adicionalmente, si se desea, incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, di-trimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilol-benceno e isocianurato de trishidroxietilo. Se puede emplear una funcionalidad más alta mediante el uso de los diversos azúcares, tales como fructosa, dextrosa, glucosa y derivados de los mismos. Se observa que los glicoles con características de solubilidad en aceite adecuadas pueden introducirse en la fase oleosa como parte de la dispersión del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua, por lo que pueden contribuir no solo a la formación de la pared de la cápsula, sino también (como se indicó anteriormente) a la formación de la matriz (no continua). También se contemplan mezclas de compuestos que contienen hidroxilo reactivos solubles en agua y solubles en aceite. Las poliamidas se pueden producir de manera similar mediante la selección de un material de alimentación ácido apropiado (tal como cloruro de sebacoilo). Las mezclas, en cualquier relación, de poliureas, poliuretanos y poliamidas también son parte de la presente invención.

Por lo tanto, de manera adecuada, la cubierta polimérica es un polímero que es una poliurea, una poliamida o un poliuretano o es una mezcla de dos o más de estos polímeros; más adecuadamente la cubierta polimérica es una poliurea.

De manera similar, se puede contemplar que las aminas solubles en aceite sean añadidas a la fase de aceite antes de la preparación de la dispersión acuosa y, posteriormente, se puede añadir un reactivo de isocianato dispersable en agua adecuado para completar la reacción interfacial.

Mediante la selección del tamaño de la microcápsula, la química y la concentración de los isocianatos, la identidad de la amina y la relación de diferentes monómeros de isocianato y/o aminas, cuando está presente más de un monómero de isocianato y/o una amina, la tasa de liberación del compuesto sólido biológicamente activo y soluble en agua puede variarse a partir de un valor de la semivida [T50; el tiempo necesario para que el 50% del ingrediente activo se pierda de la cápsula (es decir, se libera)] de unas pocas horas hasta varios meses o años. Es sorprendente que se pueda alcanzar un intervalo tan amplio de tasas de liberación para un compuesto biológicamente activo y soluble en agua, y es particularmente inesperado que se obtengan tasas de liberación extremadamente bajas en un sumidero acuoso.

Además, mezclas de microcápsulas con diferentes tasas de liberación pueden combinarse en una única formulación, para proporcionar un perfil de liberación personalizado.

Las composiciones de cápsulas, tal como se producen, serán dispersiones en agua. Estas microcápsulas se pueden formular posteriormente, para estabilizarlas para el almacenamiento a largo plazo, con agentes anti-sedimentación, que incluyen polisacáridos solubles en agua, tales como goma xantana, polisacáridos insolubles en agua, tales como celulosa microcristalina y arcillas estructuradas, tales como bentonitas. La celulosa microcristalina es un agente anti-sedimentación particularmente adecuado.

Además, es posible añadir compuestos biológicamente activos adicionales a la fase acuosa, ya sea en forma de sólidos, emulsiones (ya sea como una emulsión de un compuesto que es líquido a temperatura ambiente o como una emulsión de una solución de un compuesto biológicamente activo en un adecuado disolvente esencialmente inmiscible en agua) o como una solución en agua o mezclas de los anteriores. El compuesto biológicamente activo añadido directamente a la fase acuosa externa puede ser el mismo compuesto que dentro de la microcápsula.

De manera adecuada, el producto agroquímico en la fase acuosa tiene una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C; de manera más adecuada, el producto agroquímico en la fase acuosa es un insecticida neonictinoide; incluso de manera más adecuada, es acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid o tiametoxam; y lo más adecuado es tiametoxam.

En los casos en los que un compuesto adicional biológicamente activo está presente en la fase acuosa, la concentración de este compuesto puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio. En general, la concentración de este compuesto estará entre 0 y 50% en peso, basado en la fase acuosa total.

Además, es posible secar composiciones a base de agua de este tipo. Esto se puede lograr mediante la concentración de la composición a base de agua (p. ej., sedimentación, centrifugación) seguida de una técnica de secado adecuada, tal como el secado con tambor. También se puede lograr mediante técnicas tales como el secado por pulverización [incluidas las técnicas de aglomeración en lecho fluido y procesos de granulación similares] o, si los compuestos son sensibles al calor, la liofilización o la liofilización atmosférica. Se prefieren las técnicas de secado por pulverización, ya que son rápidas y pueden aplicarse convenientemente a dispersiones tales como las microcápsulas de esta invención. La producción de producto seco de una dispersión a base de agua requiere habitualmente la adición de otros componentes inertes para proteger la integridad de las cápsulas durante la fase de secado, o durante el almacenamiento y también para permitir una fácil re-dispersión completa del producto seco de nuevo en agua para la aplicación. Componentes inertes de este tipo incluyen, pero no se limitan a agentes formadores de película esencialmente solubles en agua tales como poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas y ácidos poliacrílicos. Otros ingredientes pueden incluir tensioactivos, dispersantes, azúcares, lignosulfonatos, desintegrantes, tales como polivinilpirrolidonas reticuladas y maltodextrinas.

Además, los productos secos pueden contener otros agentes biológicamente activos que no están encapsulados tal como se describe anteriormente para los agentes biológicamente activos solubles en agua.

También es posible utilizar un producto seco directamente sin diluir en agua. Dicho uso puede ser como un producto granular en el cultivo de arroz, para uso en césped cultivado y también como un material de alimentación para mezclar en mezclas de fertilizantes para su posterior aplicación en el suelo, césped u otros objetivos tales como el arroz.

De manera adecuada, el producto seco es granular.

De manera adecuada, el producto seco es dispersable en agua.

El amplio intervalo de tasas de liberación alcanzables con la tecnología de la presente invención permite la explotación en varias aplicaciones, incluidas las salidas tradicionales de protección de cultivos como producto foliar o aplicado en el suelo, para uso en césped cultivado, como tratamiento de semillas y numerosas otras aplicaciones, tales como protección contra las termitas y como un aerosol residual de larga duración para el control general de plagas.

En aún un aspecto adicional de la invención, se proporciona el uso de una composición tal como se describe en esta memoria para la protección de materiales industriales [a los que se alude como "protección de materiales"]. De manera adecuada, el material industrial a proteger se selecciona del grupo que consiste en: madera; plástico; material compuesto de madera y plástico; pintura; papel; y tableros. La protección puede ser en forma de un producto que disuade, repele o mata un ataque de un objetivo, tal como en el área de protección contra termitas, o protección de la casa contra especies de insectos invasores, puede ponerse una barrera entre el artículo a proteger. (por ejemplo, un edificio) y el entorno externo en el que normalmente residen las especies de plagas.

La expresión "Material Industrial" incluye aquellos materiales utilizados en la construcción y similares. Por ejemplo, Material Industrial puede ser madera estructural, puertas, armarios, unidades de almacenamiento, alfombras, particularmente alfombras de fibra natural tales como lana y arpillera, plásticos, madera (incluida la madera de ingeniería) y material compuesto de madera y plástico.

En una realización particular, el Material Industrial es un recubrimiento. "Recubrimiento" incluye composiciones aplicadas a un sustrato, por ejemplo, pinturas, tintes, barnices, lacas, imprimaciones, recubrimientos de semi-brillo, recubrimientos de brillo, recubrimientos planos, capas de acabado, recubrimientos de bloqueo de manchas, selladores penetrantes para sustratos porosos, hormigón, mármol, recubrimientos elastoméricos, masillas, selladores de calafateo, selladores, recubrimientos de tableros y paneles, recubrimientos para el transporte, recubrimientos de muebles, recubrimientos de bobinas, recubrimientos de puentes y tanques, pinturas para marcar superficies, recubrimientos y tratamientos de cuero, recubrimientos para el cuidado de pisos, recubrimientos de papel, recubrimientos para el cuidado personal [tales como para el pelo, la piel o las uñas], recubrimientos de tela

tejida y no tejida, pastas de impresión de pigmentos, recubrimientos adhesivos [tales como, por ejemplo, adhesivos sensibles a la presión y adhesivos de laminación en húmedo o en seco] y yeso.

De manera adecuada, "recubrimiento" significa pintura, barniz, tinte, laca o yeso; más adecuadamente, "recubrimiento" es una laca o, alternativamente, "recubrimiento" puede significar pintura. La pintura puede comprender, por ejemplo, un formador de película y un soporte (soporte que puede ser agua y/o un disolvente orgánico) y, opcionalmente, un pigmento.

Además de esto, "Material Industrial" incluye adhesivos, selladores, materiales de unión, juntas y material de aislamiento.

"Madera" se ha de entender que incluye madera y productos de madera, por ejemplo: productos derivados de la madera, maderos, madera contrachapada, tableros aglomerados, tablero de virutas de madera, tabloncillos laminados, tableros de madera conglomerada orientada, tableros duros, tableros de partículas, madera tropical, madera estructural, tabloncillos de madera, traviesas de ferrocarril, componentes de puentes, muelles, vehículos hechos de cajas de madera, cajas, palés, contenedores, postes de telégrafo, cercas de madera, revestimientos de madera, ventanas y puertas hechas de madera, madera contrachapada, tableros aglomerados, ebanistería, o productos de madera que se utilizan, en general, para la construcción de casas o cubiertas, en la carpintería de construcción o productos de madera que se utilizan generalmente en la construcción de casas, incluida la madera de ingeniería, construcción y carpintería.

El "Material Industrial" también incluye paneles para tabiques tales como paneles basados en yeso.

En aún un aspecto adicional de la invención, se proporcionan "Materiales Industriales" que comprenden una composición tal como se describe en esta memoria. En una realización particular, dichos Materiales Industriales se seleccionan del grupo que consiste en: madera; material compuesto de madera y plástico; pintura; papel; y tableros. En una realización particular, dichos Materiales Industriales comprenden madera.

Ejemplos de las formas en que puede tratarse un Material Industrial con un producto de acuerdo con la invención son: incluir dicho producto en el propio Material Industrial, absorber, impregnar, tratar (en sistemas de presión cerrada o de vacío) dicho material con dicho fungicida, sumergir o empapar el material de construcción, o recubrir el material de construcción, por ejemplo, mediante un revestimiento de cortina, rodillo, brocha, pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión o aplicación por vertido.

El uso de microcápsulas de liberación lenta permite un período prolongado de control biológico en comparación con las formulaciones no encapsuladas, y para productos aplicados en el suelo, la extensión de la lixiviación también puede reducirse mediante el uso de microcápsulas de este tipo; esto último es particularmente relevante para los compuestos activos descritos en esta invención, por lo que su solubilidad en agua sustancial los hace propensos a la lixiviación cuando se aplican en una forma no encapsulada. En la realización particular en la que las microcápsulas se suspenden en un medio acuoso que comprende una suspensión de compuesto biológicamente activo no encapsulado, se puede lograr tanto la actividad de inactivación rápida como un período prolongado de control biológico, particularmente para insecticidas. Otras utilidades incluyen la incorporación de dichos productos en materiales en los que se desea una liberación lenta de un material soluble en agua, tal como para el tratamiento de cuerpos acuosos y la adición a sistemas de riego con pivote central en donde grandes volúmenes de agua filtran rápidamente los materiales activos.

Las suspensiones de microcápsulas así producidas se pueden utilizar en la forma normal de productos de este tipo, es decir, empaquetando la suspensión y finalmente transfiriendo la suspensión a un tanque de pulverización u otro equipo de pulverización, en el que se mezcla con agua para formar una suspensión pulverizable. Se puede utilizar una gama de técnicas de aplicación para la aplicación al suelo de microcápsulas de este tipo, incluyendo aplicaciones de pre-plantación y post-plantación, ya sea como un aerosol diluido o como una solución más concentrada, incluida la aplicación directa en el hoyo de plantación. La aplicación también se puede hacer en bandejas de plántulas, etc., antes del trasplante. Para la protección contra las termitas, las microcápsulas de esta invención se pueden aplicar como un drenaje del suelo debajo de los cimientos, como una barrera perimetral de "trincheras y tratamiento" alrededor del exterior de los cimientos, o se pueden aplicar directamente sobre el hormigón. Alternativamente, la suspensión de microcápsulas se puede convertir en un producto de microcápsulas secas mediante secado por pulverización u otras técnicas conocidas y el material resultante se envasa en forma seca.

Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración y no como limitación de la invención, en la que muchas muestras de cápsulas se caracterizan por su VMD [Diámetro Mediano en Volumen].

Ejemplos 1a - 1 w

- Los siguientes ejemplos demuestran que una suspensión de partículas de tiametoxam puede encapsularse con éxito dentro de microcápsulas de poliurea, formándose la matriz no continua dentro de las cápsulas a temperatura ambiente a partir de la reacción entre concentraciones esencialmente equimolares de restos de isocianato y amina. Formulaciones de este tipo no son triviales para prepararse con éxito debido a la alta solubilidad en agua de tiametoxam (4,1 g/l a 20°C), lo que significa que hay una tendencia a que las partículas de tiametoxam migren a la fase acuosa durante el proceso de emulsificación, y/o durante la formación de la matriz no continua.
- 5 Tiametoxam se encapsuló utilizando el siguiente procedimiento de acuerdo con las recetas que se dan en la Tabla 1. Se preparó una fase orgánica mediante la adición de uno o más isocianatos a una suspensión finamente molida de tiametoxam en un disolvente sustancialmente inmiscible en agua. Esto se emulsionó en una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) para obtener el tamaño de partícula deseado. Después, se añadió una solución de una amina polifuncional, y se dejó que prosiguiera la reacción de formación de la pared a temperatura ambiente, manteniendo una agitación suave de principio a fin. Finalmente, se realizó la post-formulación (ajuste a pH neutro y adición de agentes antiadhesivos) según se requirió.
- 10
- 15

El aceite de colza (de Brassica rapa) se obtuvo de Fluka.

Solvesso[®] 200 es un disolvente de hidrocarburo aromático suministrado por Exxon.

Cropspray[®] 7N es un aceite mineral suministrado por Sun Oil Company.

- 20 Norpar[®] 15 y Prifer[®] 6813 son disolventes parafínicos suministrados por Exxon.

Solsperse[®] 17000 es un dispersante polimérico suministrado por Lubrizol.

Z190-165TM es un dispersante polimérico suministrado por Uniqema.

Agrimer[®] AL22 es un copolímero de vinilpirrolidona alquilada suministrado por ISP.

- 25 Desmodur[®] Z4470 es el trímero de diisocianato de isoforona suministrado por Bayer en forma de una solución al 70% en nafta 100.

Desmodur[®] W es 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo) suministrado por Bayer.

TDI es una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno suministrado por Sigma Aldrich.

Suprasec[®] 5025 (isocianato de polimetileno polifenileno) es suministrado por Huntsman.

Gohsenol[®] GL03, GL05 y GM14-L son poli(alcoholes vinílicos) suministrados por Nippon Gohsei.

- 30 Poliethienimina (Mn~600 [Mn es el peso molecular medio numérico], P.M. ~800 Dalton) es suministrado por Aldrich.

Avicel[®] CL611 es una celulosa microcristalina suministrada por FMC.

Kelzan[®] es una goma xantana suministrada por CP Kelco.

Después de la preparación de la muestra, cada una de las muestras se caracterizó midiendo su VMD.

Tabla 1

Componente (g/l)	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
Tiametoxam	75	75	75	75	75	75	180	183,4
Solsperse 17000	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	18	16,7
Aceite de colza	86,3	86,3	86,3	86,3	78,2	78,2	205,7	175

ES 2 720 279 T3

Desmodur Z4470 SN	56,1	56,1	56,1	56,1	64,3	64,3	121,6	125
Gohsenol GL03	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	78,1	75
Dietilentriamina	5,6	5,6	5,6	5,6	6,4	6,4	13,1	12,5
Avicel CL611	10	10	10	10	10	10	10	10
Agua	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro
VMD/(μm)	7,9	9,1	13,1	16,4	8,5	10,3	13,78	16,38

Tabla 1 cont.

Componente (g/l)	1i	1j	1k	1l	1m
Tiametoxam	104	75	75	75	75
Solsperse 17000	5,4	6,3	6,3	6,3	6,3
Aceite de colza	69	-	-	-	-
Solvesso 200	-	91,3	91,3	91,3	93,5
Desmodur Z4470 SN	69	-	-	-	-
Suprasec 5025	-	30,9	31,0	31,0	19,5
Gohsenol GL03	48,5	-	-	-	-
Gohsenol GL05	-	21,9	15,6	15,6	14,7
Dietilentriamina	7,0	-	-	-	-
1,6-diamino-n-hexano	-	14,5	-	-	-
Etilen-1,2-diamina	-	-	7,6	-	-
Tetraetilenpentamina	-	-	-	9,4	6
Avicel CL611	8,5	10	10	15	8
Kelzan	-	-	-	-	2
Agua	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro
VMD/(μm)	11	6,6	13,2	10,8	14,1

Tabla 1 cont.

Componente (g/l)	1n	1o	1p	1q	1r	1s	1t	1u	1v	1w
Tiametoxam	75	75	75	75	75	120	120	120	120	75
Z190-165	18,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agrimer AL22	-	7,5	7,5	7,5	7,5	12	12	12	12	7,5
Prifer 6813	27,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Norpar 15	27,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cropspray 7N	-	67,5	67,5	67,5	67,5	108	108	108	108	67,5
Desmodur Z4470 SN	38,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Desmodur W	-	26,5	12,2	-	-	60	-	102	42,3	16,7
TDI	-	-	-	26,5	26,5	-	26,7	-	-	-
Gohsenol GL03	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gohsenol GL05	-	20	20	20	20	37,5	32,1	28,9	32,1	20,1
Gohsenol GM14-L	-	6,7	6,7	6,7	6,7	12,5	10,7	9,7	10,7	13,4
Dietilentriamina	2,7	3,8	3,3	11,5	-	-	-	-	-	4,8
Tetraetilenpentamina	-	4,2	-	-	11,7	-	11,8	30,6	12,6	-
Polietilenimina	-	-	-	-	-	60,8	-	-	-	-
Avicel CL611	10	10	10	10	10	-	5	5	5	10
Agua	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro
VMD/(μm)	18,8	15	12	8,2	16,3	9,8	11,9	9,0	13,3	102

Ejemplos 2a - 2d

Los siguientes ejemplos demuestran que una suspensión de partículas de tiametoxam puede encapsularse con éxito dentro de microcápsulas de poliurea, formándose la matriz no continua dentro de las cápsulas mediante una combinación de hidrólisis de isocianato y autocondensación, y la reacción entre los restos de isocianato y amina se añadió a través de la fase acuosa. En estos ejemplos, la relación molar de los restos de amina: isocianato añadidos externamente es significativamente inferior a 1:1. Formulaciones de este tipo son particularmente difíciles de preparar con éxito debido a las elevadas temperaturas utilizadas durante la formación de la matriz no continua; es importante que se fije una cubierta alrededor del exterior de las gotitas de emulsión a través de la reacción inicial entre los restos de amina y algunos de los restos de isocianato para evitar la migración excesiva de partículas de tiametoxam a la fase acuosa.

Tiametoxam se encapsuló utilizando el siguiente procedimiento de acuerdo con las recetas que se dan en la Tabla 2. Se preparó una fase orgánica mediante la adición de uno o más isocianatos a una suspensión finamente molida de tiametoxam en un disolvente sustancialmente inmiscible en agua. Esto se emulsionó en una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) para obtener el tamaño de partícula deseado. Después, se añadió una solución de una amina polifuncional, la temperatura de la emulsión se elevó a 40°C y esta temperatura se mantuvo durante 3 horas para permitir que prosiguiera la reacción de formación de la pared, manteniendo agitación suave de principio a fin. Finalmente, se llevó a cabo la post-formulación (ajuste a pH neutro y adición de agentes antiadhesivos) según se requirió.

Cada una de las muestras se caracterizó entonces midiendo su VMD.

Tabla 2

Componente (g/l)	2a	2b	2c	2d
Tiametoxam	75	75	75	75
Solsperse 17000	6,3	6,3	6,3	6,3
Solvesso 200	83,7	83,7	73,9	73,9

TDI	14,6	14,6	19,5	19,5
Suprasec 5025	14,6	14,6	19,5	19,5
Gohsenol GL05	14,7	14,7	14,7	14,7
1,6-diamino-n-hexano	3,1	3,1	4,2	4,2
Avicel CL611	8	8	8	8
Kelzan	2	2	2	2
Agua	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro	Hasta 1 litro
VMD/(μm)	10,5	16,2	13,0	22,8

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo demuestra la combinación de una suspensión encapsulada de tiametoxam con una suspensión de tiametoxam no encapsulado en la fase acuosa.

- 5 Se prepararon microcápsulas que contienen una suspensión de tiametoxam de acuerdo con el método detallado en el ejemplo 1, de acuerdo con la composición de la Tabla 3. La formulación de la cápsula se caracterizó entonces midiendo su VMD. Las microcápsulas se mezclaron entonces en diversas relaciones con CruiserTM 350FS (un concentrado en suspensión que contiene 350 g/l de tiametoxam) para dar productos finales con relaciones de tiametoxam encapsulado a no encapsulado de 1:1, 1:2 y 2:1 en peso (ejemplos 3a, 3b y 3c, respectivamente) .

Tabla 3

Componente (g/l)	
Tiametoxam	75
Solsperse 17000	7,5
Aceite de colza	78,2
Desmodur Z4470 SN	64,3
Gohsenol GL03	33,1
Dietilentriammina	6,3
Avicel CL611	10
Agua	Hasta 1 litro
VMD/(μm)	26,4

Ejemplo 4

El siguiente ejemplo demuestra que microcápsulas que comprenden una suspensión de partículas de tiametoxam pueden secarse por pulverización para dar un producto granular seco.

- 15 Microcápsulas que comprenden una suspensión de partículas de tiametoxam se prepararon de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, utilizando agua más los ingredientes que se dan en la receta de la Tabla 4 que figura a continuación [posteriormente, el agua se separó para dar una formulación que tiene la receta de la Tabla 4]. Luego, esta suspensión de microcápsulas se mezcló con una solución acuosa de ácido poliacrílico (P.M. 2000), dextrina y PolyfonTM T (lignosulfonato de sodio suministrado por MeadWestvaco) para dar una suspensión de pulverización. La suspensión se secó por pulverización en un secador por pulverización PepitTM WG4 para dar un producto granular seco con la siguiente composición:

Tabla 4

Componente (% p/p)	
<i>Componentes presentes en formulación CS</i>	
Tiametoxam	30
Solsperse 17000	1,98
Aceite de colza	20,55
Desmodur Z4470 SN	16,94
Gohsenol GL05	8,91
Dietilentriamina	1,69
Avicel CL611	2,63
<i>Componentes añadidos en la suspensión de pulverización</i>	
Ácido poliacrílico (P. M. 2000)	7,72
Polyfon T	6,67
Dextrina	13,13

Ejemplo 5

El siguiente ejemplo [utilizando los productos de los Ejemplos 1a a 1f] demuestra que la encapsulación de una suspensión de partículas de tiametoxam permite el control sobre la tasa de liberación del plaguicida en el agua, con valores de T50 a lo largo del intervalo de unas pocas horas a varios años.

Las mediciones de la tasa de liberación en agua se llevaron a cabo de acuerdo con la siguiente metodología. Una suspensión de cápsula se diluyó en agua desionizada para dar una concentración de típicamente 0,01% p/p de tiametoxam (es decir, muy por debajo de su límite de solubilidad). Esta dispersión se enrolla de forma continua durante un máximo de 4 semanas a 20°C. Se tomaron partes alícuotas en diversos momentos, se filtraron a través de un filtro de 0,45 µm para retirar las cápsulas intactas y luego se analizaron para determinar el tiametoxam. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.

Ejemplo 6

El siguiente ejemplo [utilizando los productos de los Ejemplos 3a a 3c] ilustra que la variación de la relación de tiametoxam encapsulado a no encapsulado permite que el perfil de la tasa de liberación se afine para proporcionar una cantidad deseada de tiametoxam disponible libremente, seguido de una liberación más lenta del compuesto activo restante.

La metodología de la tasa de liberación es como se describe en el Ejemplo 5; los resultados se dan en la Figura 2.

Ejemplo 7

El siguiente ejemplo [utilizando los productos de los Ejemplos 1s-1v] demuestra que la encapsulación de una suspensión de partículas de tiametoxam permite un control extendido sobre la tasa de liberación del plaguicida en el suelo cuando se aplica como un tratamiento de semillas (en comparación con el tiametoxam no encapsulado tal como CruiserTM 5FS (un concentrado de suspensión que contiene 500 g/l de tiametoxam).

Las suspensiones de microcápsulas se mezclaron con un polímero de recubrimiento SpectrumTM 300C y se aplicaron a semillas de maíz en un dispositivo de tratamiento de semillas para dar una carga de 1,25 mg de tiametoxam y 0,625 mg de Spectrum 300C por semilla.

Diez semillas tratadas se colocaron en aproximadamente 80 g de tierra en un embudo Buchner (tamaño de poro 2,11 cm de diámetro) y se cubrieron con 35 g de tierra adicional y un papel de filtro. Cantidades fijas de agua (70 ml, 40 ml, 40 ml, 40 ml, 60 ml, 100 ml) se pulverizaron sobre el papel de filtro, y el eluyente se recogió, se pesó y se analizó en cuanto al contenido de tiametoxam. Los resultados se dan en la Figura 3.

5 **Ejemplo 8**

El siguiente ejemplo demuestra que la encapsulación de tiametoxam puede resultar en un control biológico sistémico extendido cuando se aplica como un insecticida del suelo (en comparación con tiametoxam no encapsulado).

Cada una de las suspensiones de microcápsulas [del Ejemplo 1a] y Actara® WG [tiametoxam no encapsulado al 25%, en peso] se aplicaron individualmente a las plantas de pepino (variedad Sakarta) a una tasa de 5 mg de tiametoxam por planta. La aplicación se llevó a cabo directamente en el hoyo de plantación inmediatamente antes de plantar una plántula (las microcápsulas se diluyeron en 3 ml de agua y Actara® WG se aplicó en seco). La parcela se regó antes de la aplicación y el trasplante para alcanzar la capacidad de campo y después se regó con agua [6 mm/m²] cada segundo día después del trasplante. Cada 2-3 días, se recolectaron las dos hojas más jóvenes totalmente desarrolladas, y se perforó un disco de hojas de cada una de las hojas (tomando 4 plantas por tiempo de muestreo, utilizando diferentes plantas para cada uno de los muestreos). Los discos de las hojas se expusieron a aproximadamente 25 moscas blancas adultas (*Bemisia tabaci*) y se cultivaron en una placa de Petri con 2% de gel de agar. La mortalidad fue evaluada después de 72 horas. Las hojas completamente desarrolladas continuaron recogiendo hasta que se llegó al día en el que la mortalidad medida cayó por debajo del 60%. Como se muestra en la siguiente tabla, se encontró que se observó un aumento del 35% en la persistencia de la bioeficacia de tiametoxam en la suspensión de microcápsulas 1a en comparación con el patrón no encapsulado.

Persistencia de la bioeficacia frente a *Bemisia tabaci*

Formulación	Persistencia de la bioeficacia ≥ 60%
Actara™ WG	17 días
Ejemplo 1a	23 días

Ejemplo 9

El siguiente ejemplo demuestra que la encapsulación de tiametoxam puede resultar en una lixiviación reducida cuando se aplica como insecticida al suelo (en comparación con tiametoxam no encapsulado).

Suspensiones de microcápsulas [productos de los Ejemplos 1d, 1k y 1l] y Actara® [25% tiametoxam no encapsulado, en peso] se aplicaron cada una individualmente a plantas de pepino (variedad Sakarta) a una tasa de tiametoxam de 5 mg por planta. La aplicación se llevó a cabo directamente en el hoyo de plantación inmediatamente antes de plantar la plántula (las microcápsulas se diluyeron en 3 ml de agua y se aplicó Actara® WG en seco). La parcela se regó antes de la aplicación y el trasplante para alcanzar la capacidad del campo y después se regó con agua [6 mm/m²] cada segundo día después del trasplante. Después de diversos intervalos de tiempo, se tomaron núcleos del suelo a profundidades de 0-18 cm y 18-36 cm directamente debajo de las plantas (cuatro núcleos por tiempo de muestreo). Se colocaron 100 g de tierra en un vaso de precipitados (2 réplicas) y se completó hasta un volumen total de 140 ml con agua. Las suspensiones se agitaron, luego se dejaron durante 30 minutos para permitir que la tierra sedimentara. Luego, se tomaron 2,5 ml del sobrenadante de cada submuestra y se recombinaron (4 réplicas); plántulas de haba ancha infestadas con *Aphis craccivora* se cultivaron en el sobrenadante y la mortalidad se evaluó después de 72 horas.

Se observó una reducción de hasta 3 veces en la lixiviación para las formulaciones encapsuladas de tiametoxam (en comparación con el patrón no encapsulado; véanse los datos que figuran a continuación, en que DAA = días después de la aplicación).

40 % de mortalidad de *Aphis craccivora* (agua del suelo de 18-36 cm de profundidad)

Ensayo B2	% de mortalidad (16 DAA)
Actara™ WG	45
Ejemplo 1d	21

Ensayo D2	% de mortalidad (17 DAA)
Actara® WG	59
Ejemplo 1k	19
Ejemplo 1l	21

Ejemplo 10

Este ejemplo demuestra que la encapsulación de tiametoxam [utilizando productos de los Ejemplos 1c y 1d] puede resultar en un control biológico extendido cuando se utiliza como un termiticida (en comparación con tiametoxam no encapsulado; Actara® WG [25% de tiametoxam no encapsulado, en peso]).

Se realizó un estudio tradicional de losas de hormigón de acuerdo con la siguiente metodología en un sitio de prueba con una infestación grave de *Coptotermes curvignathus*. El terreno se despejó y se instalaron marcos de madera alrededor de las áreas individuales a tratar (5 réplicas por tratamiento). El terreno estaba empapado con los tratamientos termiticidas (tiametoxam, ya sea al 0,1% o 0,2%) a un volumen de aplicación de 4,5 litros/m² y el suelo tratado se cubrió con una barrera de vapor (con un tubo cortado en la barrera para exponer una porción del suelo tratado). Luego se aplicó hormigón por encima de la barrera de vapor. Se insertó un bloque de madera en el tubo y el tubo se selló con una tapa. Las evaluaciones del daño por las termitas en el bloque de madera se realizaron a intervalos mensuales, reemplazando los bloques dañados por nuevos bloques en cada punto de evaluación.

En este ensayo (donde cualquier valor del Índice de Daño a la Madera [WDI] por encima de 1 representa un fracaso del tratamiento), se encontró que el patrón no encapsulado de tiametoxam fracasaba a tasas de tratamiento de 0,1 y 0,2% de tiametoxam después de 10 meses. Sin embargo, las formulaciones encapsuladas no mostraron fracasos a la tasa de tiametoxam después de 12 meses.

Daño de termitas según lo evaluado por WDI (puntuaciones sobre 5 réplicas)

	WDI (10 meses, 0,2% de IA)	WDI (10 meses, 0,1% de IA)	WDI (12 meses, 0,2% de IA)	WDI (12 meses, 0,1% de IA)
Actara® WG	1, 2, 1, 1, 1	1, 3, 1, 2, 1	1, 3, 1, 1, 1	1, 3, 1, 5, 1
Ejemplo 1c	1, 1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1
Ejemplo 1d	1, 1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1

Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra que la encapsulación de tiametoxam [producto del Ejemplo 1i] puede resultar en una mayor eficacia biológica cuando se utiliza como un tratamiento de semillas, en particular bajo condiciones de alta presión de plagas (en comparación con tiametoxam no encapsulado; Cruiser® FS).

Formulaciones de tiametoxam se aplicaron individualmente a las semillas de maíz a una tasa de 1,25 mg de tiametoxam por semilla y se probó su eficacia contra el gusano de la raíz del maíz (*Diabrotica spp.*) en varias ubicaciones del campo.

El diseño experimental fue un bloque completo al azar con 4 réplicas. Cada una de las parcelas consistía en cuatro filas de 35 semillas, 5,3 m de longitud, plantadas utilizando una sembradora de cono de 4 filas. La siembra, el cultivo, la gestión de la fertilidad, el riego y la cosecha variaron entre los lugares según las prácticas locales de gestión del maíz. El brote de las plántulas se evaluó contando las plantas emergidas en el centro de dos filas a los 14, 21 y 28 días después de la plantación.

La evaluación del daño del gusano de la raíz del maíz se realizó cuando se estimó que la alimentación del gusano de la raíz del maíz había finalizado, cuando la mayoría de las larvas observadas en las muestras de suelo de la zona de la raíz eran larvas de tercer estadio [es decir, próximas a la maduración y ya no se alimentan de las raíces]. Se desenterraron cinco plantas de cada una de las dos filas externas de cada parcela (un total de 10 plantas/parcela) y se lavaron para eliminar la tierra adherida.

5 Las clasificaciones de daño de la raíz para todas las ubicaciones se realizaron de acuerdo con la Escala de Lesión de Nodo (Oleson, J.D. et al. 2005, J Econ Entomol 98(1): 1-8): 0 = sin daño por alimentación, 1 = un nodo o el equivalente de un nodo completo comido de nuevo a aproximadamente 2 pulgadas (5 cm) del tallo, 2 = dos nodos completos (o equivalente) comidos, 3 = tres o más nodos (o equivalente) comidos. El daño entre nodos completos se anotó como el porcentaje del nodo comido. La calificación para cada parcela/rép. es la media de las 10 plantas cosechadas.

Eficacia contra el gusano de la raíz del maíz según se evalúa mediante la escala de calificación de la raíz lineal (un número menor equivale a menos daño de la raíz)

	Calificación de la raíz (presión normal de la plaga)	Calificación de la raíz (presión alta de la plaga)
Cruiser® FS	0,9	1,6
Ejemplo 1i	0,7	1,0

REIVINDICACIONES

1. Un producto que comprende microcápsulas que a su vez comprenden
 - (a) una cubierta polimérica; y
 - (b) un núcleo que comprende (i) un producto agroquímico sólido dispersado en una matriz polimérica, en donde dicho producto agroquímico tiene una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C y (ii) un líquido inmiscible en agua, caracterizado por que la matriz polimérica se distribuye de forma no continua por todo el líquido inmiscible en agua.
2. Un producto según la reivindicación 1, en que el producto agroquímico es un insecticida neonictinoide.
3. Un producto según la reivindicación 2, en que el producto agroquímico es acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid o tiametoxam.
4. Un producto según la reivindicación 3, en que el producto agroquímico es tiametoxam.
5. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que las microcápsulas se dispersan en una fase acuosa.
6. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el producto es un producto seco.
7. Un producto según la reivindicación 6, en que el producto seco es granular.
8. Un producto según la reivindicación 6 o 7, en que el producto seco es dispersable en agua.
9. Un producto según la reivindicación 5, en que la fase acuosa comprende un producto agroquímico.
10. Un producto según la reivindicación 9, en que el producto agroquímico en la fase acuosa tiene una solubilidad en agua en el intervalo de 0,1 a 100 g/l a 20°C.
11. Un producto según la reivindicación 10, en que el producto agroquímico en la fase acuosa es un insecticida neonictinoide.
12. Un producto según la reivindicación 11, en que el producto agroquímico en la fase acuosa es acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid o tiametoxam.
13. Un producto según la reivindicación 12, en que el producto agroquímico en la fase acuosa es tiametoxam.
14. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la matriz polimérica es una poliurea, una poliamida o un poliuretano o es una mezcla de dos o más de estos polímeros.
15. Un producto según la reivindicación 14, en que la matriz es una poliurea.
16. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la cubierta polimérica es un polímero que es una poliurea, una poliamida o un poliuretano o es una mezcla de dos o más de estos polímeros.
17. Un producto según la reivindicación 16, en que la cubierta polimérica es una poliurea.
18. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el líquido inmiscible en agua tiene una solubilidad en agua de menos de o igual a 5000 ppm en peso a 20°C.
19. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el disolvente inmiscible en agua es o comprende un producto agroquímico.
20. Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para combatir o controlar una plaga agrícola, que comprende aplicar a la plaga o a un lugar de la plaga una cantidad eficaz como plaguicida del producto.

- 5
21. Uso de un producto según la reivindicación 20, en que la plaga es una termita.
 22. Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para controlar la tasa de liberación de un producto agroquímico sólido.
 23. Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 para reducir la cantidad de un producto agroquímico sólido soluble en agua que se lixivia a través del suelo.
 24. Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el tratamiento de semillas.
 25. Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para proporcionar protección a los materiales.

Figura 1

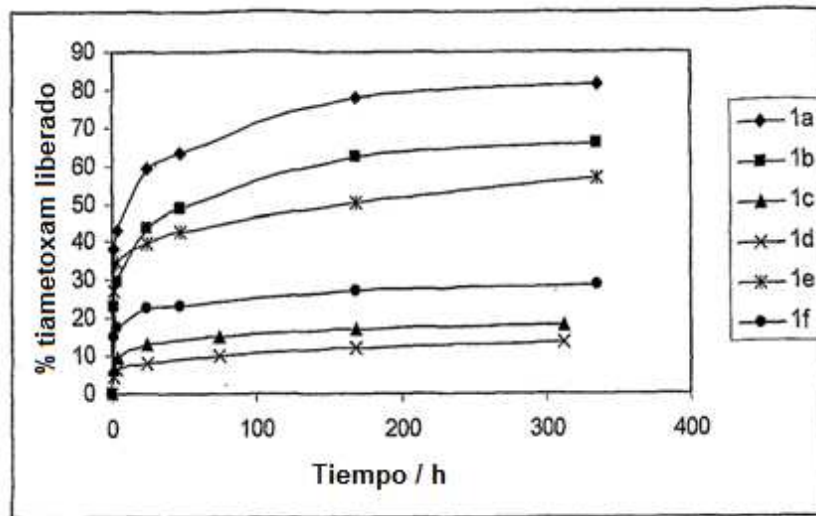


Figura 2

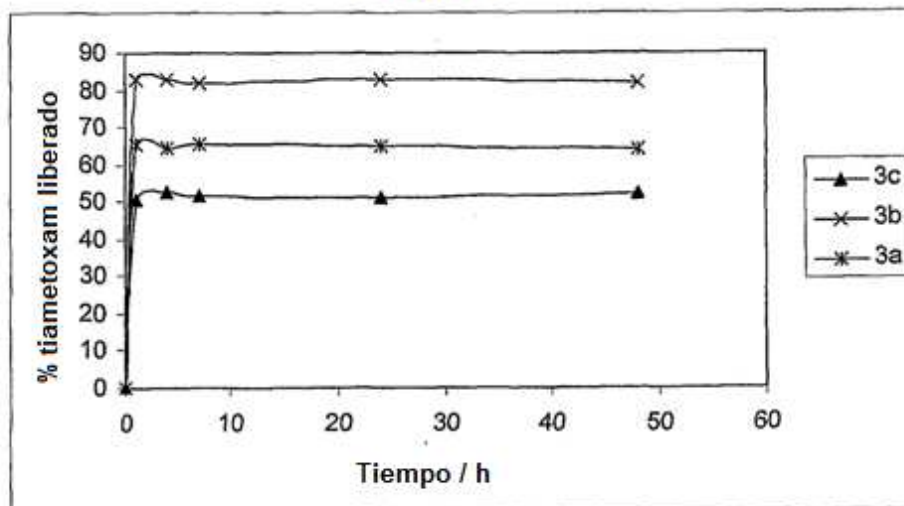


Figura 3

