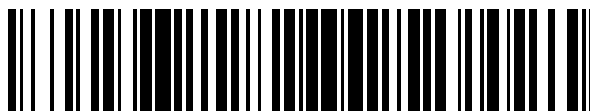


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 994**

51 Int. Cl.:

A01N 47/30 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2014 PCT/EP2014/059316**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014 E 14721884 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 2993982**

54 Título: **Microcápsulas que contienen un alguicida y un polímero de melamina-formaldehído**

30 Prioridad:

08.05.2013 EP 13167028

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

27.02.2020

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**UHR, HERMANN y
MÖWS, KATRIN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 744 994 T3

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

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas que contienen un alguicida y un polímero de melamina-formaldehído

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de microcápsulas que contienen uno o varios biocidas, tal como en particular alguicidas, así como al menos un polímero de melamina-formaldehído, a un procedimiento para la preparación, a las microcápsulas así preparadas así como a su uso para la protección de materiales técnicos.

10 Algunos derivados de urea, tal como por ejemplo diurona (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea), se conocen por su acción tóxica para algas y se usan como alguicida en masas de revestimiento tal como por ejemplo en pinturas de exterior, para impedir una infestación por algas en paredes exteriores. En la industria del revestimiento se les exige mucho a los alguicidas usados para la dotación de masas de revestimiento. Las masas de revestimiento deben permanecer estables por ejemplo también en caso de contacto con el agua frecuente y no deben estar sujetas a ninguna modificación del color. Dado que algunos alguicidas, tal como por ejemplo diurona, son solubles en agua, se separa por lavado el alguicida de la pintura (también denominado "lixiviación"), mediante contacto de la pintura exterior, por ejemplo, con ráfagas de lluvia. Debido a ello se produce una reducción indeseada de la acción tóxica para algas así como se produce una fuerte carga local del medioambiente con alguicidas. Esta lixiviación debía ser baja para que estuvieran protegidas la pintura exterior y las paredes exteriores durante mucho tiempo frente a la infestación por algas. Una posibilidad para la reducción de la lixiviación es el uso de microencapsulaciones.

Por el estado de la técnica se conocen masas de revestimiento protegidas frente a la infestación microbiológica así como procedimientos para la preparación de biocidas microencapsulados.

25 Así se describe por ejemplo en el documento WO0400953A1 una masa de revestimiento para la protección frente a infestación por microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua, presentando la masa de revestimiento o bien incluso un valor de pH de al menos 11,0 o estando prevista para el revestimiento de un material base, cuyo valor de pH asciende a al menos 11,0. La masa de revestimiento está caracterizada por que ésta contiene un biocida que está unido en un material de soporte de partículas de sólido y se libera de éste de manera retardada.

35 El documento DE102006061890A1 describe masas de obturación que contienen como biocida por ejemplo 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona así como eventualmente uno o varios otros biocidas, estando incluido el biocida en micropartículas de por ejemplo una resina aminoplástica.

40 Por el documento DE10133545A1 se conoce tratar masas de obturación con preparaciones de fungicidas de benzotiofeno especiales, para impedir un enmohecimiento de las masas poliméricas. A este respecto se indica también la dificultad de encontrar fungicidas adecuados para las masas de obturación que sean estables y no estén sujetos a separación por lavado. Por lo tanto, los biocidas usados deben usarse en altas concentraciones, lo que puede conllevar también a una carga del medioambiente.

Por el documento JP2002053412A2 se conoce que pueden incluirse biocidas en una matriz de resina. Así se describe en este documento la inclusión de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona en una resina de estireno-anhídrido maleico.

45 El documento EP0758633A1 describe granulados porosos que pueden contener sustancias químicas, tal como por ejemplo también biocidas, que liberan lentamente éstos en su aplicación.

En el documento JP2004099557A2 se han descrito partículas finas de resinas que contienen biocida, que se usan para la supresión del crecimiento de microorganismos, en particular en pinturas de emulsión acuosas.

50 El documento WO 96/03041 A1 describe la microencapsulación de clorotolurona con un polímero de melamina-formaldehído.

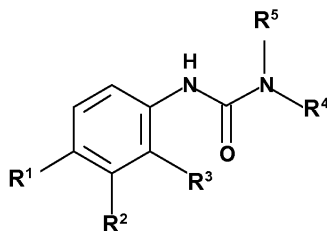
55 Las microencapsulaciones de diurona de manera análoga a los procedimientos del estado de la técnica de biocidas microencapsulados sin bien muestran una reducción de la lixiviación, sin embargo algunas presentan altas proporciones de formaldehído libre que dificultan claramente un uso comercial.

El estado de la técnica muestra además que no es posible sin más facilitar microcápsulas con acción tóxica para algas suficiente con baja tasa de lixiviación y alta estabilidad en almacenamiento.

60 Por tanto, el objetivo de la presente invención consistía en facilitar microcápsulas que permitieran una protección mejorada de masas de revestimiento frente a la infestación por algas.

65 La solución para este objetivo y el objetivo de la presente invención son un procedimiento para la preparación de microcápsulas, que contiene

- al menos un compuesto de fórmula (I)



(I)

5 en la que significan

R¹ y R² independientemente entre sí hidrógeno, cloro, bromo, alquilo (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alcoxi (C₁-C₄) trifluorometilo o ariloxi,

10 R³ hidrógeno, cloro, bromo, flúor o alquilo (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alquilo (C₁-C₄) y

15 R⁴ y R⁵ independientemente entre sí alquilo (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alquilo (C₁-C₄) o alcoxi (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alcoxi (C₁-C₄),

20 en el que el compuesto de fórmula (I) está microencapsulado con al menos un polímero de melamina-formaldehído, en el que el compuesto de fórmula (I) está microencapsulado con al menos un polímero de melamina-formaldehído, en el que el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

a) deposición de material de microencapsulación que contiene polímero de melamina-formaldehído sobre al menos un compuesto de fórmula (I) y después

25 b) tratamiento de las microcápsulas a una temperatura de 70 a 95 °C durante un espacio de tiempo de 3 a 24 horas y

c) tras el tratamiento térmico de las microcápsulas se añade urea.

30 El contexto de la invención comprende todos los parámetros y explicaciones citados anteriormente y expuestos a continuación, mencionados en general o en intervalos de preferencia entre sí, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en cualquier combinación.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención contienen al menos un compuesto de fórmula (I).

35 Preferentemente, alquilo (C₁-C₄) representa por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo.

40 Preferentemente, alcoxi (C₁-C₄) representa por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi o terc-butoxi.

Ariloxi significa un grupo ariloxi sustituido, preferentemente fenoxi, o un grupo ariloxi no sustituido, preferentemente fenoxi sustituido con alcoxi (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alcoxi (C₁-C₄), en particular con metoxi.

45 R¹ y R² representan preferentemente de manera independiente entre sí hidrógeno, cloro, bromo, metilo, iso-propilo, metoxi, trifluorometilo, fenoxi o para-metoxifenoxi.

R³ representa preferentemente hidrógeno.

50 R⁴ y R⁵ representan preferentemente de manera independiente entre sí metilo, metoxi o butilo.

Ejemplos de compuestos especialmente preferentes de fórmula (I) son 3-(4-bromo-3-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea (clorobromurona), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clorotolurona), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurona), 3-(4-(4-metoxifenoxi)fenil)-1,1-dimetilurea (difenoxurona), 1,1-dimetil-3-[3-(trifluorometil)fenil]urea (fluometurona), 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea (isoproturona) y 1-butil-3-(3,4-diclorofenil)-1-metilurea (neburona). Se prefiere muy especialmente diurona.

Los propios compuestos de fórmula (I) se conocen y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía o pueden adquirirse en el comercio.

- 5 La microencapsulación de los compuestos de fórmula (I) se realiza mediante material de microencapsulación. La microencapsulación significa en el contexto de esta invención la envoltura al menos parcial, preferentemente completa, de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención con material de microencapsulación.

10 Las microcápsulas de acuerdo con la invención se caracterizan por que éstas presentan por ejemplo un tamaño de partícula promediado en volumen de 0,3 a 100 μm . preferentemente, las microcápsulas de acuerdo con la invención presentan un tamaño de partícula promediado en volumen de 5 a 40 μm . Además se caracterizan las microcápsulas de acuerdo con la invención por que el valor D90, determinado a través de difracción láser como distribución promediada en volumen tal como se describe en la parte experimental, es preferentemente inferior a 40 μm .

15 Las microcápsulas de acuerdo con la invención contienen al menos un polímero de melamina-formaldehído como material de microencapsulación. Por el término polímero de melamina-formaldehído ha de entenderse un polímero, en el que se ha policondensado melamina, normalmente con formaldehído en exceso molar.

20 Los procedimientos generales para la preparación de microcápsulas, en particular también para la preparación de microcápsulas de policondensados de melamina-formaldehído se conocen (véase por ejemplo C.A. Finch, R. Bodmeier, Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición 2001, Electronic Release).

25 El material de microencapsulación de las microcápsulas de acuerdo con la invención puede contener por ejemplo también otras resinas aminoplásticas sintéticas, semisintéticas o naturales. Por resinas aminoplásticas se entiende en general productos de policondensación de compuestos de carbonilo con compuestos que contienen grupos NH. De especial interés son en este contexto las resinas de melamina-formaldehído modificadas con urea o bien fenol (resinas de melamina-urea-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído). Como otras posibles resinas aminoplásticas pueden añadirse a la resina de melamina-formaldehído por ejemplo resinas aminoplásticas de un compuesto que contiene grupos NH y acetaldehído o glioxal. Además pueden añadirse resinas de uretano, resinas de cianamida o bien resinas de dicianamida, resinas de anilina, resinas de sulfonamida o mezclas de estas resinas. Estas resinas y su preparación las conoce el experto.

35 En otra forma de realización son materiales sintéticos preferentes para el material de microencapsulación por ejemplo polímeros y copolímeros de acrílico, poli(acrilamida), poli(cianoacrilato de alquilo), y poli(etileno-acetato de vinilo), monoestearato aluminio, polímeros de carboxivinilo, poliamidas, poli(metilviniléter-anhídrido maleico), poli(adipil-L-lisina), policarbonatos, politereftalamida, poli(acetatoftalato de vinilo), poli(tereftaloil-L-lisina), poliarilsulfona, poli(metacrilato de metilo), poli(ϵ -caprolactona), polivinilpirrolidona, polidimetilsiloxano, polioxi-etilenos, poliéster, poli(ácido glicólico), poli(ácido láctico) y sus copolímeros, poli(ácido glutámico), polilisina, poliestireno, poli(estireno-acrilonitrilo), poliimidas y poli(alcohol vinílico).

40 En otra forma de realización son materiales semisintéticos preferentes para el material de microencapsulación por ejemplo acetato de celulosa, acetatobutirato de celulosa, acetatoftalato de celulosa, nitrato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa, ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa, sebo hidrogenado, alcohol miristílico, mono- o dipalmitato de glicerina, aceite de ricino hidrogenado, mono- o triestearatos de glicerilo y alcohol 12-hidroxiestearílico.

50 En otra forma de realización son materiales naturales preferente para el material de microencapsulación por ejemplo goma arábiga, agar-agar, agarosa, maltodextrina, alginato de sodio, alginato de calcio, dextrano, grasas, ácidos grasos, alcohol cetílico, sólidos de la leche, melazas, gelatina, gluten, albumina, goma-laca, almidón, caseinatos, estearinas, sacarosa así como ceras, tal como cera de abejas, cera carnauba y cera de esperma de ballena.

55 En general pueden añadirse al polímero de melamina-formaldehído hasta el 50 % en peso, con respecto al peso total de material de microencapsulación, de otras resinas aminoplásticas sintéticas, semisintéticas o naturales. Preferentemente contiene el material de microencapsulación sin embargo al menos el 95 % en peso de polímero de melamina-formaldehído, de manera especialmente preferente al menos el 99 % en peso de polímero de melamina-formaldehído.

60 En general asciende la relación en peso (p/p) del material de microencapsulación con respecto a compuestos de fórmula (I) en microcápsulas de acuerdo con la invención a de 1:100 a 100:1, preferentemente a de 1:10 a 10:1 y de manera muy especialmente preferente a de 1:4 a 2:1.

65 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención puede usarse por ejemplo una solución del al menos un compuesto de fórmula (I) por ejemplo en un disolvente no miscible con agua, que después se emulsiona. Preferentemente, en la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención se usa una suspensión o emulsión acuosa del compuesto de fórmula (I).

El procedimiento comprende el uso de polímeros de melamina-formaldehído que se precipitan mediante modificación del valor de pH sobre compuestos de fórmula (I) y se tratan térmicamente y así forman las microcápsulas. Los polímeros de melamina-formaldehído pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo Saduren® (BASF AG), Maprenal® (Ineosmelaminaes), Quecodur® (Thor GmbH) o pueden prepararse también a partir de melamina y formaldehído según procedimientos conocidos, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 2008/000797 A2.

Al polímero de melamina-formaldehído pueden añadirse también otros coadyuvantes conocidos por el experto, tal como por ejemplo coloides protectores.

Como coloides protectores pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención polímeros solubles en agua. En el caso de que se usen coloides protectores se usan preferentemente poli(acrilatos), preferentemente Coadis® BR3 (empresa Coatex), poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, éteres de celulosa (tilosa), tal como por ejemplo metilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, almidón, proteínas, goma arábiga, alginatos, pectinas, gelatina o mezclas de estos compuestos. De manera especialmente preferente, como coloide protector se usa una mezcla de goma arábiga y poli(acrilato).

El polímero de melamina-formaldehído disuelto en agua se hace precipitar en general mediante ajuste de un valor de pH y se deposita sobre la superficie de los compuestos de fórmula (I).

Las condiciones adecuadas para la deposición del polímero sobre los compuestos de fórmula (I) pueden determinarse de manera experimental en pocos ensayos previos sin gran gasto. Por ejemplo puede tener lugar la deposición con un valor de pH en el intervalo de 0 a 6,99, preferentemente de 1,0 a 4,0, de manera especialmente preferente de 2,50 a 3,50 y de manera muy especialmente preferente de 2,80 a 3,20, medido en condiciones estándar de 20 °C.

Para el ajuste del valor de pH pueden usarse tanto ácidos inorgánicos como también orgánicos tal como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, sales ácidas o mezclas de los mismos.

La adición del polímero a la solución de los compuestos de fórmula (I) puede realizarse por ejemplo directamente o durante un espacio de tiempo de al menos un minuto, preferentemente durante un espacio de tiempo de al menos 30 minutos a 24 horas, de manera especialmente preferente durante un espacio de tiempo de al menos una hora y de manera muy especialmente preferente durante un espacio de tiempo de al menos 2 a 6 horas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención puede variarse la temperatura de deposición del polímero de melamina-formaldehído en un amplio intervalo, preferentemente tiene lugar la deposición a una temperatura de 40 a 80 °C, de manera especialmente preferente en un intervalo de 50 a 70 °C y de manera muy especialmente preferente a una temperatura de 56 a 64 °C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención se realiza un tratamiento térmico posterior. Sin querer comprometerse en alguna forma científicamente, se supone que mediante el tratamiento térmico se reticulán o se polimerizan grupos aún no reticulados o aún no polimerizados. Tras la deposición del polímero de melamina-formaldehído puede realizarse a temperaturas que son más bajas, iguales o más altas que la temperatura de deposición, un tratamiento de polímero de melamina-formaldehído depositado. Preferentemente se realiza el tratamiento con agitación. Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden tratarse también químicamente en una forma de realización alternativa.

Preferentemente tiene lugar el tratamiento de las microcápsulas de acuerdo con la invención a temperatura elevada en comparación con la temperatura de deposición durante un espacio de tiempo de más de una hora.

Además preferentemente tiene lugar el tratamiento de las microcápsulas de acuerdo con la invención a temperaturas de 50 a 95 °C durante un espacio de tiempo de al menos una hora, de manera especialmente preferente, a temperaturas de 70 a 95 °C, durante un espacio de tiempo de al menos una hora, preferentemente durante un espacio de tiempo de 1 a 48 horas, preferentemente de 3 a 24 horas, como alternativa de 1 a 8 horas, o de 2 a 6 horas y aún más preferentemente a temperaturas de 80 a 90 °C durante un espacio de tiempo de al menos una hora, preferentemente durante un espacio de tiempo de 1 a 48 horas, preferentemente de 3 a 24 horas, como alternativa de 1 a 8 horas, o de 2 a 6 horas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención es posible disponer una suspensión o emulsión de los compuestos de fórmula (I) y del polímero de melamina-formaldehído con dado el caso coadyuvantes, tal como por ejemplo coloides protectores o sin embargo también otras resinas aminoplásticas, calentar hasta la temperatura de deposición y ajustar el valor de pH mencionado anteriormente de modo que precipite la resina.

La adición de urea puede realizarse en el contexto de una formulación con otros coadyuvantes tal como por ejemplo conservantes de envase y emulsionantes tras el tratamiento térmico. Preferentemente se realiza la adición de la urea tras el tratamiento térmico en el contexto de una formulación con otros coadyuvantes.

- 5 La cantidad de urea añadida asciende por ejemplo a del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente a del 1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente a del 2 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de material de encapsulamiento usado.

- 10 En una forma de realización alternativa es sin embargo igualmente posible disponer en primer lugar una suspensión o emulsión que contiene al menos un compuesto de fórmula (I) eventualmente mezclado con coadyuvantes tal como por ejemplo coloides protectores, entonces ajustar el valor de pH, después calentar y entonces añadir el polímero de melamina-formaldehído. Preferentemente, las microcápsulas de acuerdo con la invención preparadas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se tratan entonces con agitación a temperatura elevada.

- 15 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención puede realizarse con presiones discretionales. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención con presión ambiente.

- 20 Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden aislarse a continuación por ejemplo mediante filtración y pueden secarse a temperatura ambiente o mediante ligero calentamiento. Sin embargo, existe también la posibilidad de secar y aislar el material de microencapsulación mediante secado por pulverización o liofilización. Preferentemente se separan las microcápsulas de acuerdo con la invención mediante filtración y entonces se secan.

- 25 Se divulgan microcápsulas obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención con una tasa de lixiviación de 24 h de 0,1 a 9,0 partes por millón (ppm), preferentemente de 0,1 a 5,0 ppm, de manera especialmente preferente de 0,1 a 3,0 ppm y de manera muy especialmente preferente menos de 2,5 ppm, determinada por medio del ensayo de lixiviación de 24 h tal como se indica en los ejemplos.

- 30 La invención se refiere además a microcápsulas de acuerdo con la definición mencionada anteriormente, que presentan como alternativa o adicionalmente una tasa de lixiviación de 96 h de 0,1 a 9,0 partes por millón (ppm), preferentemente de 0,1 a 6,0 ppm, de manera especialmente preferente de 0,1 a 5,0 ppm y de manera muy especialmente preferente menos de 2,5 ppm, determinada por medio del ensayo de lixiviación de 96 h tal como se indica en los ejemplos.

- 35 Las microcápsulas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para su uso en o como agentes biocidas, en particular alguicidas. Por tanto están comprendidos por la invención también los agentes biocidas que contienen microcápsulas de acuerdo con la invención así como el uso de las microcápsulas de acuerdo con la invención como agente biocida o en agentes biocidas.

- 40 Las microcápsulas de acuerdo con la invención se caracterizan por alta actividad y su amplio espectro de acción frente a algas, cianobacterias y otros microorganismos fotoautótrofos.

- 45 En el caso de las algas se trata preferentemente de algas procariotas (Cyanophyta, algas azules) tal como por ejemplo representantes de la subclase Coccogoneae y de la subclase Hormogoneae.

- 50 A modo de ejemplo se mencionan del orden Chroococcales especies de los géneros Synechococcus, Chroococcus, Gloeocapsa, Aphanocapsa, Aphanothece, Microcystis y Merismopedia; de los órdenes Chamaesiphonales y Pleurocapsales especies de los géneros Chamaesiphon y Dermatocarpa; del orden Oscillatoriales especies de los géneros Phormidium, Schizothrix, Spirulina, Plectonema y Lyngbya; del orden Nostocales especies de los géneros Nostoc, Rivularia, Tolypothrix, Scytonema, Anabaenopsis, Calothrix y Aulosira; del orden Stigonematatles especies de los géneros Stigonema, Fischerella, Hapalosiphon y Mastigocladus.

- 55 Además muestran los compuestos también una buena actividad frente a representantes eucariotas de las divisiones Heterokontophyta, Rhodophyta, Chlorophyta, Euglenophyta, Cryptophyta, Dinophyta y Haptophyta.

- 60 A modo de ejemplo se mencionan de la clase Xanthophyceae especies de los géneros Tribonema y Vaucheria; de la clase Chrysophyceae especies de los géneros Chrysocapsa, Rhizochrysis, Chrysosphaera, Phaeothamnion y Thallochrysis; de la clase Phaeophyceae (algas marrones) especies de los géneros Ectocarpus, Pylaiella, Cutleria, Zanardinia, Dictyota, Padina, Dictyopteris, Laminaria, Macrocystis, Lessonia, Nerocystis, Chorda, Alaria, Fucus, Ascophyllum, Himanthalia, Sargassum, Cystoseira, Halidrys, Pelvetia, Coccophora y Durvillia; de la clase Rhodophyceae (algas rojas) especies de los géneros Porphyridium, Bangia, Porphyra, Corallina, Lithothamnium, Lithophyllum, Rhodymanium, Delesseria, Grinnellia, Platsisiphonia, Polysiphonia, Ceramium, Plumaria, de la clase Chlorophyceae (algas verdes) especies de los géneros Chlorococcum, Chlorella, Spongiochloris, Monostroma, Ulva, Enteromorpha, Ulothrix, Trentepohlia, Apatococcus, Desmococcus, Cladophora, Siphonocladus, Valonia, Caulerpa, Bryopsis, Acetabularia, Halimeda y Tuna así como también Chlamydomonas, Microspora, Platymonas, Pleurococcus, Scenedesmus, Stichococcus, Trentepohlia, Anacystis, Gleocapsa, Myrocystis, Oscillatoria,

Scytonema.

Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden encontrarse en cualquier formulación tal como por ejemplo en forma de concentrados de suspensión, polvos que pueden dispersarse en agua, granulados que pueden dispersarse en agua o mezclas de polvo sencillas, prefiriéndose concentrados en suspensión, mezclas de polvo y granulados que pueden dispersarse en agua.

Básicamente, los tipos de formulación preferentes dependen esencialmente del fin de uso y de las propiedades físicas requeridas para ello. Dado que éstos sin embargo se conocen, es práctica habitual para el experto determinar en pocos ensayos un tipo de formulación preferente.

Las formulaciones pueden contener adicionalmente también aún otras sustancias, tal como estabilizadores, conservantes de envase y otros biocidas, tal como por ejemplo fungicidas, alguicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas y herbicidas o mezclas de los mismos, preferentemente fungicidas o alguicidas o mezclas de los mismos, muy preferentemente alguicidas.

Los agentes biocidas pueden contener además de las microcápsulas de acuerdo con la invención eventualmente además distintos coadyuvantes. Para los coadyuvantes mencionados a continuación existe en cada caso de manera independiente entre sí también la posibilidad de que éstos no estén contenidos. Los posibles coadyuvantes son por ejemplo:

- Sustancias de superficie límite activa, tal como por ejemplo tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser por ejemplo tensioactivos no iónicos, catiónicos y anfóteros, preferentemente tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos aniónicos son por ejemplo alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, acilauratos, acilisetionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinasulfonatos, en particular las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden presentar en cada caso por ejemplo de 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferentemente de 1 a 3 unidades de óxido de etileno. Son adecuados por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecil-bencenosulfonato de trietanolamina. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 3 % en peso de sustancias de superficie límite activa.
- Agentes desespumantes. Como agentes desespumantes se usan en general sustancias de superficie límite activa que en la solución tensídica son solo poco solubles. Los agentes desespumantes preferentes son aquellos que se derivan de grasas y aceites naturales, derivados de petróleo o aceites de silicona.
- Agentes de humectación, tal como por ejemplo sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido lignin-, fenol-, naftalen- y dibutilnaftalensulfónico, así como de ácido grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, alquil-, laurileter sulfatos y sulfatos de alcohol graso, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanosulfatos o glicoléteres de alcohol graso, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o bien de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isoocetil-, octil- o nonilfenol etoxilado, alquifenol- o tributilfenilpoliglicoleter, etoxilatos de tris-estearilfeniléter, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaalquiléter o polioxipropileno, poliglicoleteracetato de alcohol laurílico, éster de sorbitol, lixiviados de sulfito de lignina o metilcelulosa. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 6 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 3 % en peso de agentes de humectación.
- Emulsionantes, tal como por ejemplo sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena lineal de longitud de cadena C₁₀-C₂₀, hidroxioctadecanosulfonato de sodio, sales de sodio, potasio y amonio de ácidos hidroxigrasos de longitud de cadena C₁₀-C₂₀ y sus productos de sulfuración o bien acetilación, alquilsulfatos, tal bien como sales de trietanolamina, alquil-(C₁₀-C₂₀)-sulfonatos, alquil-(C₁₀-C₂₀)-arilsulfonatos, cloruro de dimetildialquil-(C₈-C₁₈)-amonio, acil-, alquil-, oleil- y alquilariloxetilatos y sus productos de sulfuración, sales alcalinas de los sulfosuccinatos con alcoholes monohidroxilados saturados alifáticos de longitud de cadena C₄-C₁₆, 4-éster de ácido sulfosuccínico con polietilenglicoléteres de alcoholes alifáticos monohidroxilados de longitud de cadena C₁₀-C₁₂ (sal de di-sodio), 4-éster de ácido sulfosuccínico con polietilenglicolnonilfeniléter (sal de di-sodio), éster bis-ciclohexílico de ácido sulfosuccínico (sal de sodio), ácido ligninsulfónico así como sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio, monooleato de polioxietileno-sorbitano con 20 grupos de óxido de etileno, ácidos resínicos, ácidos resínicos hidrogenados y deshidrogenados así como sus sales alcalinas, dodecil-difenileterdisulfonato de sodio así como copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo del 10 % en peso de óxido de etileno. Preferentemente se usan como emulsionantes:

laurilsulfato de sodio, lauriletersulfato de sodio, etoxilado (3 grupos óxido de etileno); los polietilenglicol(4-20)éteres del alcohol oleílico así como los poli(óxido de etileno)-(4-14)éteres de nonilfenol. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,02 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 6 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de emulsionantes.

• Agentes dispersantes, tal como por ejemplo alquilfenolpoliglicoléteres. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,02 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 6 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de agentes dispersantes.

• Estabilizadores, tal como por ejemplo celulosa y derivados de celulosa. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 6 % en peso, preferentemente del 0,01 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,01 al 1 % en peso de estabilizadores.

• Estabilizadores, tal como por ejemplo antioxidantes, agentes captadores de radicales o absorbedores UV.

• Agentes adhesivos o coloides protectores, tal como por ejemplo carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, granulares o en forma de látex, tal como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tal como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos así como aceites de parafina. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 8 % en peso, preferentemente del 0,05 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 3 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,2 al 2 % en peso de agentes adhesivos.

• Agentes de esparcimiento, tal como por ejemplo miristato de isopropilo, polioxietilennonilfeniléter y polioxietilenaurlilfeniléter. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 2 % en peso de agentes de esparcimiento.

• Sustancias aromáticas y colorantes, tal como por ejemplo pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano y colorantes orgánicos, tal como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes tal como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,001 al 4 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,8 % en peso de sustancias aromáticas y colorantes.

• Sustancias tampón, sistemas tampón o reguladores del valor de pH. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso de sustancias tampón, sistemas tampón o reguladores del valor de pH.

• Agentes espesantes, tal como por ejemplo polisacáridos, goma xantana, silicatos de sodio o de magnesio, heteropolisacáridos, alginatos, carboximetilcelulosa, goma arábiga o poli(ácidos acrílicos), preferentemente goma xantana.

• Los agentes desempolvantes son por ejemplo poliglicoles y poliglicoléteres. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso de agentes desempolvantes.

• Como agentes de flujo o agentes separadores pueden usarse por ejemplo ácido silícico altamente disperso o sales de Mg de ácidos grasos. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto para la mejora de la capacidad de flujo de los sólidos en cada caso del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 2 % en peso de agentes de flujo.

• Los conservantes de envase son por ejemplo biocidas, bactericidas y fungicidas. Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso de conservantes de envase.

El contenido total de los coadyuvantes mencionados anteriormente en los agentes biocidas asciende por ejemplo a del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso.

5 Las formulaciones sólidas, tal como por ejemplo mezclas de polvo o granulados que pueden dispersarse en agua (WG) pueden contener además de los compuestos de fórmula (I) en forma de partículas también aún coadyuvantes sólidos tal como por ejemplo harinas de roca naturales, tal como caolín, arcillas, talco, mármol, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas o sustancias inorgánicas sintéticas, tal como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos o mezclas de los mismos.

10 Las formulaciones sólidas pueden obtenerse de manera en sí conocida, por ejemplo, mediante mezclado íntimo de las microcápsulas de acuerdo con la invención con los coadyuvantes sólidos o mediante trituración conjunta de coadyuvantes sólidos con los compuestos de fórmula (I). Además pueden obtenerse las formulaciones sólidas mediante secado, por ejemplo secado por pulverización, de una formulación líquida.

Las formulaciones sólidas preferentes contienen por ejemplo del 10 al 100 % en peso de las microcápsulas de acuerdo con la invención, preferentemente del 15 al 98 % en peso.

15 Las formulaciones líquidas pueden ser, por ejemplo, concentrados de suspensión, dispersiones, geles o pastas.

Las formulaciones líquidas preferentes son preferentemente dispersiones acuosas.

20 Las formulaciones líquidas, tal como en particular las dispersiones pueden prepararse de manera en sí conocida, por ejemplo debido a ello, triturándose de manera conjunta los compuestos de fórmula (I) y las otras sustancias que deben estar contenidas en la formulación líquida, o mezclándose entre sí de manera íntima los compuestos de fórmula (I) en forma de partículas y las otras sustancias que deben estar contenidas en la formulación líquida, por medio de un dispositivo agitador o agitador.

25 Las formulaciones líquidas contienen en general del 2 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 75 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 5 al 50 % en peso de las microcápsulas de acuerdo con la invención.

30 La invención se refiere además al uso de las microcápsulas de acuerdo con la invención o de los agentes biocidas de acuerdo con la invención para la protección de materiales técnicos, así como materiales técnicos que contienen los agentes biocidas de acuerdo con la invención o microcápsulas de acuerdo con la invención.

35 Los materiales técnicos son por ejemplo materiales de construcción, madera, materiales derivados de la madera, materiales compuestos de madera-plástico, masas de obturación, obturaciones de juntas, plásticos, láminas, placas de roca, materiales textiles tal como por ejemplo toldos y carpas, materiales compuestos textiles, masas de revestimiento, tal como por ejemplo pinturas, pinturas de pared, pinturas de fachadas, pinturas exteriores, pinturas interiores, pinturas de dispersión, pinturas de silicato, lacas, hormigón, cemento, mortero o enfoscados, preferentemente enfoscados unidos a silicato, minerales, unidos a resina o unidos a resina de silicona, enfoscados de resina sintética, revestimientos de madera, barnices de madera, revestimientos de hormigón, revestimientos de teja de hormigón, masas de obturación o revestimientos de material textil.

40 Otras aplicaciones para masas de revestimiento de acuerdo con la invención se encuentran además de la industria de construcción también en la técnica médica, industria textil, industria del caucho, industria de obturación, industria agraria y técnica de laboratorio.

45 La ventaja de la invención puede observarse en que las microcápsulas de acuerdo con la invención muestran un comportamiento de lixiviación superior, ya que es reducido. Pueden usarse así de acuerdo con la invención tanto cantidades de sustancias más bajas para la protección de masas de revestimiento, como también pueden conseguirse duraciones de acción considerablemente más largas.

50 Los siguientes ejemplos explican la presente invención.

Ejemplos

55 Para la preparación de las microcápsulas que contienen diurona usadas en los siguientes ejemplos, se usaron las siguientes sustancias:

Denominación	Cantidad
Solución de goma arábiga (4 % en peso)	33,75 g
Coadis™ BR3 (50 % en peso en H ₂ O) (reactivo de dispersión; solución acuosa de sal de poliacrilato de la empresa Coatex)	6,75 g
Agua	451,5 g
SILIFOAM®SRE (emulsión antiespumante de silicona, agente desespumante de la empresa Wacker)	2,7 g
Diurona	135 g

(continuación)

Denominación	Cantidad
Solución de Maprenal®-agua (1:1) (Maprenal® MF 921w/85WA, aglutinante de melamina-formaldehído de la empresa INEOS Melamines)	135 g
Soprophor® S25 (emulsionante a base de etoxilatos de trisestearilfeniléter)	2,26 g
Preventol® D7 (conservante de envase con aproximadamente el 1,5 % en peso de clorometilisotiazolinona/metilisotiazolinona 3:1)	0,75 g
Preventol® BIT 20D (conservante de envase con aproximadamente el 20 % en peso de benzoisotiazolinona)	0,72 g
Rhodopol-G® (agente espesante a base de goma xantana de la empresa Solvay Rhodia)	1,20 g
Urea	37,65 g

Realización de ensayo de lixiviación para microcápsulas que contienen diurona:

- 5 En un vaso con tapa roscada de 100 ml se pesó una cantidad de la formulación que contiene 280 ppm de diurona (con respecto a 100 g), y se llenó con agua hasta 100 g. El vaso con tapa roscada se cerró y la muestra se agitó en un agitador orbital con 250 revoluciones por minuto y 20 °C. Tras 24 horas (ensayo de lixiviación de 24 h) y 96 horas (ensayo de lixiviación de 96 h) se extrajo la 1 ml de muestra con una pipeta y se transfirió a un recipiente de reacción. La muestra se centrifugó durante 6 minutos a 14.000 revoluciones por minuto y se analizó el sobrenadante por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución.

Preparación de la suspensión de diurona:

- La preparación de la suspensión de diurona para los ejemplos 1 a 6 se realiza de la siguiente manera:
- 15 Generación de suspensión: En un vaso de precipitados de acero inoxidable de 1000 ml se dispusieron a temperatura ambiente las cantidades indicadas anteriormente de solución de goma arábica, solución de Coadis® BR3 y agua junto el agente desespumante Silfoam®SRE. Mediante adición de solución de ácido cítrico (50 % en peso) se ajustó el valor de pH hasta 2,99. A continuación se añadió diurona con agitación y se mezcló durante 30 minutos con una barra agitadora (Ultra-Turrax). La mezcla de reacción bruta se transfirió a un recipiente rectificado en plano de 1000 ml y se calentó hasta la temperatura de deposición de 60 °C.

Determinación del tamaño:

- 25 La determinación del tamaño de la microcápsula se realizó por medio de difracción láser. Para ello se usaron los siguientes aparatos y ajustes:

Aparato:	LS 13 320 Particle Size Analyzer de la empresa Beckmann Coulter con tecnología PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering-Technologie)
Módulo de muestra:	Universal Liquid Module (ULM)
Fuente de iluminación:	Difracción: estado sólido (780 nm); PIDS: lámpara de wolframio con filtro de paso de banda (450, 600 y 900 nm)
Tiempo de medición:	90 segundos
Cálculo:	Modelo Fraunhofer
Resultado:	Diámetro D90% de la distribución de volumen

Ejemplos 1-4:

- 30 **Preparación de microcápsulas que contienen diurona con adición de urea durante la formulación**

Deposición: A la temperatura de deposición de 60 °C se añadió una solución de Maprenal®-agua (1:1) durante un espacio de tiempo de 2 horas a la suspensión de diurona.

- 35 Tratamiento: Tras finalizar la adición se agitó la mezcla hasta la respectiva temperatura de tratamiento y se agitó durante 4 horas.

- **Ejemplo 1:** temperatura de tratamiento 70 °C
- 40 • **Ejemplo 2:** temperatura de tratamiento 80 °C
- **Ejemplo 3:** temperatura de tratamiento 85 °C

- 45 Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante 12 horas posteriormente. El valor de pH se ajustó a continuación mediante adición de solución de hidróxido de sodio (50 % en peso) hasta pH 8.

Formulación: Después se añadieron las cantidades indicadas anteriormente de Soprophor® S25, Preventol® D7, Preventol®BIT 20D, Rhodopol-G® y urea.

- 5 **Tabla 1:** Liberación de diurona (en ppm) de microcápsulas (preparadas a partir de una formulación que contiene 280 ppm de diurona y urea y tratamiento a distintas temperaturas (Temp.) de acuerdo con los ejemplos 1 a 3) directamente tras la preparación, tras lixiviación de 24 horas y 96 horas.

Temperatura almacenamiento de	Ensayo de lixiviación de 24 h						Ensayo de lixiviación de 96 h					
	TA			54°C			TA			54 °C		
Temp. [°C]	70	80	85	70	80	85	70	80	85	70	80	85
Medición directa	6,9	1,9	1,5	6,9	1,9	1,8	19,3	4,7	3,8*	19,3	4,7	3,8*
2 semanas				3,6	2,9	2,9				8,6	5,3	4,8
1 mes	7,5	2,3	2,1	4,1	2,8	3,8	23,8	4,6	3,7	9,6	5,3	4,7*
Lixiviación tras 72 h												

Tamaños de partícula tras la preparación de acuerdo con el ejemplo 2: D90=29,75 mm

- 10 Tamaños de partícula tras la preparación de acuerdo con el ejemplo 3: D90=29,46 mm

Ejemplo 4: El ejemplo 4 se diferencia del ejemplo 3 únicamente porque

- 15 - se añadió la solución de Maprenal®-agua (1:1) durante un espacio de tiempo de 3 en lugar de 2 horas a la suspensión de diurona,
- se realiza el calentamiento a 85 °C de temperatura de tratamiento durante 20 en lugar de 4 horas y
- 20 - la mezcla de reacción se agitó posteriormente tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente durante 2 en lugar de 12 horas.

Temperatura almacenamiento de	Ensayo de lixiviación de 24	Ensayo de lixiviación de 96	Ensayo de lixiviación de 192 h
	TA	TA	TA
Temp. [°C]	85	85	85
Medición directa	0,7	1,0	1,9

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

- 25 **Preparación de microcápsulas que contienen diurona con adición de urea directamente antes del tratamiento**

El ejemplo 5 se diferencia del ejemplo 2 exclusivamente por un momento de adición distinto de la urea.

- 30 **Deposición:** A la temperatura de deposición de 60°C se añadió una solución de Maprenal®-agua (1:1) durante un espacio de tiempo de 2 horas a la suspensión de diurona. A continuación se añadió urea.

- 35 **Tratamiento:** Tras finalizar la adición se calentó la mezcla hasta 80 °C y se agitó durante 4 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó posteriormente durante 12 horas. El valor de pH se ajustó a continuación mediante adición de solución de hidróxido de sodio (50 % en peso) hasta pH 8.

Formulación: Después se añadieron las cantidades indicadas anteriormente de Soprophor® S25, Preventol® D7, Preventol®BIT 20D, Rhodopol-G®.

- 40 **Tabla 2:**

Liberación de diurona de microcápsulas (preparadas a partir de una formulación que contiene 280 ppm de diurona y urea de acuerdo con el ejemplo 5) tras lixiviación de 24 horas.		
Almacenamiento	Temperatura de almacenamiento [°C]	Diurona [ppm]
Medición directa	21	24,8

Ejemplo 6

- 45 **Preparación de microcápsulas que contienen diurona con adición de urea directamente tras el tratamiento**

El ejemplo 6 se diferencia del ejemplo 2 exclusivamente por un momento de adición distinto de la urea.

Deposición: A la temperatura de deposición de 60°C se añadió una solución de Maprenal®-agua (1:1) durante un espacio de tiempo de 2 horas a la suspensión de diurona.

Tratamiento: Tras finalizar la adición se calentó la mezcla hasta 80 °C y se agitó durante 4 horas 80 °C. A continuación se añadió urea. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó posteriormente durante 12 horas. El valor de pH se ajustó a continuación mediante adición de solución de hidróxido de sodio (50 % en peso) hasta pH 8.

Formulación: Después se añadieron las cantidades indicadas anteriormente de Soprophor® S25, Preventol® D7, Preventol®BIT 20D, y Rhodopol-G®.

Tabla 3:

Liberación de diurona de microcápsulas (preparadas a partir de una formulación que contiene 280 ppm de diurona y urea de acuerdo con el ejemplo 6) tras lixiviación de 24 horas.		
Almacenamiento	Temperatura de almacenamiento [°C]	Diurona [ppm]
Medición directa	21	18

Ejemplo 7: Influencia del tiempo de tratamiento

Deposición: A la temperatura de deposición de 60°C se añadió una solución de Maprenal®-agua (1:1) durante un espacio de tiempo de 2 horas a la suspensión de diurona.

Tratamiento: Tras finalizar la adición se agitó la mezcla hasta la respectiva temperatura de tratamiento y se agitó durante la duración de tratamiento respectiva. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se agitó posteriormente durante 12 horas. El valor de pH se ajustó a continuación mediante adición de solución de hidróxido de sodio (50 % en peso) hasta pH 8.

Formulación: Después se añadieron las cantidades indicadas anteriormente de Soprophor® S25, Preventol® D7, Preventol®BIT 20D, Rhodopol-G® y urea.

Tabla 4:

Liberación de diurona de microcápsulas (preparadas a partir de una formulación que contiene 280 ppm de diurona y urea (ejemplo 7)) tras lixiviación de 24 horas.		
Duración de tratamiento [horas]	Temperatura de tratamiento [°C]	Diurona [ppm]
1	85	3,6
2	85	3,9
3	85	2,5
4	85	1,5

Realización de las mediciones de toxicidad de algas

Las mediciones de toxicidad de algas se realizaron de acuerdo con OECD Guideline 201 (23 de marzo de 2006).

Influencia de la temperatura de tratamiento sobre la medición de toxicidad de algas

Temperatura de tratamiento [°C]	70	80
Urea	+	
CE50 [mg/l]	0,91	2,653

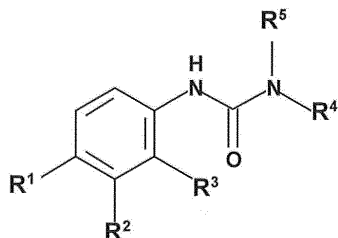
Influencia de urea sobre la medición de toxicidad de algas

Temperatura de tratamiento [°C]	70	
Urea	+	-
CE50 [mg/l]	0,91	3,384

Por el valor de CE50 se entiende la concentración eficaz semimáxima de la formulación. La indicación de concentración se refiere a la cantidad de formulación por litro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de microcápsulas, en el que las microcápsulas contienen al menos un compuesto de fórmula (I)



(I)

en la que significan

- 10 R¹ y R² independientemente entre sí hidrógeno, cloro, bromo, alquilo (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alcoxi (C₁-C₄), trifluorometilo o ariloxi,
 15 R³ hidrógeno, cloro, bromo, flúor o alquilo (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alquilo (C₁-C₄) y
 R⁴ y R⁵ independientemente entre sí alquilo (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alquilo (C₁-C₄) o alcoxi (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alcoxi (C₁-C₄),
 en donde el compuesto de fórmula (I) está microencapsulado con al menos un polímero de melamina-formaldehído,
 20 en donde el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:
- a) deposición de material de microencapsulación que contiene polímero de melamina-formaldehído sobre al menos un compuesto de fórmula (I) y después
 - b) tratamiento de las microcápsulas a una temperatura de 70 a 95 °C durante un espacio de tiempo de 3 a 24 horas y
 - c) tras el tratamiento térmico de las microcápsulas se añade urea.
- 25
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se disponen una suspensión o una emulsión que contienen al menos un compuesto de fórmula (I) y el polímero de melamina-formaldehído, después se calienta hasta la temperatura de deposición, después se deposita el material de microencapsulación y después se trata a una temperatura de 70 a 95 °C.
- 30
3. Microcápsulas, obtenidas mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2.
- 35
4. Microcápsulas según la reivindicación 3 **caracterizadas por que** ariloxi o bien representa fenoxi, o fenoxi sustituido con alcoxi (C₁-C₁₀) acíclico, ramificado o de cadena lineal, de manera especialmente preferente alcoxi (C₁-C₄), en particular con metoxi.
- 40
5. Microcápsulas según las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizadas por que** son compuestos especialmente preferentes de fórmula (I) 3-(4-bromo-3-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea (clorobromurona), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clorotolurona), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurona), 3-(4-(4-metoxifenil)fenil)-1,1-dimetilurea (difenoxurona), 1,1-dimetil-3-[3-(trifluorometil)fenil]urea (fluometurona), 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea (isoproturona) y 1-butil-3-(3,4-diclorofenil)-1-metilurea (neburona), y se prefiere muy especialmente diurona.
- 45
6. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizadas por que** presentan un tamaño de partícula promediado en volumen de 0,3 a 100 μm y preferentemente de 5 a 40 μm.
- 50
7. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizadas por que** el material de microencapsulación contiene otras resinas aminoplásticas sintéticas, semisintéticas o naturales, preferentemente resinas de melamina-formaldehído modificadas con urea o bien fenol, resinas aminoplásticas de un compuesto que contiene grupos NH y acetaldehído o glioxal, resinas de uretano, resinas de cianamida o bien resinas de dicianamida, resinas de anilina, resinas de sulfonamida o mezclas de estas resinas.
- 55
8. Agentes biocidas que contienen microcápsulas según unas de las reivindicaciones 3 a 7.
9. Uso no terapéutico de las microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 a 7 como agente biocida o en agentes biocidas.

10. Materiales técnicos que contienen los agentes biocidas según la reivindicación 8 o microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 a 7.

5 11. Uso de microcápsulas según una de las reivindicaciones 3 a 7 o de los agentes biocidas según la reivindicación 8 para la protección de materiales técnicos.