

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 562**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 25/28</b>	(2006.01)
<b>A01N 33/18</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/30</b>	(2006.01)
<b>A01P 13/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/75</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2016 PCT/EP2016/060397**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202500**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2016 E 16722167 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3310165**

54 Título: **Microcápsulas plaguicidas con un revestimiento que se constituye de diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato cicloalifático, y diamina alifática**

30 Prioridad:

**19.06.2015 EP 15172815**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOLB, KLAUS;  
GREGORI, WOLFGANG;  
STEINBRENNER, ULRICH y  
PARRA RAPADO, LILIANA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

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

ES 2 760 562 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

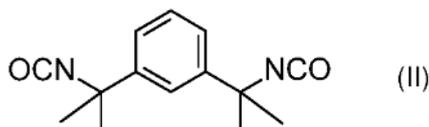
Microcápsulas plaguicidas con un revestimiento que se constituye de diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato cicloalifático, y diamina alifática

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende microcápsulas, que comprenden un revestimiento de poliurea y un núcleo, en la que el núcleo comprende un plaguicida no hidrosoluble y el revestimiento comprende un producto de polimerización de un diisocianato de tetrametilxilileno, un diisocianato cicloalifático y una diamina alifática; a un método para preparar la composición, que comprende las etapas de poner en contacto agua, el plaguicida, el diisocianato de tetrametilxilileno, el diisocianato cicloalifático y la diamina alifática; y un método para controlar los hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no convenientes y/o el ataque de insectos o ácaros no convenientes y/o para regular el crecimiento de plantas, en la que la composición puede actuar sobre las respectivas plagas o su entorno o las plantas de cultivo, con el fin de protegerlas contra la plaga respectiva, sobre el suelo y/o sobre las plantas no convenientes y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno, en la que se excluye el tratamiento terapéutico de organismo humano o animal. Las microcápsulas agroquímicas que comprenden un revestimiento de poliurea y un núcleo plaguicida se conocen, pero requieren todavía de algunas mejoras. El documento US 2003/119675 divulga una suspensión de microcápsula que comprende: A) microcápsulas, cuyo revestimiento se constituye de mezclas de diisocianato de toluileno y metilbis- (ciclohexil-4-isocianato) con una diamina y/o poliamina y un núcleo que contiene un plaguicida sólido, un hidrocarburo alifático líquido y un agente dispersante polimérico soluble en aceite y B) una fase acuosa, que puede contener aditivos y plaguicidas adicionales en forma no encapsulada. El documento US 5925595 divulga una microcápsula con (a) una pared de cápsula que se constituye de: (i) un triisocianato que resulta un aducto de isocianatos alifáticos lineales; (ii) un diisocianato alifático que contiene un cicloalifático o fracción de anillo aromático, y (iii) una poliamina; y (b) un núcleo que comprende dos sustancias químicas nucleares diferentes. El documento US 2012/245027 divulga una composición que comprende microcápsulas que contienen materiales microencapsulados (por ejemplo, plaguicidas) que tienen una baja solubilidad en agua, en la que una pared de las microcápsulas se forma por medio de una reacción de polimerización interfacial de un isocianato aromático, un isocianato alifático y un derivado de acetileno carbamida.

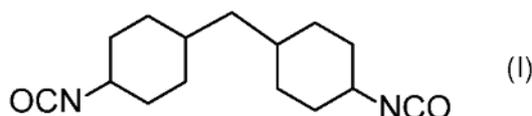
Los objetos se disolvieron mediante una composición que comprende microcápsulas, que comprenden un revestimiento de poliurea y un núcleo, en la que el núcleo comprende una plaguicida no hidrosoluble y el revestimiento comprende un producto de polimerización de

30 a) polimerización de un diisocianato de tetrametilxilileno,  
b) un diisocianato cicloalifático, y  
c) una diamina alifática.

Un diisocianato de tetrametilxilileno adecuado puede ser un diisocianato de tetrametilxilileno con sustitución meta o para. Preferiblemente, el diisocianato de tetrametilxilileno es el compuesto de fórmula (II)



35 Diisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforona diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), ciclohexan-1,4-diisocianato, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de 2,2'-díciclohexilmetano, diisocianato de 2,4'-díciclohexilmetano, o diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano. Preferiblemente, el diisocianato cicloalifático es diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, que corresponde al compuesto de fórmula (I)



45 Diaminas alifáticas adecuadas son de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en las que n es un número entero de 2 a 8 (preferiblemente 4 a 6). Ejemplos de dichas diaminas incluyen etilendiamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina y hexametilendiamina. Una diamina alifática preferida es la hexametilendiamina.

La relación de peso del diisocianato de tetrametilxilileno con respecto al diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I)) se encuentra normalmente en el rango de 25:1 a 2:1, preferiblemente de 15:1 a 4:1, y en particular de 12:1 a 7:1.

5 El revestimiento de poliurea comprende normalmente al menos 35% en peso, preferiblemente al menos 45% en peso, y en particular al menos 55% en peso del diisocianato de tetrametilxilileno. El revestimiento de poliurea comprende normalmente del 35 al 85% en peso, preferiblemente del 45 al 80% en peso, y en particular del 55 al 75% en peso del diisocianato de tetrametilxilileno. El % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno en el revestimiento de poliurea puede referirse a la cantidad total de monómeros.

10 El revestimiento de poliurea comprende normalmente hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 40% en peso, y en particular hasta 35% en peso del diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de fórmula (I)). El revestimiento de poliurea comprende normalmente del 1 al 30% en peso, preferiblemente del 2 al 20% en peso, y en particular del 4 al 12% en peso del diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I)). El % en peso de diisocianato cicloalifático en el revestimiento de poliurea puede referirse a la cantidad total de monómeros.

15 El revestimiento de poliurea comprende normalmente hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 35% en peso, y en particular hasta 30% en peso de la diamina alifática (por ejemplo, de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en la que n es un número entero de 2 a 8). El revestimiento de poliurea comprende normalmente del 1 al 50% en peso, del 1-30% en peso, preferiblemente del 2 al 20% en peso o del 15 al 35% en peso y en particular del 25 al 35% en peso de la diamina alifática (por ejemplo, de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en la que n es un número entero de 2 a 8). El % en peso de diamina alifática en el revestimiento de poliurea puede referirse a la cantidad total de monómeros.

20 El revestimiento de poliurea puede comprender poliisocianatos adicionales, que tienen al menos dos grupos isocianato y que resultan diferentes con respecto al diisocianato de tetrametilxilileno y con respecto al diisocianato cicloalifático. Normalmente, el revestimiento de poliurea comprende hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, y en particular hasta 1% en peso de los poliisocianatos adicionales. El % en peso de los poliisocianatos adicionales en el revestimiento de poliurea puede referirse a la cantidad total de monómeros.

25 El revestimiento de poliurea puede comprender poliaminas adicionales, que tienen al menos dos grupos amina y que resultan diferentes con respecto a la diamina alifática. Normalmente, el revestimiento de poliurea comprende hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, y en particular hasta 1% en peso de las poliaminas adicionales. El % en peso de las poliaminas adicionales en el revestimiento de poliurea puede referirse a la cantidad total de monómeros.

30 La relación de peso del núcleo con respecto al revestimiento de poliurea se encuentra normalmente en el rango de 50:1 a 5:1, preferiblemente de 40:1 a 10:1, y en particular de 30:1 a 15:1. El peso del núcleo puede basarse en las cantidades de plaguicida, y, de manera opcional, en el disolvente orgánico inmiscible en agua, y, de manera opcional, en los disolventes adicionales. El peso del revestimiento de poliurea puede basarse en las cantidades del diisocianato de tetrametilxilileno, el diisocianato de cicloalifático, la diamina alifática, y, de manera opcional, los poliisocianatos adicionales, y las poliaminas adicionales.

35 En una forma preferida, el revestimiento de poliurea comprende del 35 al 85% en peso del diisocianato de tetrametilxilileno, del 1 al 30% en peso del diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I)), del 1 al 30% en peso de la diamina alifática (por ejemplo de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en la que n es un número entero de 2 a 8), hasta el 10% en peso de los poliisocianatos adicionales, hasta el 10% en peso de las poliaminas adicionales, y la relación de peso del diisocianato de tetrametilxilileno con respecto al diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I)) se encuentra en el rango de 25:1 a 2:1, y la relación de peso del núcleo con respecto al revestimiento de poliurea se encuentra en el rango de 50:1 a 5:1.

40 En otra forma preferida, el revestimiento de poliurea comprende del 45 al 80% en peso del diisocianato de tetrametilxilileno, del 2 al 20% en peso del diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de fórmula (I)), del 15 al 35% en peso de la diamina alifática (por ejemplo, de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en la que n es un número entero de 2 a 8), hasta 5% en peso de los poliisocianatos adicionales, hasta 5% en peso de las poliaminas adicionales, y la relación de peso del diisocianato de tetrametilxilileno con respecto al diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I)) se encuentra en el rango de 15:1 a 4:1, y la relación de peso del núcleo con respecto al revestimiento de poliurea se encuentra en el rango de 40:1 a 10:1.

45 En otra forma preferida, el revestimiento de poliurea comprende del 55 al 75% en peso del diisocianato de tetrametilxilileno, del 4 al 12% en peso del diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de fórmula (I)), del 25 al 35% en peso de la diamina alifática (por ejemplo, de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en la que n es un número entero de 4 a 8), hasta 1% en peso de los poliisocianatos adicionales, hasta 1% en peso de las poliaminas adicionales, y la relación de peso del diisocianato de tetrametilxilileno con respecto al diisocianato cicloalifático (por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I)) es de 12:1 a 7:1, y la relación de peso del núcleo con respecto al revestimiento de poliurea se encuentra en el rango de 30:1 a 15:1.

55 Las microcápsulas con un revestimiento de poliurea pueden prepararse por analogía con respecto a la técnica anterior. Se preparan preferiblemente mediante un proceso de polimerización interfacial de un material de formación de pared de polímero adecuado, tal como un diisocianato y una diamina. La polimerización interfacial se realiza normalmente en una emulsión o suspensión acuosa de aceite en agua del material de núcleo que contiene disuelto allí al menos una parte del material formador de pared de polímero. Durante la polimerización, el polímero se separa del material

- de núcleo y se dirige a la superficie límite entre el material de núcleo y el agua formando así la pared de la microcápsula. De este modo, se puede obtener una suspensión acuosa del material de microcápsula. Métodos adecuados para procesos de polimerización interfacial para preparar microcápsulas que contienen compuestos plaguicidas se han divulgado en la técnica anterior. De manera general, la poliurea se forma mediante la reacción de al menos un diisocianato con al menos una diamina para formar un revestimiento de poliurea.
- El tamaño promedio de las microcápsulas (promedio  $z$  por medio de dispersión de luz; preferiblemente un promedio  $D_{4,3}$ ) es 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 1 a 15  $\mu\text{m}$ , y especialmente 2 a 10  $\mu\text{m}$ .
- El núcleo de las microcápsulas puede comprender un disolvente orgánico inmiscible en agua. Ejemplos adecuados para disolventes orgánicos inmiscibles en agua incluyen
- un disolvente hidrocarbonado tal como hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos (por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilado o sus derivados, fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto (tales como queroseno, combustible diésel, aceites de alquitrán de hulla));
  - un aceite vegetal tal como aceite de maíz, aceite de colza;
  - un éster de ácido graso tal como éster de alquilo  $C_{1-10}$  de un ácido graso  $C_{10-22}$ ; o
  - ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales como el éster metílico de aceite de colza o el éster metílico de aceite de maíz
  - grasas y aceites parcialmente saponificados
  - colofonias y aceites de colofonia.
- Además resultan posibles mezclas de los disolventes orgánicos inmiscibles en agua que se mencionan anteriormente. El disolvente orgánico inmiscible en agua se encuentra normalmente disponible a nivel comercial, tal como los hidrocarburos bajo los nombres comerciales Solvesso® 200, Aromatic® 200, o Caromax® 28. Los hidrocarburos aromáticos pueden usarse en función de sus propiedades de naftaleno agotado. Disolventes orgánicos inmiscibles en agua preferidos incluyen hidrocarburos, en particular hidrocarburos aromáticos.
- Preferiblemente, el disolvente orgánico inmiscible en agua tiene una solubilidad en agua de hasta 20 g/l a 20 °C, más preferiblemente, de hasta 5 g/l y, en particular, de hasta 0,5 g/l.
- Normalmente, el disolvente orgánico inmiscible en agua tiene un punto de ebullición superior a 100 °C, preferiblemente superior a 150 °C, y en particular superior a 180 °C.
- En una forma preferida, el núcleo de la microcápsula puede comprender hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, y en particular hasta 1% en peso del disolvente orgánico inmiscible en agua.
- El núcleo de las microcápsulas puede comprender disolventes adicionales, por ejemplo, hasta 30% en peso, preferiblemente hasta 15% en peso, en base a la cantidad total de todos los disolventes en el núcleo.
- El núcleo de la microcápsula puede comprender al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, y en particular, al menos 99% en peso de la suma del plaguicida, de manera opcional, del disolvente orgánico inmiscible en agua, y, de manera opcional, del disolvente adicional. En otra forma, el núcleo de la microcápsula puede consistir en el plaguicida, de manera opcional, el disolvente orgánico inmiscible en agua, y de manera opcional, el disolvente adicional.
- En una forma preferida, el núcleo de la microcápsula puede comprender al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, y en particular al menos 99% en peso del plaguicida.
- La composición puede ser una composición acuosa, que puede comprender una fase acuosa (por ejemplo, una fase acuosa continua). La composición acuosa puede comprender al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 25% en peso, y en particular al menos 35% en peso de agua. Normalmente, las microcápsulas se suspenden en la fase acuosa de la composición acuosa.
- Preferiblemente, la composición es una composición acuosa y la fase acuosa comprende un lignosulfonato. Los lignosulfonatos que resultan adecuados incluyen las sales de metales alcalinos y/o sales de metales alcalinotérreos y/o sales de amonio, por ejemplo las sales de amonio, sodio, potasio, calcio o magnesio del ácido lignosulfónico. Las sales de sodio, potasio y/o calcio se usan preferiblemente de manera muy en particular. Naturalmente, el término lignosulfonatos abarca además la mezcla de sales de diferentes iones, tales como lignosulfonato de potasio/sodio, lignosulfonato de potasio/calcio y similares, en particular lignosulfonato de sodio/calcio.
- El lignosulfonato puede basarse en ligninas tipo kraft. Las ligninas tipo kraft se obtienen en un proceso de pulpeo de ligninas con hidróxido de sodio y sulfuro sódico. Las ligninas tipo kraft pueden sulfurarse para obtener el lignosulfonato.

La masa molecular del lignosulfonato puede variar de 500 a 20000 g/mol. Preferiblemente, el lignosulfonato tiene un peso molecular de 700 a 10000 g/mol, más preferiblemente de 900 a 7000 g/mol, y en particular de 1000 a 5000 g/mol.

5 El lignosulfonato resulta normalmente hidrosoluble (por ejemplo, a 20 °C), por ejemplo al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso, y en particular al menos 20% en peso.

La composición acuosa comprende normalmente del 0,1 al 5,0% en peso, preferiblemente del 0,3 al 3,0% en peso, y en particular del 0,5 al 2,0% en peso del lignosulfonato.

10 El término plaguicida se refiere normalmente a al menos una sustancia activa que se selecciona a partir del grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, protectores, bioplaguicidas y/o reguladores del crecimiento. Los plaguicidas preferidos incluyen fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Los plaguicidas especialmente preferidos son los herbicidas. Mezclas de plaguicidas de dos o más de las clases que se mencionan anteriormente pueden usarse también. El trabajador experto está familiarizado con dichos plaguicidas, que pueden encontrarse en, por ejemplo, el Pesticide Manual, 16th Ed. (2013), The British Crop Protection Council, Londres.

15 Insecticidas adecuados incluyen insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas organoclorados, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemicinas, análogos de la hormona juvenil, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de neurotoxina, benzoinureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI, e insecticidas tales como cloropicrina, pimetrozina, flonicamid, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafentiuron, propargita, tetradifon, clorfenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnon, acequinocilo, fluacirpirim, rotenona, o sus derivados. Fungicidas adecuados incluyen fungicidas de las

20 clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotriazolones, benzotriazinas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácido carboxílico, cloronitrilos, cianoacetamidoximas, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, dinitrofenilcrononatos, ditiocarbamatos, ditiolanos, fosfonatos de etilo, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxil-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles,

25 imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfollinas, N-fenilcarbamatos, oxazolindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, peptidilpirimidinnucleósidos, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftálicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazololinonas, quinoleínas, quinonas, sulfamidas, sulfamoiiltriazoles, tiazolocarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles. Herbicidas adecuados incluyen herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotriazinonas, bupiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difeniléter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolindionas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolindionas, oxiacetamidas,

35 ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolinonas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriázolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, triketones, uracilos, ureas. Preferiblemente, el plaguicida es un herbicida, tal como pendimetalina.

40

El plaguicida no es hidrosoluble. El plaguicida puede tener solubilidad en agua de hasta 10 g/l, preferiblemente hasta 1 g/l y, en particular, hasta 0,5 g/l, a 20 °C.

El plaguicida puede ser líquido o sólido a 20 °C, en el que se prefiere la forma líquida. En una forma, el plaguicida tiene un punto de fusión de 0 a 120 °C, preferiblemente de 20 a 90 °C, y en particular de 35 a 70 °C.

45 El núcleo comprende normalmente el plaguicida en forma líquida (por ejemplo, cuando el núcleo se encuentra libre del disolvente orgánico inmiscible en agua; o cuando el núcleo consiste en el plaguicida), o disuelto en el disolvente orgánico inmiscible en agua. Preferiblemente, el núcleo comprende el plaguicida en forma líquida (por ejemplo, cuando el núcleo se encuentra libre del disolvente orgánico inmiscible en agua; o cuando el núcleo consiste en el plaguicida).

50 La composición (por ejemplo, la composición acuosa) contiene normalmente al menos 1% en peso de plaguicida encapsulado, preferiblemente al menos 3% en peso y en particular al menos 10% en peso.

La composición puede comprender un plaguicida no encapsulado. Este plaguicida no encapsulado puede presentarse en forma disuelta, o como una suspensión, emulsión o suspoemulsión. Puede ser idéntico o diferente con respecto al plaguicida en el núcleo. La composición acuosa puede comprender el plaguicida no encapsulado en la fase acuosa. La composición acuosa contiene normalmente al menos 1% en peso de plaguicida no encapsulado, preferiblemente

55 al menos 3% en peso y en particular al menos 10% en peso.

La composición puede contener además una sal inorgánica hidrosoluble, que puede resultar a partir de la preparación de las microcápsulas o que se puede agregar a partir de entonces. Si está presente, la concentración de la sal inorgánica hidrosoluble puede variar de 1 a 200 g/l, preferiblemente de 2 a 150 g/l y especialmente de 10 a 130 g/l. La

solubilidad en agua de la sal se refiere a la solubilidad en agua de al menos 50 g/l, en particular al menos 100 g/l o incluso al menos 200 g/l a 20 °C.

5 Dichas sales inorgánicas se seleccionan preferiblemente a partir de sulfatos, cloruros, nitratos, fosfatos mono y dihidrógenos de metales alcalinos, los sulfatos, cloruros, nitratos, fosfatos mono y dihidrógenos de amoníaco, cloruros y nitratos de metales alcalinotérreos y sulfato de magnesio. Los ejemplos incluyen cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, monohidrógeno fosfato de sodio, monohidrógeno fosfato de potasio, dihidrógeno fosfato de sodio, dihidrógeno fosfato de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, sulfato de magnesio, cloruro de amonio, sulfato de amonio, monohidrógeno fosfato de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio y similares. Sales inorgánicas preferidas incluyen cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, sulfato de amonio y sulfato de magnesio, prefiriéndose especialmente el sulfato de amonio y el sulfato de magnesio.

10 En otra realización, la composición no contiene o contiene menos de 10 g/l, en particular, menos de 1 g/l de la sal inorgánica hidrosoluble.

15 La composición puede comprender un glicol, tal como etilenglicol, propilenglicol. La composición puede comprender de 1 a 250 g/l, preferiblemente de 10 a 150 g/l y especialmente de 30 a 100 g/l del glicol.

20 La composición puede comprender auxiliares adicionales fuera de las microcápsulas, por ejemplo, en la fase acuosa de la composición acuosa. Ejemplos de auxiliares adecuados incluyen tensioactivos, dispersantes, emulsionantes, humectantes, adyuvantes, solubilizantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humectantes, repelentes, atrayentes, estimulantes de alimentación, agente compatibilizante, bactericidas, agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, colorantes, taquificantes y aglutinantes.

25 Tensioactivos adecuados incluyen compuestos tensioactivos, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros de bloque, polielectrolitos y mezclas de estos. Dichos tensioactivos pueden usarse como emulsionantes, dispersantes, solubilizantes, humectantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores o adyuvantes. Ejemplos de tensioactivos se enumeran en McCutcheon, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, EE. UU., 2008 (International Ed. o North American Ed.).

30 Tensioactivos aniónicos adecuados incluyen sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos, y mezclas de estos. Ejemplos de sulfonatos incluyen alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, alfa-olefinsulfonatos, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil y tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Ejemplos de sulfatos incluyen sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de fosfatos incluyen fosfatoésteres. Ejemplos de carboxilatos incluyen alquilcarboxilatos y alcohol carboxilado o alquilfenoletoxilatos. El término sulfonatos se refiere a compuestos que son diferentes de los lignosulfonatos.

35 Tensioactivos no iónicos adecuados incluyen alcoxilatos, amidas de ácidos grasos N-sustituidos, óxidos de amina, tensioactivos en base a ésteres y azúcares, tensioactivos poliméricos y mezclas de estos. Ejemplos de alcoxilatos incluyen compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que han sido alcoxilados con 1 a 50 equivalentes. Pueden emplearse óxido de etileno y/u óxido de propileno para la alcoxilación, preferiblemente óxido de etileno. Ejemplos de amidas de ácidos grasos N-sustituidos incluyen glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Ejemplos de ésteres incluyen ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Ejemplos de tensioactivos en base a azúcar incluyen sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y glucosa o alquilpoliglucósidos. Ejemplos de tensioactivos poliméricos incluyen caseros o copolímeros de vinilpirrolidona, vinilalcoholes o acetato de vinilo.

40 Tensioactivos catiónicos adecuados incluyen tensioactivos cuaternarios, por ejemplo compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Tensioactivos anfóteros adecuados incluyen alquilbetaínas e imidazolininas. Polímeros de bloque adecuados incluyen polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno, o del tipo A-B-C que comprende alcanol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Polielectrolitos adecuados incluyen poliácidos o polibases. Ejemplos de poliácidos incluyen sales alcalinas de ácido poliacrílico o polímeros de poliácidos en peine. Ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenaminas.

45 Adyuvantes adecuados incluyen compuestos que tienen una actividad plaguicida insignificante o incluso nula, y que mejoran el rendimiento biológico del compuesto I en la diana. Los ejemplos incluyen tensioactivos, minerales o aceites vegetales, y otros auxiliares. Ejemplos adicionales se enumeran en Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, capítulo 5. Espesantes adecuados incluyen polisacáridos (por ejemplo, goma xantana, carboximetilcelulosa), arcillas anorgánicas (orgánicamente modificadas o no modificadas), policarboxilatos, y silicatos.

50 Bactericidas adecuados incluyen derivados de bronopol e isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzotiazolinonas.

Agentes antiespumantes adecuados incluyen siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos.

Agentes anticongelantes adecuados incluyen urea, etilenglicol, propilenglicol, glicerol o formiato de potasio.

5 La presente invención se refiere además a un método para preparar la composición que comprende las etapas de poner en contacto agua, el pesticida, el diisocianato de tetrametilxilileno, el diisocianato cicloalifático y la diamina alifática. El contacto puede hacerse mezclando los componentes, por ejemplo, a temperaturas de 20 a 100 °C.

10 La presente invención se refiere además a un método para controlar hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no convenientes y/o ataque de insectos o ácaros no convenientes y/o para regular el crecimiento de plantas, en la que la composición de acuerdo con la invención puede actuar sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo con el fin de protegerlas contra la plaga respectiva, sobre el suelo y/o sobre plantas no convenientes y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno, en la que se excluye el tratamiento terapéutico de organismo humano o animal.

15 Ejemplos de plantas de cultivo adecuadas incluyen cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avena o arroz; remolacha, por ejemplo remolacha azucarera o forrajera; fruta de pepita, fruta de hueso y fruta blanda, por ejemplo, manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas; legumbres, por ejemplo frijoles, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; cultivos oleaginosos, por ejemplo, colza, mostaza, aceitunas, girasoles, coco, cacao, ricino, aceite de palma, maní o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabazas/zapallos, pepinos o melones; cultivos de fibras, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, por ejemplo, naranjas, limones, toronjas o mandarinas; plantas vegetales, por ejemplo, espinacas, lechugas, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, papas, calabazas/zapallos o pimientos; plantas de la familia del laurel, por ejemplo aguacates, canela o alcanfor; cultivos energéticos y cultivos industriales de materias primas, por ejemplo maíz, soja, trigo, colza, caña de azúcar o aceite de palma; maíz; tabaco; nueces; café; té; plátanos; vino (uvas de mesa y uvas para vinificación); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; hoja dulce (*Stevia rebaudania*); plantas de caucho y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas, y material de propagación, por ejemplo semillas, y productos cosechados de estas plantas.

25 La expresión plantas de cultivo incluye además aquellas plantas que se han modificado por reproducción, mutagénesis o métodos recombinantes, incluyendo los productos agrícolas biotecnológicos que están en el mercado o en proceso de desarrollo. Las plantas genéticamente modificadas son plantas cuyo material genético se ha modificado de una manera que no ocurre en condiciones naturales por hibridación, mutaciones o recombinación natural (a saber, recombinación del material genético). En la presente, uno o más genes se integrarán, como regla, en el material genético de la planta para mejorar las propiedades de la planta. Dichas modificaciones recombinantes comprenden además modificaciones postraduccionales de proteínas, oligo o polipéptidos, por ejemplo por medio de glucosilación o polímeros de unión tales como, por ejemplo, residuos prenilados, acetilados o farnesilados o residuos PEG.

30 El usuario aplica la composición de acuerdo con la invención normalmente desde un dispositivo de predosificación, un pulverizador de mochila, un tanque de pulverización, una aeronave de pulverización o un sistema de riego. Normalmente, la composición agroquímica se compone de agua, regulador y/o auxiliares adicionales con respecto a la concentración de aplicación conveniente y el licor de pulverización listo para usar o la composición agroquímica de acuerdo con la invención se obtienen de este modo. Normalmente, de 20 a 2000 litros, preferiblemente de 50 a 400 litros de licor de pulverización listo para usar se aplican por hectárea de área agrícola útil.

40 Diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y plaguicidas adicionales (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) pueden agregarse a las composiciones agroquímicas que los comprenden como premezcla o, si resulta adecuado, hasta inmediatamente antes de su uso (mezcla en tanque). Estos agentes pueden mezclarse con las composiciones de acuerdo con la invención en una relación de peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1.

45 Cuando se emplea en la protección de plantas, las cantidades de sustancias activas que se aplican resultan, dependiendo del tipo de efecto deseado, de 0,001 a 2 kg por ha, preferiblemente de 0,005 a 2 kg por ha, más preferiblemente de 0,05 a 0,9 kg por ha, en particular de 0,1 a 0,75 kg por ha. En el tratamiento de materiales de propagación de plantas tales como semillas, por ejemplo, mediante pulverización, recubrimiento o empapado de semillas, se requieren de manera general, cantidades de sustancia activa de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 1 a 1000 g, más preferiblemente de 1 a 100 g y de mayor preferencia de 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación de plantas (preferiblemente semilla).

55 La presente invención tiene diversas ventajas: la composición resulta estable durante el almacenamiento por un largo período, por ejemplo incluso en un amplio rango de temperatura; la composición puede aplicarse después de la dilución con agua sin obstruir las boquillas de pulverización; la composición resulta estable después de la dilución con agua; la composición puede mezclarse con diversos productos diferentes de protección de cultivos; existe una coloración reducida del equipo, los agricultores o el cultivo que se origina a partir de los plaguicidas de color; se reduce la volatilidad del plaguicida; se reduce la sensibilidad a los rayos UV; los plaguicidas resultan más estables después de la aplicación al cultivo.

Los ejemplos a continuación brindan una ilustración adicional de la invención, que no se limita, sin embargo, a estos ejemplos.

**Ejemplos**

TMXDI: Tetrametil-m-xilileno-diisocianato, CAS 2778-42-9.

Diisocianato cíclico: bis (4-isocianotociclohexil) metano (compuesto de fórmula (I)).

5 Aditivo A: sal de sodio del condensado de sulfonato de naftaleno.

Aditivo B: poliacrilato hidrofóbicamente modificado, dispersante polimérico aniónico, polvo, peso molecular 1-20 kDa, pH 7-8,5 (1% en peso en agua).

Lignosulfonato: sal de sodio de lignosulfonato, en base a lignina tipo kraft, peso molecular de aproximadamente 3000 g/mol, hidrosoluble, CAS 68512-34-5.

10 Ejemplo 1

La fase oleosa que comprende el plaguicida, TMXDI y diisocianato cíclico se añadió a 65 °C a la fase acuosa (que comprende lignosulfonato, sulfato de magnesio heptahidratado) y emulsionado utilizando un equipo de alto cizallamiento. Después de la emulsión, el dispositivo de emulsión se reemplazó por un agitador de bajo cizallamiento y se añadió la hexametildiamina. Posteriormente, la dispersión se agitó suavemente durante 30-60 minutos a 60 °C. 15 Bajo agitación, la solución final acuosa que comprende el aditivo A, goma xantana, un antiespumante de silicio y un biocida se agregó a la dispersión de la cápsula y el pH ajustado a pH 6-8 mediante el agregado de ácido acético. El tamaño medio de las microcápsulas resultó de 6,5 µm.

Tabla 1:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TMXDI	15,05
Diisocianato cíclico	1,67
Hexametildiamina	6,6
Lignosulfonato	12,5
Aditivo A	4,7
Sulfato de magnesio	114
Goma xantana	0,45
Antiespumante de silicio	0,6
Biocida	2
Agua	Ag 1,0 l

20 Ejemplo 2

Las microcápsulas se prepararon como en el Ejemplo 1. Las cantidades de los componentes se enumeran en la Tabla 2. El tamaño promedio de las microcápsulas resultó de 7 µm.

Tabla 2:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TMXDI	15,05
Diisocianato cíclico	1,67
Hexametildiamina	6,6

## ES 2 760 562 T3

Lignosulfonato	12,5
Aditivo A	5
1,2-propilenglicol	70
Goma xantana	2,5
Antiespumante de silicio	5
Biocida	2
Agua	Ag 1,0 l

### Ejemplo 3

5 Las microcápsulas se prepararon como en el Ejemplo 1. Las cantidades de los componentes se enumeran en la Tabla 3. El tamaño promedio de las microcápsulas resultó de 6,9  $\mu\text{m}$ .

Tabla 3:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TMXDI	15,05
Diisocianato cíclico	1,67
Hexametildiamina	6,6
Lignosulfonato	12,5
Aditivo B	5
Sulfato de magnesio	114
Goma xantana	0,45
Antiespumante de silicio	0,6
Biocida	2
Agua	Ag 1,0 l

### Ejemplo 4

10 Las muestras de las microcápsulas que se preparan en los Ejemplos 1, 2 y 3 de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1 se evaluaron en cuanto a la estabilidad de la dilución y la obstrucción de las boquillas de pulverización. Las muestras se diluyeron con agua para preparar una mezcla en tanque de pulverización adecuada para una tasa de aplicación de producto de 3 L/ha con 200 L/ha de agua. La mezcla en tanque de pulverización se hizo circular en un circuito de bomba en un tamiz metálico (150  $\mu\text{m}$ ). Después de 1 h, 2 h, 2,5 h y 4 h, el circuito se recargó con una nueva mezcla en tanque de pulverización. Luego, la circulación se detuvo durante la noche y se mantuvo a temperatura ambiente. Al día siguiente el circuito se recargó y se hizo circular durante otra hora. Al final se descargó el circuito y se evaluaron los residuos en los tamices. Se observaron pequeñas cantidades de residuo naranja, que no obstruyeron el tamiz.

15 De este modo, se demostró que las composiciones de los Ejemplos 1, 2 y 3 pueden aplicarse después de dilución con agua sin obstruir las boquillas de pulverización, y que la composición resulta estable después de dilución con agua.

20 Ejemplo 5 (comparativo)

## ES 2 760 562 T3

Las microcápsulas comparativas se prepararon de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1. Las cantidades de los componentes se enumeran en la Tabla 4. Básicamente, este ejemplo comparativo resultó idéntico con respecto a la composición del Ejemplo 1 pero no comprendió el diisocianato cíclico.

- 5 Se analizó una muestra de las microcápsulas que se prepararon en este Ejemplo 5 en cuanto a estabilidad de la dilución y obstrucción de las boquillas de pulverización según se describe en el Ejemplo 4. Después de las primeras 2 h, el tamiz metálico en el circuito de la bomba se obstruyó debido a las grandes cantidades de un residuo naranja. La circulación no pudo continuar.

- 10 De este modo, se demostró que la composición comparativa no se puede aplicar después de dilución con agua debido a la obstrucción de las boquillas de pulverización, y que la composición comparativa no resulta estable después de dilución con agua.

Tabla 4:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TMXDI	15
Diisocianato cíclico	-
Hexametildiamina	6
Lignosulfonato	11
Aditivo A	4
Sulfato de magnesio	100
Goma xantana	0,4
Antiespumante de silicio	0,5
Biocida	2
Agua	Ag 1,0 l

### Ejemplo 6 (comparativo)

- 15 Las microcápsulas se prepararon de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, dando como resultado un tamaño promedio de las microcápsulas. Las cantidades de los componentes se enumeran en la Tabla 5.

- 20 A modo de comparación, la receta en la Tabla 5 se modificó sustituyendo, sobre una base molar, el TMXDI por una mezcla isómera que se dispone comercialmente de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato (TDI). Los intentos de lograr la encapsulación de acuerdo con la manera que se describe en el Ejemplo 1 no funcionaron. Después del agregado de hexametildiamina, la viscosidad de la solución acuosa resultante aumentó y se obtuvo una pulpa pegajosa que comprende las microcápsulas regulares, así como grandes cantidades de partículas de polímero. La pulpa no pudo procesarse más y se desechó.

Tabla 5:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TDI	15,05
Diisocianato cíclico	1,67
Hexametildiamina	6,6
Lignosulfonato	15
Aditivo A	12

## ES 2 760 562 T3

Aditivo B	15
Sulfato de magnesio	120
Goma xantana	0,45
Antiespumante de silicio	1
Biocida	2
Agua	Ag 1,0 l

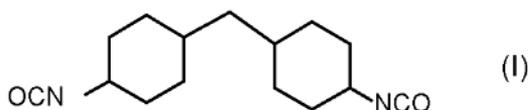
**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende microcápsulas, que comprenden un revestimiento de poliurea y un núcleo, en la que el núcleo comprende un plaguicida y el revestimiento comprende un producto de polimerización de

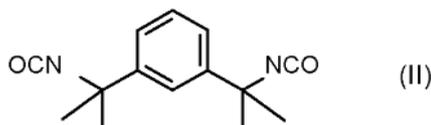
- 5 a) un diisocianato de tetrametilxilileno,  
 b) un diisocianato cicloalifático, y  
 c) una diamina alifática,

y en la que el plaguicida tiene preferiblemente una solubilidad en agua de hasta 10 g/l a 20 °C.

10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 donde el diisocianato cicloalifático es el compuesto de fórmula (I)



3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el diisocianato de tetrametilxilileno es el compuesto de fórmula (II)



15 4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde la diamina alifática es de la fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , en la que n es un número entero de 2 a 8.

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de peso del núcleo con respecto al revestimiento de poliurea se encuentra en el rango de 50:1 a 5:1, preferiblemente de 40:1 a 10:1, y en particular de 30:1 a 15:1.

20 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de peso del diisocianato de tetrametilxilileno con respecto al diisocianato cicloalifático se encuentra en el rango de 25:1 a 2:1, preferiblemente de 15:1 a 4:1, y en particular de 12:1 a 7:1.

7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el revestimiento de poliurea comprende al menos 45% en peso del diisocianato de tetrametilxilileno.

25 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el revestimiento de poliurea comprende hasta 20% en peso del diisocianato cicloalifático.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el revestimiento de poliurea comprende hasta 10% en peso de poliisocianatos adicionales, que tienen al menos dos grupos isocianato y que resultan diferentes con respecto al diisocianato tetrametilxilileno y con respecto al diisocianato cicloalifático.

30 10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el revestimiento de poliurea comprende hasta 10% en peso de poliaminas adicionales, que tienen al menos dos grupos amina y que resultan diferentes con respecto a la diamina alifática.

11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde la composición resulta una composición acuosa y la fase acuosa comprende un lignosulfonato.

35 12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde la composición comprende del 0,3 a 3,0% en peso del lignosulfonato.

13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el núcleo comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua.

40 14. Un método para preparar la composición según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que comprende las etapas de poner en contacto agua, el pesticida, el diisocianato de tetrametilxilileno, el diisocianato cicloalifático y la diamina alifática.

15. Un método para controlar hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no convenientes y/o el ataque de insectos o ácaros no convenientes y/o para regulación del crecimiento de plantas, en la que la composición según se

5 define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 puede actuar sobre las respectivas plagas o su entorno o las plantas de cultivo, con el fin de protegerlas contra la plaga respectiva, sobre el suelo y/o sobre las plantas no convenientes y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno, a excepción de métodos para tratamiento del organismo humano u organismo animal mediante terapia.