

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 524**

51 Int. Cl.:

C05G 3/08 (2006.01)

C05C 1/00 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

C05C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2015 PCT/US2015/028843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15168593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2015 E 15785632 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3137437**

54 Título: **Composición inhibidora de nitrificación microencapsulada**

30 Prioridad:

02.05.2014 US 201461988056 P

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

17.06.2020

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268, US**

72 Inventor/es:

**HITESHKUMAR, DAVE;
LIU, LEI;
BOUCHER, RAYMOND E., JR.;
POWELS, GREG;
WILLIAMS, ALEX y
BURKHART, MIRIAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 767 524 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

Composición inhibidora de nitrificación microencapsulada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición inhibidora de nitrificación mejorada y a su uso en aplicaciones agrícolas.

Antecedentes y compendio

10 Los compuestos de (triclorometil)piridina, tales como nitrapirina, se han utilizado como inhibidores de nitrificación combinados con fertilizantes como se describe en el documento U.S. 3,135,594, que se incorpora a la presente memoria como referencia. Estos compuestos mantienen el nitrógeno de amonio aplicado en forma de amonio (nitrógeno estabilizado), lo que mejora el rendimiento del cultivo. Sería deseable aplicar ampliamente estos compuestos con fertilizante nitrogenado en el momento de la siembra, pero debido a las posibles pérdidas por volatilidad, estos métodos de aplicación generalmente no son satisfactorios. Además, se ha añadido nitrapirina al amoníaco anhidro, que por defecto se debe inyectar en el suelo.

15 Se han aplicado otras formulaciones de nitrapirina a la superficie del suelo, pero deben incorporarse mecánicamente o regarse en el suelo en el plazo de las 8 horas posteriores a la aplicación para superar las pérdidas por volatilidad. Finalmente, las formulaciones de nitrapirina en cápsulas de liberación rápida o de descarga encapsuladas con lignosulfonatos también se han descrito en el documento U.S. 4,746,513, que se incorpora en la presente memoria como referencia. Sin embargo, aunque la liberación de nitrapirina se retrasa por la encapsulación, las cápsulas liberan toda la nitrapirina al ponerse en contacto con la humedad, mostrando las mismas desventajas de estabilidad y volatilidad que los métodos de aplicación anteriores. Adicionalmente, estas formulaciones son difíciles y costosas de producir y no se pueden utilizar con fertilizantes líquidos de nitrato de amonio y urea ("UAN").

20 La encapsulación de policondensación, como se describe en el documento U.S. 5,925,464, se ha utilizado para encapsular ingredientes activos desde el punto de vista agrícola, particularmente para mejorar la seguridad de manejo y la estabilidad de almacenamiento del ingrediente activo mediante el uso de poliuretano en lugar de encapsulantes de poliurea. El documento US 2009/227458 A1 describe una suspensión en microcápsulas que comprende una pared de microcápsulas producida por una reacción de policondensación interfacial entre un isocianato polimérico y una poliamina para formar una cubierta de poliurea que tiene un porcentaje en peso de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 por ciento del peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas y un compuesto de (triclorometil)piridina encapsulado con una cubierta de poliurea.

30 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de suministrar inhibidores de nitrificación tales como (triclorometil)piridinas, que muestran una mayor estabilidad a largo plazo sobre el terreno, mientras mantienen niveles de eficacia comparables a los de las formulaciones inhibidoras de nitrificación no encapsuladas. La invención está definida por las reivindicaciones.

35 Un primer conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas, que comprende: (a) una fase suspendida, incluyendo la fase suspendida una pluralidad de microcápsulas, las microcápsulas teniendo un tamaño volumétrico mediano de las partículas de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micras, en donde las microcápsulas comprenden: (1) una pared de microcápsula producida por una reacción de policondensación interfacial entre un isocianato polimérico y una poliamina para formar una cubierta de poliurea que tiene un porcentaje en peso de 0,2 a 40 por ciento del peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas, y (2) núcleo sustancialmente líquido, el núcleo sustancialmente líquido está encapsulado dentro de la cubierta de poliurea, en donde el núcleo sustancialmente líquido incluye 2-cloro-6-(triclorometil)piridina, pero no más de 60 por ciento en peso de la microcápsula completa y el núcleo sustancialmente líquido incluye no más de 1,0 por ciento en peso de 2-cloro-6-(triclorometil)piridina sólida, según se determina a una temperatura de al menos 15°C; y (b) una fase acuosa, en donde la fase acuosa incluye al menos 1,0 por ciento en peso de disolvente aromático, en algunas realizaciones preferidas el disolvente aromático en la fase acuosa se añade después de la formación de las microcápsulas.

45 Un segundo conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el primer conjunto de realizaciones y que incluye adicionalmente: al menos un estabilizador iónico presente en la fase acuosa.

50 Un tercer conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el primer o segundo conjunto de realizaciones, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: compuestos aromáticos ligeros, compuestos aromáticos ligeros con contenido reducido de naftaleno, compuestos aromáticos pesados y compuestos aromáticos pesados con contenido reducido de naftaleno.

55 Un cuarto conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el tercer conjunto de realizaciones, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa consiste en compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno.

- Un quinto conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el cuarto conjunto de realizaciones en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 10% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno.
- 5 Un sexto conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el cuarto conjunto de realizaciones en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 5% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno.
- 10 Un séptimo conjunto de realizaciones que incluye una formulación de microcápsulas de acuerdo con el cuarto conjunto de realizaciones, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 2,5% en peso y aproximadamente 3,0% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno.
- 15 Un octavo conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el tercer conjunto de realizaciones en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa consiste en compuestos aromáticos pesados C10-C13.
- Un noveno conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el octavo conjunto de realizaciones en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 10% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13.
- 20 Un décimo conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el octavo conjunto de realizaciones, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 5% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13.
- Un undécimo conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el octavo conjunto de realizaciones, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 2,5% en peso y aproximadamente 3,0% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13.
- 25 Un duodécimo conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el primer, segundo, tercer, cuarto, quinto, sexto, séptimo, octavo, noveno, décimo u undécimo conjunto de realizaciones en donde las microcápsulas tienen un tamaño volumétrico mediano de las partículas de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 micras.
- 30 Un decimotercer conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el primer, segundo, tercer, cuarto, quinto, sexto, séptimo, octavo, noveno, décimo, undécimo o duodécimo conjunto de realizaciones, en donde la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:0,75 a aproximadamente 1:100.
- 35 Un decimocuarto conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el decimotercer conjunto de realizaciones en donde la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:7.
- Un decimoquinto conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el decimotercer conjunto de realizaciones en donde la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:4.
- 40 Un conjunto decimosexto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con el primer, segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto, séptimo, octavo, noveno, décimo, undécimo, duodécimo, decimotercer, decimocuarto o decimoquinto conjuntos de realizaciones en donde el isocianato polimérico es polifenilisocianato de polimetileno.
- 45 Un decimoséptimo conjunto de realizaciones que incluye una formulación en suspensión en microcápsulas de acuerdo con la primera, segunda, tercera, cuarta, quinta, sexta, séptima, octava, novena, décima, undécima, duodécima, decimotercera, decimocuarta, decimoquinta o decimosexta realizaciones que incluye adicionalmente un fertilizante nitrogenado.
- Un decimoctavo conjunto de realizaciones de acuerdo con la decimoséptima realización en donde el fertilizante nitrogenado es nitrato de amonio y urea.
- 50 Un decimonoveno conjunto de realizaciones que comprende los métodos para suprimir la nitrificación de nitrógeno de amonio en un medio de crecimiento vegetal que comprende la etapa de aplicar las formulaciones en suspensión en microcápsulas de la primera, segunda, tercera, cuarta, quinta, sexta, séptima, octava, novena, décima, undécima, duodécima, decimotercera, decimocuarta, decimoquinta, decimosexta, decimoséptima, decimoctava y decimonovena realizaciones a un medio de crecimiento de plantas.
- Un vigésimo conjunto de realizaciones de acuerdo con el decimonoveno conjunto de realizaciones en donde las

formulaciones se incorporan al medio de crecimiento.

Un vigésimo primer conjunto de realizaciones de acuerdo con el vigésimo conjunto de realizaciones en donde las formulaciones se aplican a la superficie de un medio de crecimiento de la planta.

5 Un vigésimo segundo conjunto de realizaciones, que incluye un método para inhibir la nitrificación, en donde la formulación de acuerdo con el primero, segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto, séptimo, octavo, noveno, décimo, undécimo, duodécimo, decimotercero, decimocuarto, decimoquinto o decimosexto se aplica combinada con un plaguicida o secuencialmente con un plaguicida.

Un vigésimo tercer conjunto de realizaciones que incluye el método de acuerdo con el vigésimo segundo conjunto de realizaciones en donde las formulaciones se aplican junto con un fertilizante nitrogenado.

10 Un vigésimo cuarto conjunto de realizaciones de acuerdo con el vigésimo tercer conjunto de realizaciones, en donde el fertilizante nitrogenado es nitrato de amonio y urea. Una formulación en suspensión en microcápsulas, que comprende: una fase suspendida, incluyendo la fase suspendida una pluralidad de microcápsulas, teniendo las microcápsulas un tamaño volumétrico mediano de las partículas de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micras, en donde las microcápsulas comprenden: (1) una pared de microcápsulas producida por una reacción de policondensación interfacial entre un isocianato polimérico y una poliamina para formar una cubierta de poliurea que tiene un porcentaje en peso de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 40 por ciento del peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas, y (2) un núcleo sustancialmente líquido, el núcleo sustancialmente líquido está encapsulado dentro de la cubierta de poliurea, en donde el núcleo sustancialmente líquido incluye no más de 40 por ciento en peso de 2-cloro-6-(triclorometil)piridina de la microcápsula completa; y (b) una fase acuosa, en donde la fase acuosa incluye al menos aproximadamente 1,0 por ciento en peso de disolvente aromático, en donde se añade al menos 1,0 por ciento de disolvente aromático a la fase acuosa después de la formación de las microcápsulas.

15 Adicionalmente se describe en la presente memoria una formulación en suspensión en microcápsulas que comprende: una fase suspendida de una pluralidad de microcápsulas que tiene un tamaño volumétrico mediano de las partículas de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micras, en donde una microcápsula comprende: una pared de microcápsula producida por una reacción de policondensación interfacial entre un isocianato polimérico y una poliamina para formar una cubierta de poliurea que tiene un porcentaje en peso de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 por ciento del peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas, y un compuesto encapsulado dentro de la cubierta de poliurea en donde dicho compuesto es 2-cloro-6-(triclorometil)piridina; y una fase acuosa que incluye un estabilizador iónico y un disolvente aromático disperso.

20 En algunas realizaciones, el disolvente aromático disperso es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: compuestos aromáticos ligeros, compuestos aromáticos ligeros con contenido reducido de naftaleno, compuestos aromáticos pesados y compuestos aromáticos pesados con contenido reducido de naftaleno. En otras realizaciones, el disolvente aromático disperso consiste en compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno. En otras realizaciones más, la formulación comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 10% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno. En otras realizaciones más, la formulación comprende entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 5% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno.

25 En algunas realizaciones, la formulación comprende entre aproximadamente 2,5% en peso y aproximadamente 3,0% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno. En otras realizaciones más, el disolvente aromático disperso consiste en compuestos aromáticos pesados C10-C13. En otras realizaciones más, la formulación comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 10% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13.

30 Adicionalmente, en realizaciones ilustrativas, la formulación comprende entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 5% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13. Alternativamente, la formulación comprende entre aproximadamente 2,5% en peso y aproximadamente 3,0% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13.

35 En realizaciones adicionales, las microcápsulas tienen un tamaño volumétrico mediano de las partículas de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 micras. En otras realizaciones, la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:0,75 a aproximadamente 1:100. En otras realizaciones más, la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:7. En realizaciones adicionales, la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:4.

También se describe una suspensión en microcápsulas en donde el isocianato polimérico es polifenilisocianato de polimetileno. En algunas realizaciones, la poliamina se selecciona entre etilendiamina y dietilentriamina.

40 Adicionalmente se describe una composición fertilizante que comprende: un fertilizante nitrogenado y la formulación en suspensión en microcápsulas descrita anteriormente. En otras realizaciones, el fertilizante nitrogenado es nitrato de amonio y urea.

También se describe en la presente memoria un método para suprimir la nitrificación de nitrógeno de amonio en un medio de crecimiento que comprende aplicar la formulación en suspensión en microcápsulas descrita anteriormente a dicho medio de crecimiento. En realizaciones adicionales, la formulación se incorpora al medio de crecimiento. En otras realizaciones adicionales, la formulación se aplica a una superficie del medio de crecimiento. En otras realizaciones, la formulación se aplica combinada con un plaguicida o secuencialmente con un plaguicida.

En otras realizaciones adicionales, la formulación se aplica con un fertilizante nitrogenado. El fertilizante nitrogenado puede ser nitrato de amonio y urea.

La formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención es estable y permite la incorporación retardada de nitrógeno en los cultivos, proporcionando así beneficios agronómicos y ambientales. Sorprendentemente, se ha descubierto que una composición de compuestos de (triclorometil)piridina microencapsulados, tales como nitrapirina, tiene un rendimiento superior en comparación con las composiciones de nitrapirina no encapsuladas, incluso cuando se incorporan al suelo.

Descripción detallada

Los compuestos de (triclorometil)piridina útiles en la composición de la presente invención incluyen compuestos que tienen un anillo de piridina que está sustituido con al menos un grupo triclorometilo y sales de ácidos minerales del mismo. Los compuestos adecuados incluyen aquellos que contienen sustituyentes cloro o metilo en el anillo de piridina además de un grupo triclorometilo, e incluyen productos de cloración de metil piridinas tales como lutidina, colidina y picolina. Las sales adecuadas incluyen hidroclouros, nitratos, sulfatos y fosfatos. Los compuestos de (triclorometil)piridina útiles en la práctica de la presente invención son típicamente líquidos oleosos o sólidos cristalinos disueltos en un disolvente. Otros compuestos adecuados se describen en el documento U.S. 3,135,594. Una (triclorometil)piridina preferida es 2-cloro-6-(triclorometil)piridina, también conocida como nitrapirina, y el ingrediente activo del producto N-SERVE™. (Marca registrada de Dow AgroSciences LLC).

La utilidad de compuestos tales como la nitrapirina se ha incrementado en gran medida encapsulando tales compuestos junto con disolventes adecuados en microcápsulas. Las microcápsulas especialmente útiles se componen de un núcleo sustancialmente líquido de nitrapirina / disolvente hidrófobo rodeado por una cubierta de poliurea. La selección de microcápsulas de volumen y grosor de cubierta y composición apropiados, se puede suspender, almacenar y aplicar en una fase acuosa. Tales formulaciones útiles se describen en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. de Serie 12/393,661 presentada el 26 de Febrero, 2009, número de publicación U.S. 2009-0227458 A1 publicada el 10 de Septiembre, 2009; Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. de Serie 12/009,432, presentada el 18 de Enero, 2008, número de publicación U.S. 2008-0176745 A1 publicada el 24 de Julio, 2008 y actualmente expedida como Patente de Estados Unidos Núm. 8,377,849 expedida el 19 de Febrero, 2013; y Solicitud Provisional de Estados Unidos Número de Serie 60/881,680 presentada el 22 de Enero 2007, que se incorporan todas expresamente como referencia en la presente memoria en su totalidad como si cada uno se incorporara como referencia individualmente.

Si bien las suspensiones acuosas de microcápsulas mencionadas anteriormente son más estables que la nitrapirina no encapsulada en una solución acuosa bajo ciertas condiciones, se ha observado que pueden formarse cristales de nitrapirina en la fase acuosa de una suspensión de nitrapirina en microcápsulas durante el almacenamiento. La formación de nitrapirina cristalina en una suspensión acuosa de microcápsulas de nitrapirina parece favorecerse en un intervalo de temperatura muy estrecho de aproximadamente -50°C a aproximadamente 150°C durante un largo período de almacenamiento, más particularmente de aproximadamente 00°C a 100°C (grados centígrados). El porcentaje en peso de nitrapirina cristalina en la fase acuosa en masa de la suspensión en microcápsulas se acumula con el tiempo. Dependiendo de cómo se manejen las suspensiones de microcápsulas, la presencia de niveles medibles de nitrapirina cristalina en la fase acuosa puede tener poca o ninguna consecuencia o ser problemática. La presencia de incluso aproximadamente 0,1 por ciento en peso de nitrapirina cristalina o superior en la fase acuosa de la suspensión en microcápsulas puede ser especialmente problemática si la suspensión se aplica pulverizando la suspensión a través de una boquilla de punta fina con un pulverizador que contiene pantallas en línea.

Con el fin de inhibir o al menos disminuir de manera apreciable la formación de cristales de nitrapirina en la fase acuosa, se describe en la presente memoria una composición de formulación en suspensión en microcápsulas que incluye al menos 1 por ciento en peso de disolvente aromático presente en la fase acuosa de la suspensión en microcápsulas. En algunas realizaciones, el disolvente se añade a la fase acuosa de la suspensión en microcápsulas antes de la acumulación de un nivel problemático de nitrapirina cristalina en la fase acuosa. En algunas realizaciones, el disolvente se añade a la fase acuosa de la suspensión después de la acumulación de niveles problemáticos de nitrapirina cristalina en la fase acuosa de la suspensión.

Los ejemplos de disolventes típicos que se pueden utilizar para disolver compuestos de (triclorometil)piridina cristalinos en la fase orgánica de las microcápsulas incluyen disolventes aromáticos, particularmente bencenos sustituidos con alquilo tales como fracciones de xileno o propilbenceno, y fracciones mixtas de naftaleno y alquil naftaleno; aceites minerales; queroseno; dialquil amidas de ácidos grasos, particularmente las dimetilamidas de ácidos grasos tales como dimetil amida de ácido caprílico; hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados tales como 1,1,1-tricloroetano y clorobenceno; ésteres de derivados de glicol, tales como el acetato de n-butyl, etil o metil éter de dietilenglicol y el

acetato de metil éter de dipropilenglicol; cetonas tales como isoforona y trimetilciclohexanona (dihidroisoforona); y los productos acetato tales como acetato de hexilo o heptilo. Los líquidos orgánicos preferidos son xileno, bencenos sustituidos con alquilo, tales como fracciones de propilbenceno y fracciones de alquil naftaleno.

5 En general, la cantidad de disolvente empleado, si se desea, es típicamente de aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 70, preferiblemente a aproximadamente 60 por ciento en peso, basándose en el peso total de una solución de (triclorometil)piridina/disolvente. La cantidad de (triclorometil)piridina dentro de una solución de (triclorometil)piridina/disolvente es típicamente de aproximadamente 30, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 60, preferiblemente a aproximadamente 50 por ciento en peso, basándose en el peso de una solución de (triclorometil)piridina/disolvente.

10 Las microcápsulas útiles en la presente invención pueden prepararse mediante la reacción de policondensación de un isocianato polimérico y una poliamina para formar una cubierta de poliurea. Los métodos de microencapsulación son bien conocidos en la técnica y cualquier método de este tipo puede utilizarse en la presente invención para proporcionar la formulación en suspensión en cápsulas. En general, la formulación en suspensión en cápsulas se puede preparar mezclando primero un isocianato polimérico con una solución de (triclorometil)piridina / disolvente.

15 Esta mezcla después se combina con una fase acuosa que incluye un emulsionante para formar un sistema de dos fases. La fase orgánica se emulsiona en la fase acuosa por cizallamiento hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado. A continuación se añade gota a gota una solución acuosa de poliamina de entrecruzamiento mientras se agita para formar las partículas encapsuladas de (triclorometil)piridina en una suspensión acuosa.

20 El tamaño de partícula y el grosor de la pared celular deseados dependerán de la aplicación concreta. Las microcápsulas tienen típicamente un tamaño volumétrico mediano de las partículas de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micrómetros y un grosor de pared de la cápsula de aproximadamente 10 a aproximadamente 125 nanómetros. En una realización, en donde la formulación de la presente invención se incorporará inmediatamente a un medio de crecimiento, el tamaño de partícula deseado puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 micrómetros, con una pared celular de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 nanómetros. En otra realización,

25 que requiere estabilidad de la superficie del suelo, el tamaño de partícula deseado puede ser de aproximadamente 1 a 5 micras, con un grosor de pared celular de aproximadamente 75 a aproximadamente 125 nanómetros.

También pueden incorporarse otros aditivos convencionales a la formulación, tales como emulsionantes, dispersantes, espesantes, biocidas, plaguicidas, sales y polímeros formadores de película.

30 Los agentes dispersantes y emulsionantes incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo con fenoles y ácidos orgánicos, alquil aril sulfonatos, derivados de polioxialquileo de ésteres de sorbitán, alcoholes de éteres complejos, jabones de caoba, lignosulfonatos, poli(alcoholes vinílicos) y similares. Los agentes tensioactivos se emplean generalmente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de la formulación en suspensión en microcápsulas.

35 La razón de la fase suspendida con respecto a la fase acuosa dentro de la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención depende de la concentración deseada del compuesto de (triclorometil)piridina en la formulación final. Típicamente, la razón será de aproximadamente 1:0,75 a aproximadamente 1:100. Generalmente, la razón deseada es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:7, y es preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:4.

40 La presencia de un compuesto de (triclorometil)piridina suprime la nitrificación del nitrógeno de amonio en el suelo o medio de crecimiento, previniendo así la rápida pérdida de nitrógeno de amonio procedente de fertilizantes nitrogenados, constituyentes de nitrógeno orgánico o fertilizantes orgánicos y similares.

45 Generalmente, la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención se aplica de tal manera que el compuesto de (triclorometil)piridina se aplica al suelo o a un medio de crecimiento a una tasa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 kg/hectárea, preferiblemente a una tasa de aproximadamente 0,58 a aproximadamente 1,2 kg/hectárea. La cantidad preferida se puede determinar fácilmente por la preferencia de aplicación, considerando factores tales como pH del suelo, temperatura, tipo de suelo y modo de aplicación.

50 La formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención se puede aplicar de cualquier manera que beneficie al cultivo de interés. En una realización, la formulación en suspensión en microcápsulas se aplica a un medio de crecimiento en una aplicación de banda o fila. En otra realización, la formulación se aplica a, o por todo el medio de crecimiento antes de sembrar o trasplantar la planta de cultivo deseada. En otra realización más, la formulación se puede aplicar a la zona de la raíz de las plantas en crecimiento.

Adicionalmente, la formulación en suspensión en microcápsulas se puede aplicar con la aplicación de fertilizantes nitrogenados. La formulación se puede aplicar antes, después o simultáneamente con la aplicación de fertilizantes.

55 La formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención tiene el beneficio adicional de que se puede aplicar a la superficie del suelo, sin agua adicional o incorporación mecánica al suelo durante días o semanas. Alternativamente, si se desea, la formulación de la presente invención se puede incorporar al suelo directamente tras la aplicación.

La formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención típicamente tiene una concentración del compuesto de (triclorometil)piridina en cantidades de aproximadamente 1, preferiblemente de aproximadamente 10 y más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 típicamente a aproximadamente 35, preferiblemente a aproximadamente 30 y más preferiblemente a aproximadamente 25 por ciento en peso, basándose en el peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas, el intervalo preferido es entre aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso de nitrapirina. La formulación en suspensión en microcápsulas se mezcla después con un disolvente o agua para obtener la tasa deseada para la aplicación.

Las composiciones para el tratamiento del suelo se pueden preparar dispersando la formulación en suspensión en microcápsulas en fertilizantes tales como fertilizante de amonio o nitrógeno orgánico. La composición fertilizante resultante se puede emplear como tal o puede modificarse, por dilución con fertilizante nitrogenado adicional o con un portador sólido inerte para obtener una composición que contiene la cantidad deseada de agente activo para el tratamiento del suelo.

El suelo se puede preparar de cualquier manera conveniente con la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención, que incluye mezclar mecánicamente con el suelo; aplicar a la superficie del suelo y a continuación arrastrar o remover en el suelo hasta una profundidad deseada; o transportar al suelo tal como por inyección, pulverización, espolvoreado o riego. En aplicaciones de riego, la formulación se puede introducir en el agua de riego en una cantidad apropiada para obtener una distribución del compuesto de (triclorometil)piridina a la profundidad deseada de hasta 15,24 cm (6 pulgadas).

Sorprendentemente, una vez incorporada al suelo, la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención supera a otras formulaciones de nitrapirina, especialmente versiones no encapsuladas. Se pensó que la composición encapsulada no liberaría nitrapirina suficiente como para ser tan eficaz como las versiones no encapsuladas, en donde la difusión desde la cápsula sería demasiado lenta para proporcionar un efecto biológico, pero de hecho se observó el efecto contrario.

Debido a la liberación controlada de nitrapirina en la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención, se pueden lograr varias ventajas. Primero, la cantidad de nitrapirina se puede reducir ya que se libera de manera más eficaz al suelo durante un período prolongado de tiempo. Además, la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención se puede aplicar y dejar en la superficie para que se incorpore de forma natural al suelo, sin la necesidad de una incorporación mecánica si se desea.

En algunas realizaciones de la formulación en suspensión en microcápsulas, la adición posterior (es decir, después de la formación de microcápsulas) de disolventes aromáticos a la fase acuosa reduce la tasa de formación y/o crecimiento de cristales en la fase acuosa a ciertas condiciones de temperatura de almacenamiento. En una realización, los disolventes aromáticos posteriores a la adición proporcionan una reducción superior del crecimiento de cristales en condiciones de almacenamiento a temperatura fría. En una realización ilustrativa, tales disolventes aromáticos posteriores a la adición incluyen un aceite o aceites, y están presentes en la fase acuosa de la formulación después de la formación de las microcápsulas. El término "aceite" describirá en la presente memoria disolventes que generalmente son inmiscibles con agua.

En algunas realizaciones, las formulaciones en suspensión en microcápsulas que ya contienen cristales de nitrapirina y sin disolventes aromáticos en la fase acuosa, se pueden tratar con uno o más disolventes aromáticos mediante la adición a la fase acuosa, y la mezcla resultante se puede agitar a temperatura ambiente durante un período de tiempo, posiblemente de 30 minutos a 5 horas en función del volumen total de la suspensión en microcápsulas, hasta que los cristales de nitrapirina hayan desaparecido.

Sin la adición de uno o más disolventes aromáticos a la fase acuosa, la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente solicitud puede formar cristales de nitrapirina en la fase acuosa a temperaturas de almacenamiento en frío moderadas, aproximadamente 100°C. Los cristales de nitrapirina pueden ser aproximadamente 99% puros. Con el tiempo, tales cristales pueden componer hasta 0,5 por ciento en peso de la formulación en suspensión en microcápsulas global. Sin embargo, los cristales también se pueden formar a otras temperaturas, tales como 00°C, -50°C y 150°C. Los inhibidores de crecimiento de cristales basados en disolventes, tales como los disolventes aromáticos, pueden proporcionar una estabilidad física superior, particularmente a temperaturas de almacenamiento en frío moderadas a aproximadamente 100°C, para prevenir la formación de cristales en la fase acuosa de la suspensión en microcápsulas.

Ilustrativamente, los disolventes aromáticos que se pueden añadir después de la formación de la suspensión en microcápsulas incluyen: Aromatic 100 Fluid, también conocido como nafta disolvente o aromática ligero; Aromatic 150 Fluid, también conocido como nafta disolvente, aromática pesada, nafta aromática de alta temperatura de inflamación tipo II, nafta disolvente aromática pesada, hidrocarburos, compuestos aromáticos C10, naftaleno > 1%, A150, S150 (Solvesso 150); y Aromatic 200 Fluid, también conocido como nafta disolvente, aromática pesada, nafta aromática de alta temperatura de inflamación tipo II, nafta disolvente aromática pesada, hidrocarburos, compuestos aromáticos C10-C13, naftaleno > 1%, A200 y S200 (Solvesso 200).

En algunas realizaciones, los disolventes aromáticos que se pueden añadir a la formulación después de la formación

de la suspensión en microcápsulas incluyen, los que tienen un contenido reducido de naftaleno, o contienen menos de aproximadamente 1% de naftaleno. Dichos disolventes se pueden añadir a la formulación en suspensión en microcápsulas antes de la formación de cristales como medida preventiva, o añadirse a la formulación en suspensión en microcápsulas después de la formación de cristales como medida correctiva para eliminar o reducir la presencia de cristales.

Adicionalmente, la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención se puede combinar o utilizar junto con plaguicidas, incluyendo artropodocidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, miticidas, nematocidas, inhibidores de nitrificación tales como dicianidamida, inhibidores de ureasa tales como triamida N-(n-butil) tiofosfórica, y similares o mezclas de plaguicidas y mezclas sinérgicas de los mismos. En tales aplicaciones, la formulación en suspensión en microcápsulas de la presente invención se puede mezclar en tanque con los plaguicidas deseados o éstos se pueden aplicar secuencialmente.

Los herbicidas ilustrativos incluyen, pero no se limitan a acetoclor, alaclor, aminopiridid, atrazina, benoxacor, bromoxinil, carfentrazone, clorsulfuron, clodinafop, clopiralid, dicamba, diclofop-metil, dimetenamida, fenoxaprop, flucarbazone, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac, fluroxipir, glufosinato-amonio, glifosato, halosulfuron-metil, imazametabenz, imazamox, imazapir, imazaquin, imazetapir, isoxaflutole, quinclorac, MCPA, amina MCP, éster MCP, mefenoxam, mesotriona, metolaclor, s-metolaclor, metribuzin, metsulfuron metil, nicosulfuron, paraquat, pendimetalina, picloram, primisulfuron, propoxycarbazone, prosulfuron, pirafufen etil, rimsulfuron, simazina, sulfosulfuron, tifensulfuron, topramezone, tralkoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron, triclopir, trifluralin, 2,4-D, amina de 2,4-D, éster de 2,4-D y similares

Los insecticidas ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, 1,2 dicloropropano, 1,3 dicloropropeno, abamectina, acefate, acequinocil, acetamidrid, acetion, acetoprole, acrinatrin, acrilonitrilo, alanycarb, aldicarb, aldoxicarb, aldrin, aletrina, alosamidina, alixicarb, alfa cipermetrina, alfa ecdisona, amidition, amidoflumet, aminocarb, amiton, amitraz, anabasina, óxido de arsénico, atidation, azadiractina, azametifos, azinfos etil, azinfos metil, azobenceno, azociclotin, azotoato, hexafluorosilicato de bario, bartrin, benclotiaz, bendiocarb, benfuracarb, benoxafos, bensultap, benzoximato, benzil benzoato, beta ciflutrina, beta cipermetrina, bifenazato, bifentrina, binapacril, bioaletrina, bioetanometrino, biopermetrina, bistrifluron, borax, ácido bórico, bromofeninfos, bromo DDT, bromocicleno, bromofos, bromofos etil, bromopropilato, bufencarb, buprofezin, butacarb, butatofos, butocarboxim, butonato, butoxicarboxim, cadusafos, arseniato de calcio, polisulfuro de calcio, camfeclor, carbanolato, carbaril, carbofuran, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, carbofenotion, carbosulfan, cartap, cinometionat, clorantraniliprol, clorbenside, clorbiciclen, clordano, clordecona, clordimeform, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenetol, clorfenon, clorfensulfuro, clorfenvinfos, clorfluazuron, clormefos, clorobenzilato, cloroform, cloromebuform, clorometiuron, cloropicrina, cloropropilato, clorfoxim, clorprazofos, clorpirifos, clorpirifos metil, clortofos, cromafenozida, cinerina I, cinerina II, cismetrina, cloetocarb, clofentezine, closantel, clotianidina, acetoarsenito de cobre, arseniato de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, coumafos, coumitoato, crotamiton, crotoxifos, cruentaren A & B, crufomato, criolita, cianofenfos, cianofos, ciantoato, cicetrina, cicloprotrina, cienopirafen, ciflumetofen, ciflutrina, cihalotrina, cihexatin, cipermetrina, cifenotrino, ciromazina, citioato, d-limoneno, dazomet, DBCP, DCIP, DDT, decarbofuran, deltametrina, demefion, demefion O, demefion S, demeton, demeton metil, demeton O, demeton O metil, demeton S, demeton S metil, demeton S metilsulfon, diafentiuron, dialifos, diamidafos, diazinon, dicapton, diclofention, diclofluanida, diclorvos, dicofol, dicresil, dicrotofos, diciclanil, dieldrin, dienoclor, diflovidazin, diflubenzuron, dilor, dimeflutrina, dimefox, dimetan, dimetoato, dimetrina, dimetilvinfos, dimetilan, dinex, dinobuton, dinocap, dinocap 4, dinocap 6, dinocion, dinopenton, dinoprop, dinosam, dinosulfon, dinotefuran, dinoterbon, diofenolan, dioxabenzofos, dioxacarb, dioxation, difenil sulfona, disulfiram, disulfoton, diticrofos, DNOC, dofenapina, doramectina, ecdisterona, emamectina, EMPC, empenetrina, endosulfan, endotion, endrina, EPN, epofenonano, eprinomectina, esfenvalerato, etafos, etiofencarb, etion, etiprol, etoato metil, etoprofos, etil DDD, etil formato, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, etofenprox, etoxazole, etrimfos, EXD, famfur, fenamifos, fenazaflor, fenazaquin, óxido de fenbutatin, fenclorfos, fenetacarb, fenflutrina, fenitrotrion, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpiritrina, fenpropatrin, fenpiroximato, fenson, fensulfotion, fention, fention etil, fentrifanil, fenvalerato, fipronil, flonicamid, fluaciripirim, fluazuron, flubendiamida, flubenzimina, flucofuron, flucicloxuron, flucitrinato, fluenetil, flufenerim, flufenoxuron, flufenprox, flumetrina, fluorbensida, fluvalinato, fonofos, formetanato, formotion, formparanato, fosmetilan, fospirato, fostiazato, fostietan, fostietan, furatiocarb, furetrina, furfural, gamma cihalotrina, gamma HCH, halfenprox, halofenozida, HCH, HEOD, heptaclor, heptenofos, heterofos, hexaflumuron, hexitiazox, HHDN, hidrametilnon, cianuro de hidrógeno, hidropreno, hiquincarb, imiciafos, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, iodometano, IPSP, isamidofos, isazofos, isobenzan, isocarbofos, isodrin, isofenfos, isoprocarb, isoprotiolano, isotioato, isoxation, ivermectina jasmolin I, jasmolin II, jodfenfos, hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III, kelevan, kinopreno, lambda cihalotrina, arseniato de plomo, lepimectina, leptofos, lindano, lirimfos, lufenuron, litidation, malation, malonoben, mazidox, mecarbam, mecarfon, menazon, mefosfolan, cloruro mercurioso, mesulfen, mesulfenfos, metaflumizona, metam, metacrifos, metamidofos, metidation, metiocarb, metocrotofos, metomil, metopreno, metoxiclor, metoxifenocida, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, metilcloroforno, cloruro de metileno, metoflutrina, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, mexacarbato, milbamectina, milbamicin oxima, mipafox, mirex, MNAF, monocrotofos, morfotion, moxidectina, naftalofos, naled, naftaleno, nicotina, nifluridida, nikkomicinas, nitenpiram, nitiazina, nitrilacarb, novaluron, noviflumuron, ometoato, oxamil, oxidemeton metil, oxideprofos, oxidisulfoton, paradichlorobenceno, paration, paration metil, penfluron, pentaclorofenol, permetrina, fenkapton, fenotrino, fentoato, forato, fosalone, fosfolan, fosmet, fosniclor, fosfamidon, fosfina, fosfocarb, foxim, foxim metil, pirimetafos, pirimicarb, pirimifos etil, pirimifos metil, arsenito

de potasio, tiocianato de potasio, pp' DDT, praletrina, precoceno I, precoceno II, precoceno III, primidofos, proclonol, profenofos, proflutrina, promacil, promecarb, propafos, propargite, propetamfos, propoxur, protidation, protiofos, protoato, protrifenbute, piraclofos, pirafluprole, pirazofos, piresmetrin, piretrina I, piretrina II, piridaben, piridalil, piridafention, pirifluquinazon, pirimidifen, pirimitato, piriprol, piriproxifen, quassia, quinalfos, quinalfos metil, quinotion, quantifies, rafoxanida, resmetrina, rotenona, riania, sabadilla, schradan, selamectina, silafluofen, arsenito de sodio, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio, tiocianato de sodio, sofamida, spinetoram, spinosad, spirodiclofen, spiromesifen, spirotetramat, sulcofuron, sulfiram, sulfluramid, sulfotep, azufre, fluoruro de sulfurilo, sulprofos, tau fluvalinato, tazimcarb, TDE, tebufenozide, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzuron, teflutrina, temefos, TEPP, teraletrina, terbufos, tetracloroetano, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tetranactin, tetrasul, teta cipermetrina, tiaclopid, tiametoxam, ticrofos, tiocarboxima, tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometon, tionazin, tioquinox, tiosultap, turingiensina, tolfenpirad, tralometrina, transflutrina, transpermetrina, triarateno, triazamato, triazofos, triclorfon, triclormetafos 3, tricloronat, trifenofos, triflumuron, trimetacarb, tripreno, vamidotion, vamidotion, vaniliprole, vaniliprole, XMC, xililcarb, zeta cipermetrina y zolaprofos.

Adicionalmente, se puede utilizar cualquier combinación de los plaguicidas anteriores.

Adicionalmente, se puede utilizar Rynaxypyr (TM), un nuevo químico de protección de cultivos de DuPont con eficacia en el control de plagas objetivo.

Como se utiliza en toda la memoria descriptiva, el término "aproximadamente" se refiere a más o menos 10% del valor establecido, por ejemplo, el término "aproximadamente 1,0" incluye valores de 0,9 a 1,1.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y no deben interpretarse de ese modo. Las cantidades están en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Preparación en suspensión en cápsulas

Los porcentajes en peso de los componentes para la preparación de la suspensión en cápsulas se resumen en la Tabla I. El tamaño total del lote se basa en el peso de nitrapirina utilizado, que típicamente es de aproximadamente 25 g. Los emulsionantes y las aminas de entrecruzamiento se añaden como soluciones acuosas de las concentraciones indicadas. Las mecanismos de formulación en suspensión en microcápsulas son conocidas en la técnica. Adicionalmente, también es bien conocido en la técnica que el orden de adición y los procedimientos correspondientes para producir formulaciones en suspensión en microcápsulas pueden producir formulaciones que tienen características físicas variables tales como la viscosidad. El siguiente procedimiento de preparación es una realización ilustrativa de los procedimientos de preparación, y no debe considerarse como limitante de esta invención.

Se añade el monómero soluble en aceite PAPI 27 (polifenilisocianato de polimetileno) (Dow Chemical), a un frasco de boca ancha. A continuación se añaden Nitrapyrin (Dow AgroSciences) y Aromatic 200 (Exxon) en forma de una solución de partida de nitrapirina al 50%. La fase orgánica resultante se combina con una solución acuosa de los emulsionantes como se indica en la Tabla I. La mezcla de dos fases resultante se emulsiona utilizando un mezclador de alta velocidad Silverson L4RT-A equipado con el tubo de mezcla de 1,905cm y cabezal de emulsión de uso general. La emulsión se logra mezclando primero a una velocidad relativamente baja (~1.000 rpm) con el extremo del tubo de mezcla ubicado en la fase acuosa para extraer la fase orgánica hasta que esté bien emulsionado. La velocidad se incrementa a continuación en incrementos discretos, midiendo el tamaño de partícula después de cada aumento. Este procedimiento continúa hasta que se obtiene el tamaño de partícula deseado. A continuación la solución de amina soluble en agua (diethylentriamina (DETA, Aldrich) o etilendiamina (EDA, Aldrich) (10% en peso en agua) se añade gota a gota mientras se agita a una tasa reducida. Después de completar la adición, la suspensión en cápsulas resultante se agita durante un minuto adicional. Después de la formación de cápsulas, se añadieron Kelzan S (en forma de una solución acuosa al 1,5%), Veegum (en forma de una solución acuosa al 5%), Proxel GXL y el agua restante como se indica en la Tabla I y se realizó una homogeneización final con el mezclador Silverson.

Tabla I Componentes principales de las composiciones ilustrativas 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Material	Porcentaje en peso						
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Nitrapyrin	9,46	9,47	9,45	9,47	9,45	9,35	12,76
Aromatic 200	9,46	9,47	9,45	9,47	9,45	9,35	15,22
Dispersante/ Emulsionante	0,96 ¹ (añadido en forma de una solución acuosa al 5%)	0,48 ¹ (añadido en forma de una solución acuosa al 2,5%)	0,97 ¹ (añadido en forma de una solución acuosa al 5%)	0,48 ¹ (añadido en forma de una solución acuosa al 2,5%)	1,94 ¹ (añadido en forma de una solución acuosa al 10%)	2,43 ¹ (añadido en forma de una solución acuosa al 10%)	1,98 ⁴ (añadido en forma de una solución acuosa al 5%)
Espesante ²	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,02
Emulsionante							0,99 ⁵
Coadyuvante de suspensión							0,2 ⁶
PAPI-27	0,18	0,09	0,47	0,23	0,47	5,61	9,13
Amina	0,04 ⁷	0,02 ⁷	0,11 ⁷	0,06 ⁷	0,13 ⁸	1,35 ⁷	2,19 ⁷
Biocida ³	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua total	79,65	80,22	79,30	80,04	78,31	71,68	57,40
Densidad calculada	1,057	1,056	1,058	1,056	1,059	1,070	1,097

¹Gohsenol GL-03 (poli(alcohol vinílico) disponible de Nippon Gohsei)

²Kelzan S- Goma Xantana (disponible de CP Kelco)

³Proxel GXL (1,2-benzisotiazol-3(2H)-one disponible de Arch Chemicals, Inc.)

⁴Kraftsperser 25M (disponible de MeadWestvaco)

⁵Tergitol 15-S-7 (disponible de The Dow Chemical Company)

⁶Veegum (arcilla de hectorita) (disponible de R.T. Vanderbilt Co., Inc.)

⁷EDA-etilendiamina (disponible de Aldrich)

⁸DETA-dietilentriamina (disponible de Aldrich)

Medición del tamaño de partícula de las cápsulas

Las distribuciones del tamaño de partícula de la suspensión en cápsulas se determinan utilizando un medidor de partículas de dispersión de luz Malvern Mastersizer 2000 equipado con una unidad de muestra de pequeño volumen. La distribución volumétrica media ("VMD") se refiere para cada formulación en la Tabla II.

5

Tabla II Tamaño de partícula y grosor de la pared celular

Ejemplo	Tamaño de partícula (µm)	Grosor (nm)	amina
1	5	10	EDA
2	10	10	EDA
3	5	25	EDA
4	10	25	EDA
5	2	10	DETA
6	2	100	EDA
7	2	100	EDA

La concentración de nitrapirina es de 100 g/L, excepto para la formulación del Ejemplo 7, que es de 140 g/l en la formulación basada en la densidad calculada en la Tabla I.

EDA-etilendiamina

DETA-dietilentriamina

Cálculo del grosor de la pared

El cálculo de las cantidades de componentes de la pared de la cápsula necesarios para lograr un grosor de pared objetivo se basa en la fórmula geométrica que relaciona el volumen de una esfera con su radio. Si se supone una morfología núcleo-cubierta, con el núcleo compuesto por componentes insolubles en agua que no forman paredes

10

(nitrapirina, disolvente) y la cubierta compuesta de materiales polimerizables (monómeros solubles en aceite y agua), en ese caso la ecuación (1) se mantiene, relacionando la razón del volumen del núcleo (V_c) y el volumen del núcleo más el volumen de la cubierta (V_s) a sus respectivos radios, donde r_s es el radio de la cápsula, incluida la cubierta y l_s es el grosor de la cubierta.

$$\frac{V_c + V_s}{V_c} = \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 \quad (1)$$

5

La resolución de la ecuación (1) para el volumen de la cubierta proporciona:

$$V_s = V_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (2)$$

La sustitución de las masas (m_i) y densidades (d_i) por sus respectivos volúmenes ($m_s/d_s = V_s$ y $m_c/d_c = V_c$, donde el subíndice s o c se refiere a la cubierta o núcleo, respectivamente) y la resolución de la masa de la cubierta proporciona:

$$m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (3)$$

10

Se puede observar al comparar las ecuaciones (2) y (3) que el efecto de la razón de densidad d_s/d_c consiste en aplicar un factor de corrección constante cuando se utilizan masas para calcular las cantidades de componentes de pared necesarios para producir una cápsula del tamaño y grosor de pared deseados. Para ser riguroso en el cálculo de m_s , por lo tanto, las densidades del núcleo y la cubierta deben conocerse o al menos estimarse a partir de los promedios ponderados de las densidades de cada uno de los componentes. Sin embargo, el propósito principal de estos cálculos es utilizar el grosor de la pared de la cápsula como una herramienta conceptual conveniente que con suerte sería útil para comprender el comportamiento del rendimiento de la cápsula y, por lo tanto, para diseñar nuevas formulaciones de cápsulas. Se considera que los valores aproximados son suficientes para este propósito. Con esto en mente, se realiza la simplificación de ajustar el valor de d_s/d_c a 1, lo que proporciona la ecuación (4).

15

$$m_s \approx m_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (4)$$

20

Realizando las sustituciones $m_c = m_o - m_{OSM}$, $m_s = m_o + (f_{WSM/OSM})m_{OSM} - m_c$, y $f_{WSM/OSM} = m_{WSM} / m_{OSM}$ (la razón de monómero soluble en agua con respecto al monómero soluble en aceite), donde m_o es la masa total de los componentes oleosos (nitrapirina, disolvente, monómero soluble en aceite), m_{OSM} es la masa del monómero soluble en aceite, y m_{WSM} es la masa del monómero soluble en agua, y la resolución para m_{OSM} proporciona:

$$m_{OSM} = \frac{m_O \left(\left(\frac{r_S}{r_S - l_S} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM/OSM} + \left(\frac{r_S}{r_S - l_S} \right)^3} \quad (5)$$

Para la determinación de m_{OSM} , se utiliza la cantidad total de m_{WSM} en el cálculo. En el presente estudio, el monómero soluble en agua se utiliza con un peso equivalente 1:1 en relación con el monómero soluble en aceite para todas las preparaciones en suspensión en cápsulas.

- 5 Por el contrario, el grosor de la pared de la cápsula l_S se calcula para cada una de las preparaciones en suspensión en cápsulas utilizando el tamaño de partícula VMD para el valor de r_S y la ecuación (6). Estos valores se incluyen en la Tabla II.

$$l_S = \frac{r_S \left(\left(\frac{m_O + f_{WSM/OSM} m_{OSM}}{m_O - m_{OSM}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right)}{\left(\frac{m_O + f_{WSM/OSM} m_{OSM}}{m_O - m_{OSM}} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (6)$$

Prueba de la Eficacia de Composiciones Ilustrativas, 1, 2, 3, 4 y 5

- 10 Se recoge una muestra a granel de suelo franco arcilloso limoso (sicl) Drummer, se seca al aire y se tritura para que pase por un tamiz de 2 mm. Después de la preparación del suelo, aproximadamente 25 gramos del suelo procesado se colocan en vasos de precipitados y se tratan con 7,5 ml de agua que contiene 10 mg de N (en forma de $(NH_4)_2SO_4$) y 0,0, 0,25 o 0,50 ppm de nitrapirina (basándose en el peso de la muestra de suelo) utilizando cada una de las formulaciones de los Ejemplos 1-5. El suelo tratado se distribuye después uniformemente sobre la superficie del suelo
- 15 e inmediatamente se cubre con otros 25 gramos de suelo. Se proporcionan tres réplicas a cada tasa, así como tres muestras de suelo de 50 gramos sin adición de fertilizante o inhibidor y tres réplicas de suelo tratado con N-Serve 24 (Dow AgroSciences). Una vez que el líquido se absorbe en el suelo, los materiales se mezclan para lograr una distribución uniforme del fertilizante/formulación del Ejemplo. Después de mezclar, se añade agua para llevar el suelo a la capacidad de campo. Los vasos de precipitados no están sellados, pero están cubiertos para reducir la evaporación y se mantienen a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C. La cantidad de agua perdida de cada
- 20 vaso de precipitados se mide a intervalos de 5 días y se reemplaza si la pérdida supera los 2,5 ml.

- Los días 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49 y 56 después del inicio de la incubación, el suelo contenido en cada vaso de precipitados individual se seca, se muele y se mezcla. Una submuestra se analiza para determinar NH_4-N , como describe Mulvaney, R.L. 1996; "Nitrogen-Inorganic Forms", págs. 1123-1184. En D.L. Sparks (ed.) Methods of soil
- 25 analysis: Parte 3/ SSSA Book Ser.5.SSSA, Madison, WI. Si menos del 30% del N permanece en forma de amonio en todas las réplicas de cualquier tratamiento, el análisis de ese tratamiento se interrumpe. Los promedios de las réplicas se proporcionan en la Tabla III y la Tabla IV.

Tabla III 0,5 ppm de Nitrapyrin

Ejemplo	PPM de NH ₄				
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5
Control sin inhibidor	82,7	74,3	54,8	38,5	24,3
1	82,3	84,2	67,7	59,6	48,9
2	82,5	79,5	71,3	63,1	49,8
3	81,8	78,8	67,6	64,3	46,7
4	88,5	81,8	77,5	55,6	46,1
5	82,9	78,0	70,8	57,0	51,7
N-Serve 24	87,1	75,5	64,9	55,6	37,4

Tabla IV 0,25 ppm de Nitrapyrin

Ejemplo	PPM de NH ₄				
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5
Control sin inhibidor	82,7	74,3	54,8	38,5	24,3
1	83,2	79,6	68,0	57,3	43,9
2	82,6	78,4	64,7	53,6	42,4
3	81,4	73,8	61,1	50,7	37,9
4	78,5	72,6	60,3	48,5	37,3
5	83,5	78,1	61,0	48,0	35,1
0,5 N-Serve 24	87,1	75,5	64,9	55,6	37,4

- 5 Las formulaciones microencapsuladas se comparan con la formulación de nitrapirina N-Serve 24 (disponible de Dow AgroSciences) a la misma tasa. En la Semana 5, las cinco formulaciones encapsuladas probadas con 0,5 ppm de Nitrapyrin superan a N-Serve 24, lo que demuestra que a la misma tasa proporcionan un rendimiento superior de estabilización de nitrógeno residual.

Las Composiciones Ilustrativas 6 y 7 Incluyen un Estabilizador Iónico

- 10 Las fases acuosas de las composiciones Ilustrativas 6 y 7 incluyen adicionalmente un estabilizador iónico. En estas composiciones, el estabilizador iónico que se utiliza es dioctilsulfosuccinato de sodio (Gerocon SDS, disponible de Rhodia). Se puede utilizar cualquier otro estabilizador iónico adecuado en lugar de o además de dioctilsulfosuccinato de sodio.

- 15 Se aplican cuatro réplicas de las composiciones Ilustrativas 6 y 7, y N-Serve 24 (0,58 kg/ha; 0,5 lb ia/acre) combinadas con nitrato de amonio y urea (UAN) (181,5 kg/ha; 160 lb/acre), así como cuatro réplicas de nitrato de amonio y urea (181,5 kg/hectárea; 160 lb N/acre) con un tratamiento con 0 inhibidor de nitrificación a las muestras cicl Drummer sin vegetación.

- 20 Después de la aplicación de las formulaciones del ejemplo, las formulaciones se incorporan inmediatamente con humedad. Una vez que se produce la incorporación, los tratamientos están abiertos a la precipitación y los efectos ambientales autóctonos.

- 25 Se recogen muestras de suelo de cada tratamiento y se analizan para detectar NH₄-N según lo descrito por Mulvaney, como se mencionó anteriormente, a los 21, 28, 35, 42, 49 y 56 días después de la incorporación. Las muestras se recogen a profundidades de 0-7,6 cm (0 a 3 pulgadas), durante 8 semanas con muestras adicionales recogidas de una profundidad de 7,6 cm-15,2 cm (3-6 pulgadas) en las semanas 7 y 8 después de la incorporación del primer tratamiento. El día de la aplicación, las muestras se recogen a una profundidad de 0-7,6 cm (0-3 pulgadas) para el análisis de NH₄-N.

La eficacia de un inhibidor de nitrificación para mantener el nitrógeno en forma de amoníaco se mide analizando muestras de suelo para detectar la presencia de la molécula de amonio (NH₄). Los promedios de las réplicas se presentan en la Tabla V.

TABLA V Se Midió el Nivel de NH₄ en el Suelo para los Controles y las Composiciones Ilustrativas 6 y 7

Ejemplo	PPM de NH ₄						
	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7	Semana 8	Semana 9
Comparación N-Serve-24	27,4	15,6	10,2	12,6	8,3	4,2	7,0
Control UAN	16,7	13,3	5,3	7,0	7,2	4,0	5,0
Ejemplo 6	24,9	19,2	8,5	10,2	6,6	3,6	5,5
Ejemplo 7	26,4	22,0	16,3	12,4	9,1	5,8	6,0

UAN- nitrato de amonio y urea

En un análisis adicional, la inhibición de la nitrificación de los Ejemplos 6 y 7 se combina con la estabilidad superficial de esas formulaciones. A los tratamientos con UAN solo y UAN + N-Serve, se les incorpora humedad el día de la aplicación al suelo, mientras que las dos formulaciones de ejemplo permanecen en la superficie del suelo durante una semana antes de la incorporación. Las parcelas que esperan la incorporación de humedad están protegidas de la humedad cuando los eventos de lluvia son amenazantes. Los resultados se enumeran en la TABLA VI.

TABLA VI Incorporación Retrasada Determinada Utilizando las Composiciones Ilustrativas 6 y 7 y los Controles

Ejemplos	PPM de NH ₄							
	Semana 2	semana 3	semana 4	semana 5	semana 6	semana 7	semana 8	semana 9
Comparación N-Serve-24	42,3	35,1	24,6	18,8	30,0	17,2	19,4	24,4
Control UAN	48,4	34,9	22,8	16,2	26,7	15,4	21,5	19,0
Ejemplo 6	50,6	41,6	30,2	22,4	34,0	18,6	27,0	28,5
Ejemplo 7	54,0	55,6	39,1	40,9	40,0	25,6	31,4	34,4

Con referencia ahora a las Tablas V y VI. Ambas composiciones ilustrativas 6 y 7 son un inhibidor de la nitrificación más eficaz que N-Serve 24.

Preparaciones y Componentes de las Composiciones Ilustrativas 8 y 9

Los porcentajes en peso de los componentes utilizados para la preparación de la suspensión en cápsulas para composiciones ilustrativas se enumeran en la Tabla VII. El tamaño total del lote es de 2,1 kg (composición Ilustrativa 8) o 185 g (composición Ilustrativa 9). Se añade el monómero soluble en aceite PAPI 27 (polifenilisocianato de polimetileno, Dow Chemical), a un frasco de boca ancha. A continuación, se añaden N-Serve TG (Dow AgroSciences; nitrapirina al 90% en peso) y Aromatic 200 (Exxon) en forma de una solución de partida concentrada técnica de nitrapirina. La fase orgánica homogénea resultante se combina con una solución acuosa compuesta de Kraftsperser 25M, Tergitol 15-S-7, Geropon SDS y Proxel GXL.

La mezcla de dos fases resultante se emulsiona utilizando un mezclador Silverson L4RT-A de alta velocidad equipado con un tubo de mezcla de 1/2 cm y un cabezal de emulsión de uso general. La emulsión se logra mezclando primero a una velocidad relativamente baja (-1.000 rpm) con el extremo del tubo de mezcla ubicado en la fase acuosa para extraer en la fase orgánica hasta que esté bien emulsionado. La velocidad se incrementa a continuación en incrementos discretos, midiendo el tamaño de partícula después de cada aumento. Este procedimiento continúa hasta que se obtiene el tamaño de partícula deseado (2,5 micras).

A continuación, se añade gota a gota la solución acuosa de la amina soluble en agua etilendiamina (20% en peso en el ejemplo 8; 30% en peso en las composiciones Ilustrativas 9, 10 y 11) mientras la mezcla se agita a una tasa reducida. Después de la adición de la amina soluble en agua, la suspensión en cápsulas resultante se agita durante un período de tiempo adicional para permitir que la reacción de formación de cubierta de poliurea continúe hasta su finalización. Después de la formación de cápsulas, la fase de acabado incluye la adición de Avicel (en forma de una solución acuosa al 5% en peso, Kelzan (en forma de una solución acuosa al 1,5% en peso), Proxel GXL y el resto del agua como se indica en la Tabla VII y se realizó una homogeneización final con el mezclador Silverson. La fase dispersa, que incluye Nitrapyrin, Aromatic 200, PAPI 27 y etilendiamina, está a 49,55% en peso (ejemplo 8) o 55,94% en peso (ejemplo 9).

Preparación y Componentes de la Composición Ilustrativa 10

Los porcentajes en peso de los componentes para la preparación de la suspensión en cápsulas se enumeran en la Tabla VII. El tamaño total del lote es de 100 kilogramos. Se prepara una solución homogénea de N-Serve TG (Dow

AgroSciences, nitrapirina al 90% en peso) y Aromatic 200 (Exxon) fundiendo N-Serve TG y añadiéndolo al disolvente. A esto, se añade el monómero soluble en aceite PAPI 27 y se mezcla para crear la Fase Oleosa. La Fase Acuosa se prepara mezclando Kraftperse 25M, Tergitol 15-S-7, Geroon SDS, Proxel GXL, Antifoam 100 IND y agua en una solución homogénea.

- 5 La Fase Oleosa y la Fase Acuosa se dosifican juntas a una razón de 1,25:1,0 a través de una celda homogeneizadora de rotor y estator para crear una emulsión del tamaño de partícula deseado (2,5 micras). Este procedimiento continúa hasta que se agota la fase oleosa. El lote se enfría por debajo de 15°C antes de añadir la amina. La amina al 30% en peso se añade al lote bajo agitación. El recipiente de reacción se agita durante un mínimo de 2 horas antes de añadir los componentes de viscosidad. La fase de viscosidad consiste en Avicel al 5% p/p, Kelzan S al 1,5% p/p, Proxel GXL al 1% y agua. Si fuera necesario, se añade agua adicional para lograr el ensayo objetivo, a continuación el lote se envasa para su uso final.

Preparación y Componentes de la Composición Ilustrativa 11

- 15 Los porcentajes en peso de los componentes utilizados para preparar la suspensión en cápsulas en la composición Ilustrativa se enumeran en la Tabla VII. El tamaño total del lote es de 400 kilogramos. Se prepara una solución homogénea de N-Serve TG (Dow AgroSciences, nitrapirina al 90% en peso) y Aromatic 200 (Exxon) fundiendo N-Serve TG y añadiéndolo al disolvente. A esto, se añade el monómero soluble en aceite PAPI 27 y se mezcla para crear la Fase Oleosa. La Fase Acuosa se prepara mezclando Kraftperse 25M, Tergitol 15-S-7, Geroon SDS, Proxel GXL, Antifoam 100 IND y agua en una solución homogénea.

- 20 La Fase Oleosa y la Fase Acuosa se dosifican juntas a una razón de 1,25: 1,0 a través de una celda homogeneizadora de rotor y estator para crear una emulsión del tamaño de partícula deseado (2,5 micras). Este procedimiento continúa hasta que se agota la fase oleosa. El lote se enfría por debajo de 15°C antes de añadir la amina. La amina al 30% en peso se añade al lote utilizando una corriente de circulación de flujo lateral que bombea la emulsión a una tasa de 100 litros por minuto. La amina se añade en menos de 10 minutos, preferiblemente menos de 5 minutos, para fijar las paredes de las cápsulas. El recipiente de reacción se agita durante un mínimo de 2 horas antes de añadir los componentes de viscosidad. La fase de viscosidad consiste en de Avicel al 5% p/p, Kelzan S al 1,5% p/p, Proxel GXL al 1% y agua. Si fuera necesario, se añade agua adicional para lograr el ensayo objetivo, a continuación el lote se envasa para su uso final.

Tabla VII Componentes Principales de las Composiciones Ilustrativas 8, 9, 10 y 11

Material	Porcentaje en peso (% en peso)			
	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
N-Serve TG	19,78	23,68	19,63	19,63
Aromatic 200	18,91	22,65	18,78	18,78
PAPI-27	8,87	7,72	8,80	8,80
Dispersante ¹	1,19	1,18	1,18	1,18
Emulsionante ²	1,19	1,18	1,18	1,18
Estabilizador Iónico ³	0,24	0,24	0,24	0,24
Antiespumante ⁴		0,09	0,09	0,09
Biocida ⁵	0,12	0,12	0,12	0,12
Amina ⁶	1,99 ^a	1,90 ^b	1,97 ^c	2,17 ^c
Coadyuvante de suspensión ⁷	0,19	0,22	0,19	0,19
Espesante ⁸			0,03	0,03
Agua total	47,52	41,02	47,79	47,59

¹Kraftperse 25M (disponible de MeadWestvaco)

²Tergitol 15-S-7 (disponible de The Dow Chemical Company)

³Geroon SDS (dioctilsulfosuccinato de sodio disponible de Rhodia)

⁴Antifoam 100 IND (disponible de Harcos Chemicals Inc.)

⁵Proxel GXL (1,2-benzisotiazol-3(2H)-one disponible de Arch Chemicals, Inc.)

⁶EDA-etilendiamina (disponible de Aldrich) en ^a20 % en peso; ^b50 % en peso; y ^c30 % en peso de solución acuosa

⁷Avicel (disponible de FMC Biopolymer)

⁸Kelzan S- Goma Xantana (disponible de CP Kelco)

- 30 Determinación del Efecto de la Adición de un Disolvente Aromático a la Fase Acuosa de la Suspensión Después de la Formación de las Microcápsulas en Suspensión

Se pesaron porciones (~195 gramos de formulación en suspensión) de una formulación en suspensión en microcápsulas de la presente descripción en botellas de vidrio de 250 ml. Se añadieron cantidades específicas (basadas en el porcentaje en peso) de varios disolventes aromáticos directamente en las botellas de vidrio que

contenían las formulaciones en suspensión en microcápsulas.

Las botellas se agitaron en un agitador lineal durante 30-45 minutos para preparar formulaciones en suspensión en microcápsulas uniformes, es decir, para disolver o dispersar los disolventes aromáticos posteriormente añadidos a lo largo de la formulación en suspensión en microcápsulas. Una vez que se logró una formulación homogénea, las botellas de muestra se colocaron en un refrigerador a aproximadamente 0°C o aproximadamente a 10°C. Se tomó una muestra de cada botella en varios puntos de tiempo y se sometió a prueba la presencia de cristales en la fase acuosa.

Se realizó un procedimiento de tamizado húmedo para determinar la formación de cristales en forma de un porcentaje en peso de la formulación en suspensión en microcápsulas totales en las muestras de almacenamiento a 10°C y 0°C. Se añadieron aproximadamente 20 gramos de una muestra de cada formulación en suspensión en microcápsulas individual a un vaso de precipitados de vidrio que contenía entre 100 y 200 gramos de agua corriente. La solución se agitó utilizando una varilla de agitación de vidrio y a continuación se vertió a través de un tamiz de malla de 75 µm. El vaso de precipitados se enjuagó con agua adicional y el enjuague también se vertió a través del tamiz. Se vertió agua corriente sobre la muestra en el tamiz durante aproximadamente 30 segundos para enjuagar los aglomerados débiles a través del filtro. El residuo que quedaba en el tamiz se enjuagó sobre un papel de filtro tarado y se filtró a vacío. Este papel de filtro con muestra se dejó secar en una campana de vacío durante al menos cuatro horas y después se volvió a pesar. Los porcentajes de residuos se calcularon utilizando la siguiente ecuación: Porcentaje de residuos (%) = (Papel de filtro y Peso del Residuo Después del Secado (g) - Peso del papel de Filtro (g)) / (Muestra Total Tamizada (g)). Los cristales de nitrapirina aislados de las formulaciones en suspensión en microcápsulas se analizaron para la identificación química y la pureza por cromatografía de gases utilizando una técnica convencional interna.

El procedimiento se repitió para cada muestra almacenada a 10°C y 0°C a intervalos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas y se registraron porcentajes en peso de residuos como se enumeran en la Tabla VIII a continuación. Los resultados del tamizado que se muestran en la Tabla VIII muestran que Aromatic 200ND (con contenido reducido de naftaleno) redujo significativamente la formación de cristales y mejoró la estabilidad de la cristalización después de 4 semanas de almacenamiento a 10°C y 0°C, en comparación con el control en donde no se añadió inhibidor de cristal.

Tabla VIII. Una lista de supuestos inhibidores de cristales basados en disolventes, que se añadieron a las suspensiones en microcápsulas después de la formación de las microcápsulas. Las suspensiones que incluían los supuestos disolventes (y las formulaciones de control) se almacenaron a 10°C y 0°C y se sometieron a ensayo para determinar la presencia de cristales en la fase acuosa. Todas las muestras que incluían supuestos inhibidores de cristal se probaron frente a una formulación en suspensión en microcápsulas de control que no incluía ningún supuesto inhibidor de cristal. (Vestigio: ≤ 0,001%).

Conc. de Disolvente añadido con posterioridad en Formulación en suspensión en Microcápsulas	Tamiz Húmedo, 75 micras, porcentaje en peso					Observaciones
	Inicial	2 semanas 0°C	2 semanas 10°C	4 semanas 0°C	4 semanas 10°C	
¹ Formulación en suspensión en Microcápsulas de Control	Vestigio	Vestigio	Vestigio	0,010	0,240	Cristales de aguja
Ciclohexanona, 2,86%	Vestigio	Vestigio	Vestigio	1,17	0,028	Cristales de aguja
² Hallcomid M-8-10, 2,86%	Vestigio	0,120	Vestigio	1,46	0,025	Cristales de aguja larga
Aromatic 200ND, 2,86%	Vestigio	Vestigio	Vestigio	Vestigio	Vestigio	Sin cristales significativos

¹Sin inhibidores de cristales basados en disolventes añadidos

²HALLCOMID M-8-10 es una [N,N-dimetil octanamida (N,N-dimetilcaprilamida) y N,N-dimetildecanamida (N,N-dimetilcapramida)]. Núm. Reg. CAS 1118-92-9, 14433-76-2.

Con referencia a la Tabla VIII, como se evidencia por la falta de cristales en la fase acuosa, después de un almacenamiento durante 4 semanas almacenado a 0°C y 10°C, Aromatic 200ND mostró los mejores resultados. La Ciclohexanona y Hallcomid M-8-10 no funcionaron tan bien como Aromatic 200ND. En realidad, la Tabla VIII muestra que después de almacenarse durante 4 semanas a 0°C, la cantidad de cristales de nitrapirina (basándose en el porcentaje en peso) aumentó en las muestras preparadas utilizando los supuestos inhibidores de cristalización ciclohexanona y Hallcomid M-8-10 en relación con el grupo de control que no incluía disolventes adicionales añadidos a la fase acuosa de las suspensiones.

Estos resultados son sorprendentes dado que la ciclohexanona se conoce como un disolvente particularmente eficaz para nitrapirina (se disuelve a temperatura ambiente (24°C) aproximadamente 60% en peso de nitrapirina). También

se sabe que la ciclohexanona disuelve más nitrapirina a temperatura ambiente (24°C) que Aromatic 100, que disuelve solo aproximadamente 51 por ciento en peso de nitrapirina a temperatura ambiente (24°C).

5 Además, se sabe que Hallcomid M-8-10 disuelve aproximadamente 50 por ciento en peso de nitrapirina a temperatura ambiente, aproximadamente 40 por ciento en peso a 0°C y aproximadamente 35 por ciento en peso a -10°C. Mientras, Aromatic 150 disuelve solo aproximadamente 43 por ciento en peso de nitrapirina a temperatura ambiente, aproximadamente 25 por ciento en peso a 0°C y aproximadamente 29 por ciento en peso a -10°C.

10 Basándose en su similitud con Aromatic 100 y 150, se esperaba que Aromatic 200ND funcionara aproximadamente al mismo nivel de otros disolventes aromáticos en cuanto a disolver o reducir los cristales de nitrapirina (es decir, con menos éxito que la ciclohexanona o Hallcomid M-8-10). Como indican los resultados resumidos en la Tabla VIII, se demostró que Aromatic 200ND era inesperadamente un mejor inhibidor de la formación de cristales que los otros disolventes probados en este experimento.

Prueba de la Capacidad de Aromatic 200 para Prevenir la Formación de Cristales de Nitrapirina en la Fase Acuosa de las Suspensiones en Microcápsulas

15 Se prepararon formulaciones en suspensión en microcápsulas con fases oleosas que contenían Nitrapyrin al 44,7%, 47,1% y 49,1% en Aromatic 200. Véase la Tabla IX para obtener una lista de los componentes en cada formulación. Las muestras de cada formulación se colocaron en botellas y las botellas se almacenaron en el refrigerador, el refrigerador se mantuvo a aproximadamente 10°C. Se tomó una muestra de cada botella en diferentes momentos, y se probó cada muestra para determinar la presencia de formación de cristales utilizando la prueba de tamiz húmedo.

20 Tabla IX. Formulaciones en microcápsulas preparadas con fases oleosas con Nitrapyrin en Aromatic 200 que contenían Nitrapyrin al 44,7%, 47,1% y 49,1%. Los resultados del tamiz húmedo después del almacenamiento a 10°C. Todas las muestras se probaron frente a una formulación en microcápsulas de control (fase oleosa con Nitrapyrin en Aromatic 200 que contenía Nitrapyrin al 47,1%) con adición después de la encapsulación Aromatic 200 al 2,00%.

Condiciones de Preparación en suspensión en Microcápsulas				
Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5
% de Nitrapyrin en Fase Oleosa	44,7	47,1	49,1	47,1
Adición después de la encapsulación de Aromatic 200	No	No	No	2,00%
Material	Porcentaje en Peso (% en peso) de la Composición			
N Serve TG (Nitrapyrin al 90,1%)	19,82	19,82	19,82	19,43
Aromatic 200 en Fase Oleosa	20,12	18,12	16,12	17,76
Aromatic 200 en Fase Acuosa	0,00	0,00	0,00	1,96
PAPI-27	8,63	8,63	8,63	8,46
Dispersante 11	1,17	1,17	1,17	1,15
Emulsionante ²	1,16	1,16	1,16	1,14
Estabilizador iónico ³	0,12	0,12	0,12	0,12
Antiespumante ⁴	0,08	0,08	0,08	0,08
Biocida 5	0,12	0,12	0,12	0,12
Amina ⁶	2,16	2,16	2,16	2,11
Coadyuvante de suspensión ⁷	0,20	0,20	0,20	0,20
Espesante ⁸	0,08	0,08	0,08	0,08
Anticongelante ⁹	7,88	7,88	7,88	7,72
Dispersante 210	1,51	1,51	1,51	1,49
Agua total	36,95	38,95	40,95	38,18

¹ Kraftsperser 25M (disponible de MeadWestvaco)

² Tergitol 15-S-7 (disponible de The Dow Chemical Company)

³ Geroxon SDS (dioctilsulfosuccinato de sodio disponible de Rhodia)

⁴ Antifoam 100 IND (disponible de Harcros Chemicals Inc.)

⁵ Proxel GXL (1,2-benzisotiazol-3(2H)-one disponible de Arch Chemicals Inc.)

⁶ EDA-etilendiamina (disponible de Aldrich) 30% en peso de solución acuosa

⁷ Avicel (disponible de FMC Biopolymer)

⁸ Kelzan S - Goma Xantana (disponible de CP Kelco)

⁹ Propilenglicol (disponible de Aldrich)

¹⁰ Metasperse 500L (disponible de Croda Inc.)

5 Las formulaciones en microcápsulas preparadas con Aromatic 200 adicional en la microcápsula en fase oleosa (Nitrapyrin al 44,7% en la fase oleosa, 2% adicional de Aromatic 200 en comparación con la formulación preparada con Nitrapyrin al 47,1% en la fase oleosa) produjeron cristales de Nitrapyrin después de 6 semanas de almacenamiento a 10°C. En comparación, la formulación en microcápsulas preparada con Nitrapyrin al 47,1% en la fase oleosa y con adición después de la encapsulación de Aromatic 200 al 2,00% no mostró formación de cristales de Nitrapyrin después de 12 semanas de almacenamiento a 10°C.

Determinación del Efecto de Adición de Aromatic 200 a una Suspensión de Nitrapyrin Microencapsulada que ya Muestra la Presencia de Cristales de Nitrapyrin en Fase Acuosa

10 Una formulación en suspensión en microcápsulas, similar, si no idéntica, a la formulación disponible comercialmente Instinct™ (disponible de Dow AgroSciences) comparable similar a la formulación formada al hacer reaccionar los componentes de las columnas 3 o 5 de la Tabla IX, que mostró cristales de nitrapirina incluidos en la fase acuosa, se trató añadiendo Aromatic 200 a aproximadamente 2% en peso a la fase acuosa. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos a 5 horas. Después de la mezcla, no se encontraban presentes cristales de nitrapirina en la fase acuosa de la formulación. Estos resultados indican que la adición de una pequeña porción de
15 Aromatic 200 a la fase acuosa de las suspensiones de nitrapirina microencapsulada tal como Instinct™ puede prevenir la formación de cristales de nitrapirina en la fase acuosa, también se puede utilizar para reducir significativamente o incluso eliminar los cristales previamente formados de nitrapirina presentes en la fase acuosa de tales suspensiones.

20 Si bien la nueva tecnología se ha ilustrado y descrito en detalle en las figuras y la descripción anterior, la misma debe considerarse como ilustrativa y no de carácter restrictivo, entendiéndose que solo se han mostrado y descrito las realizaciones preferidas.

Además, si bien la nueva tecnología se ilustró utilizando ejemplos específicos, argumentos teóricos, relatos e ilustraciones, estas ilustraciones y la discusión adjunta no deben interpretarse de ninguna manera como limitantes de la tecnología.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación en suspensión en microcápsulas, que comprende:
- 5 (a) una fase suspendida, incluyendo la fase suspendida una pluralidad de microcápsulas, teniendo las microcápsulas un tamaño volumétrico mediano de las partículas de 1 a 10 micras, en donde las microcápsulas comprenden:
- (1) una pared de microcápsula producida por una reacción de policondensación interfacial entre un isocianato polimérico y una poliamina para formar una cubierta de poliurea que tiene un porcentaje en peso de 0,2 a 40 por ciento del peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas, y
- 10 (2) un núcleo sustancialmente líquido, el núcleo sustancialmente líquido se encapsula dentro de la cubierta de poliurea, en donde el núcleo sustancialmente líquido incluye 2-cloro-6-(triclorometil)piridina, pero no más de 60 por ciento en peso de la microcápsula completa y en donde a una temperatura de al menos 15°C, el núcleo sustancialmente líquido incluye no más de 1,0 por ciento en peso de 2-cloro-6-(triclorometil)piridina sólida; y
- 15 (b) una fase acuosa, en donde la fase acuosa incluye al menos 1,0 por ciento en peso de disolvente aromático de un peso total de la formulación en suspensión en microcápsulas.
2. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1, que adicionalmente incluye: al menos un estabilizador iónico presente en la fase acuosa.
3. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: compuestos aromáticos ligeros, compuestos aromáticos ligeros con contenido reducido de naftaleno, compuestos aromáticos pesados y compuestos aromáticos pesados con contenido reducido de naftaleno.
- 20 4. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 3, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa consiste en compuestos aromáticos pesados C10-C13 o compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno.
- 25 5. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 4, en donde el disolvente aromático presente en la fase acuosa comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 10% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 5% en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 2,5% en peso y aproximadamente 3,0% en peso de compuestos aromáticos pesados C10-C13 o compuestos aromáticos pesados C10-C13 con contenido reducido de naftaleno, respectivamente.
- 30 6. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1, en donde las microcápsulas tienen un tamaño volumétrico mediano de las partículas de 1 a aproximadamente 5 micras.
7. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1, en donde la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de 1:0,75 a 1:100.
- 35 8. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1, en donde la razón de la fase suspendida a) con respecto a la fase acuosa b) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:7, preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:4.
9. La formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1, en donde el isocianato polimérico es polifenilisocianato de polimetileno.
- 40 10. Una composición fertilizante que comprende: un fertilizante nitrogenado y la formulación en suspensión en microcápsulas según la reivindicación 1.
11. La composición fertilizante según la reivindicación 10, en donde el fertilizante nitrogenado es nitrato de amonio y urea.
12. Un método para suprimir la nitrificación de nitrógeno de amonio en un medio de crecimiento que comprende las etapas de aplicar la formulación en suspensión en microcápsulas de la reivindicación 1 a un medio de crecimiento de plantas.
- 45 13. El método según la reivindicación 12, en donde la formulación se incorpora a un medio de crecimiento, o se aplica a una superficie de un medio de crecimiento.
14. Método según la reivindicación 12, en donde la formulación se aplica combinada con un plaguicida o secuencialmente con un plaguicida.
- 50 15. Método según la reivindicación 12, en donde la formulación se aplica con un fertilizante nitrogenado, en donde el fertilizante nitrogenado es preferiblemente nitrato de amonio y urea.