(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 769 077**

(51) Int. CI.:

A01N 25/28 (2006.01)
A01N 57/16 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 17179584 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3251507**

(54) Título: **Formulaciones de insecticida mejoradas**

(30) Prioridad:

11.02.2011 US 201161442003 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

AULISA, LORENZO;
LI, MEI;
BOUCHER, RAYMOND E.;
LOGAN, MARTIN C.;
WILSON, STEPHEN L. y
WUJEK, DENNIS G.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Formulaciones de insecticida mejoradas

Campo técnico

Varios aspectos y realizaciones se refieren generalmente a formulaciones de formulaciones de insecticida que exhiben ventajosas propiedades biológicas, comerciales y/o medioambientales.

Antecedentes

La represión de poblaciones de insectos es esencial para la agricultura moderna, el almacenamiento de alimentos, y la higiene. Actualmente, las formulaciones insecticidas encapsuladas seguras y efectivas juegan un papel significativo en la represión de poblaciones de insectos. Por ejemplo, se describen formulaciones de insecticidas microencapsuladas en el documento WO 2010/101821 A1. Las propiedades de formulaciones insecticidas encapsuladas útiles incluyen buena eficacia contra plagas objetivo, incluyendo buena toxicidad inicial contra los insectos objetivo, facilidad de manejo, estabilidad, tiempos de residencia ventajosos en el medio ambiente y, en algunos casos, un prolongado periodo efectivo de actividad insecticida después de su aplicación a un área adyacente a una población de insectos.

Desafortunadamente, la mayor parte de las formulaciones de insecticida, especialmente las preparaciones basadas en líquidos, pierden su eficacia relativamente pronto después de su aplicación. Tales formulaciones de insecticida, por lo tanto, se deben volver a aplicar para asegurar la represión de insectos. Adicionalmente, las formulaciones con un corto periodo de actividad después de la aplicación pueden dar como resultado periodos de tiempo durante los cuales una superficie adyacente a una población de insectos es vulnerable a la infestación. Esto crea una necesidad de aplicar periódicamente varias formulaciones insecticidas para reprimir las infestaciones de plagas continuadas o para prevenir su aparición, incrementar la cantidad de insecticidas que se debe usar, y el coste incrementado asociado a su transporte, manejo y aplicación.

Descripción de la invención

Las realizaciones de la presente descripción incluyen formulaciones de insecticida. Tales formulaciones de insecticida pueden incluir una envoltura polimérica formada a partir de una mezcla que comprende una amina reticulante y un monómero de isocianato hidrófobo, en las que la razón en moles de grupos amina a isocianato en la mezcla está entre 0,3 a 1 y 0,8 a 1, y un insecticida por lo menos parcialmente encapsulado por la envoltura polimérica, en donde la envoltura polimérica tiene un espesor de entre 2 nm y 20 nm.

Las realizaciones de la presente descripción también incluyen tales formulaciones de insecticida formadas por un procedimiento que incluye formar una fase orgánica (por ejemplo, aceite) que consiste en un monómero hidrófobo, por lo menos una composición de insecticida, un disolvente, y un conservante, combinar la fase orgánica con una fase acuosa para formar una mezcla de dos fases y combinar por lo menos una amina reticulante con la mezcla para formar la formulación de cápsulas de insecticida.

Las realizaciones de la presente descripción incluyen adicionalmente métodos de formar tales formulaciones de insecticida. Los métodos pueden incluir formar una fase orgánica que consiste en un monómero hidrófobo, por lo menos una composición de insecticida, un disolvente, y un conservante, combinar la fase orgánica con una fase acuosa para formar una mezcla y combinar por lo menos una amina reticulante con la mezcla para formar la formulación de cápsulas de insecticida.

Las realizaciones de la presente descripción incluyen adicionalmente métodos de extender la duración en el campo efectiva de un insecticida. Tales métodos pueden incluir combinar el insecticida, una amina reticulante, y por lo menos un monómero de isocianato, la amina reticulante y el por lo menos un monómero de isocianato están presentes en concentraciones tales que la razón en moles de los grupos de amina reticulante a isocianato contenidos en la mezcla está entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 0,8:1, y formar una envoltura polimérica que por lo menos encapsula parcialmente una porción del insecticida, en donde la envoltura polimérica tiene un espesor de entre 2 nm y 20 nm.

Las realizaciones de la presente descripción incluyen adicionalmente una formulación de insecticida acuosa estable que incluye a) una microcápsula, que tiene una pared de envoltura de poliurea insoluble en agua preparada por una reacción de policondensación interfacial entre una amina reticulante soluble en agua y un monómero de isocianato soluble en aceite en la que (i) la razón en moles de grupos amina a isocianato está entre 0,3 a 1 y 0,8 a 1, (ii) la envoltura de poliurea tiene un grosor de entre 2 nanómetros (nm) y aproximadamente 20 nm, (iii) el tamaño medio de partícula es de 1 micrómetro (µm) a 30 µm, y (iv) que contiene un núcleo líquido interno que comprende un insecticida por lo menos parcialmente encapsulado por la envoltura polimérica; y b) una fase acuosa continua.

Breve descripción del dibujo

La FIG. 1 es un gráfico de barras que muestra la degradación del clorpirifos-metilo en formulaciones de insecticida

formadas según la presente descripción, en donde la Formulación 11 tiene una razón en moles de grupos amina a isocianato según las reivindicaciones anejas, si bien dicha razón en moles está fuera del intervalo requerido por las reivindicaciones anejas en las Formulaciones 1, 2 y 8.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

Tal como se usan aquí, los términos “encapsular” “encapsulado” y “encapsulación” quieren decir e incluyen rodear, envolver, o proteger en una cápsula.

Tal como se usa aquí, el término “microcápsula” quiere decir e incluye una partícula(s) del insecticida encapsulada(s) dentro de un material polimérico, tal como poliurea.

Tal como se usan aquí, los términos “envoltura” y “pared” quieren decir e incluyen un conjunto de un material polimérico tal como poliurea, dispuesto sobre o que encapsula una superficie de un núcleo que incluye un insecticida. Tales términos no implican necesariamente que una envoltura o pared dada sea completamente uniforme o que rodee completamente cualquier material o componente que esté localizado dentro de la correspondiente microcápsula.

Tal como se usa aquí, el término “clorpirifos-metilo” se refiere a fosforotioato de O,O-dimetil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilo.

Las realizaciones de formulaciones insecticidas incluyen un insecticida por lo menos parcialmente encapsulado dentro de una envoltura de poliurea (es decir, una microcápsula). El insecticida dentro de la envoltura puede estar presente en forma de una suspensión acuosa en capsula de un insecticida de organofosfato (por ejemplo, clorpirifos-metilo). Las formulaciones insecticidas proporcionan represión de plagas efectiva con estabilidad química y física mejorada. Por ejemplo, las formulaciones insecticidas pueden matar o repeler insectos efectivamente durante por lo menos 14 días después de su aplicación. Tal estabilidad mejorada se puede obtener usando una amina reticulante y un monómero de isocianato para formar la microcápsula de envoltura de poliurea en la que la razón en moles de grupos amina:isocianato es menor que aproximadamente 1:1. También se describen métodos de formar las formulaciones insecticidas y métodos de reprimir (por ejemplo, repeler, inhibir o matar) plagas usando las formulaciones insecticidas.

El insecticida puede incluir por lo menos un insecticida de organofosfato, tal como acefato, azinfos-metilo, clorfenvinfos, cloretoxifos, clorpirifos, diazinon, dimetoato, disulfoton, etoprofos, fenitrotion, fention, fenamifos, fostiazato, malation, metamidofos, metidation, ometoato, oxidemeton-metilo, paration, paration-metilo, forato, fosmet, profenofos, y/o tricloron. Como ejemplo, el ingrediente que tiene la actividad insecticida puede ser clorpirifos-metilo.

Clorpirifos-metilo, que es el nombre común para el fosforotioato de O,O-dimetil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilo, es un insecticida bien conocido que se ha mostrado que es efectivo contra un amplio espectro de plagas. El clorpirifos-metilo es un insecticida de organofosfato cristalino que actúa como inhibidor de la acetilcolinesterasa, matando insectos al interferir con la función del sistema nervioso. Por ejemplo, las composiciones de insecticida que incluyen clorpirifos-metilo se comercializan por Dow AgroSciences LLC (Indianapolis, IN) con el nombre comercial RELDAN®.

La envoltura que recubre por lo menos parcialmente el insecticida se puede formar por una reacción (por ejemplo, una reacción de policondensación interfacial) entre por lo menos un monómero que es esencialmente insoluble en agua (es decir, un monómero hidrófobo) y por lo menos un monómero que es soluble en agua (es decir, un monómero hidrófilo). Los ejemplos de monómeros hidrófobos que se pueden usar para formar la envoltura de la microcápsula incluyen, isocianatos, diisocianatos, poliisocianatos, dicloruros de ácido, policloruros de ácido, cloruros de sulfonilo y cloroformiatos. El término isocianato tal como se usa aquí puede incluir isocianatos, diisocianatos, poliisocianatos y sus mezclas. Como ejemplo, el monómero hidrófobo puede ser un isocianato tal como PAPI® 27 polimetilenpolifenilisocianato, que es comercializado por Dow Chemical Company (Midland, MI).

Los ejemplos de monómeros hidrófilos que se pueden usar para formar la envoltura de la microcápsula incluyen aminas reticulantes tales como diaminas y poliaminas, dioles hidrosolubles y polioles hidrosolubles. La reacción de formación de la cápsula se puede llevar a cabo en presencia de una amina reticulante. Por ejemplo, se puede formar una envoltura de poliurea haciendo reaccionar un monómero de isocianato hidrófobo y la amina reticulante. Ejemplos de aminas reticulantes que se pueden usar para formar la envoltura de la microcápsula incluyen etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), tetrameilendiamina, N,N'-dimetilpiperazina, N-etilpiperazina, 1,2-ciclohexildiamina, trietilentetramina y piperazina.

Durante la polimerización, la amina reticulante puede acelerar la formación de la envoltura.

Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría en particular, se cree que la amina reticulante también puede degradar el insecticida de organofosfato durante la reacción de formación de la envoltura. Así, se ha descubierto que el uso de una amina reticulante y un monómero de isocianato hidrófobo en el que la razón en moles de grupos amina:isocianato en la mezcla es menor o igual que 1:1 proporciona un sistema química y físicamente estable con degradación disminuida del insecticida de organofosfato. La razón en moles de grupos amina:isocianato en la mezcla usada para preparar la formulación de insecticida está entre 0,3:1 y 0,8:1. A modo de ejemplo la razón en moles de grupos amina:isocianato en la mezcla usada para preparar la formulación insecticida puede ser

aproximadamente 0,7:1.

Las formulaciones de insecticida se pueden preparar, por ejemplo, usando un procedimiento de polimerización en emulsión que incluye combinar una fase acuosa que incluye el monómero hidrófilo (por ejemplo, la amina reticulante) en una fase orgánica que incluye el monómero hidrófobo (por ejemplo, el isocianato) y el insecticida. El monómero hidrófobo y el monómero hidrófilo se hacen reaccionar para formar una envoltura polimérica alrededor de un núcleo del insecticida dispersado dentro de un líquido. Las formulaciones de insecticida se pueden preparar mediante un procedimiento discontinuo, un procedimiento en línea o continuo o una combinación de los dos. Tales procedimientos se pueden diseñar, optimizar para los parámetros de salida deseados y operar por uno de experiencia media en la técnica.

Por ejemplo, la fase acuosa se puede preparar disolviendo uno o más aditivos, que pueden estar incluidos en la fase acuosa de las formulaciones de insecticida. Tales aditivos pueden incluir uno o más tensioactivos y conservantes. Un ejemplo de un tensioactivo apropiado incluye poli(alcohol vinílico) (PVA), tal como poli(alcohol vinílico) GOHSENOL® GL03, que está disponible comercialmente de Nippon Synthetic Chemical Industry Co. (Osaka, Japón). Un ejemplo de un conservante apropiado incluye el conservante PROXEL® GXL (Arch UK Biocides Limited, Inglaterra). Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) GOHSENOL® GL03 y el conservante PROXEL® GXL se pueden añadir opcionalmente a la fase acuosa.

La fase orgánica o aceitosa se puede formar combinando polimetilenpolifenilisocianato PAPI® 27 con una disolución del clorpirifos-metilo en un disolvente. El disolvente puede ser un fluido hidrocarbonado, tal como SOLVESSO® 150 ND, que es una mezcla de hidrocarburos aromáticos con un intervalo de temperatura de destilación entre de alrededor de 185ºC y alrededor de 207ºC que está disponible comercialmente de Exxon Mobile Chemical Company (Houston, TX). Por ejemplo, la disolución del clorpirifos-metilo en el disolvente se puede formar para incluir aproximadamente 50% en peso del clorpirifos-metilo en el SOLVESSO® 150 ND. También se puede usar una composición disponible comercialmente de clorpirifos-metilo en la fase orgánica. Tales composiciones, tal como el insecticida RELDAN®, que es comercializado por Dow AgroSciences LLC, pueden incluir entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 30% en peso del clorpirifos-metilo.

La fase orgánica puede incluir también un conservante, tal como 1-nonanal. Los ingredientes de la fase orgánica se pueden mezclar hasta que se obtiene una suspensión substancialmente homogénea.

La fase acuosa y la fase orgánica se pueden combinar para formar una mezcla que incluye dos fases inmiscibles (es decir, una mezcla de dos fases). La mezcla de dos fases se puede someter a un procedimiento convencional de emulsión de alta cizalladura para dispersar la fase aceitosa en la fase acuosa. A medida que la fase aceitosa se dispersa en la fase acuosa, se pueden formar una pluralidad de partículas de la fase aceitosa dentro de la fase acuosa. El procedimiento de emulsión puede continuar hasta que se consiga un tamaño de partícula deseado (es decir, el diámetro medio de volumen de las partículas). De este modo, el tamaño de partícula se puede controlar ajustando por lo menos una de un intervalo de tiempo o una velocidad a la que la mezcla se somete a emulsificación. Por ejemplo, el tamaño de partícula puede estar entre aproximadamente 1 micrómetro (µm) y aproximadamente 30 µm y, más particularmente, entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 10 µm.

La amina reticulante, tal como la EDA, se puede añadir a continuación a la emulsión y puede reaccionar con grupos isocianato del monómero hidrófobo, tal como el polimetilenpolifenilisocianato PAPI® 27, en una interfase entre las partículas de la fase aceitosa y la fase acuosa para formar la envoltura de poliurea de la microcápsula. La razón en moles de grupos amina a isocianato en la mezcla está entre 0,3:1 y 0,8:1 y, más particularmente, entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 0,7:1. Después de la adición de la amina reticulante, la mezcla se puede mantener a una temperatura entre aproximadamente 20ºC y aproximadamente 60ºC y, más particularmente, entre aproximadamente 20ºC y aproximadamente 30ºC.

La formulación de cápsula insecticida resultante es una suspensión de microcápsulas que incluye las partículas líquidas de fase aceitosa por lo menos parcialmente encapsuladas por la envoltura y suspendidas en la fase acuosa. Las partículas de la fase aceitosa se pueden denominar aquí "núcleo" de las microcápsulas. En realizaciones en las que el monómero hidrófobo comprende un isocianato y la amina reticulante comprende EDA, la envoltura de las microcápsulas puede comprender una poliurea. Mediante el ajuste del periodo de tiempo durante el que la mezcla se somete a emulsión y/o una velocidad de mezcla, se puede variar el grosor de la envoltura de poliurea. Similarmente, las cantidades de isocianato, aminas reticulantes y otros ingredientes se pueden ajustar para formar cápsulas con diferentes tamaños y grosores de envoltura.

El método de procesado usado para preparar las formulaciones de insecticida puede ser una combinación de un procedimiento discontinuo y un procedimiento en línea continuo de emulsión. Las fases orgánica y acuosa se pueden preparar como se describe aquí y se pueden a continuación dosificar individualmente en un homogeneizador de rotor/estator en línea, o un dispositivo similar, con una relación en volumen de agua a aceite de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,10. El tamaño de la gota de aceite de emulsión formada se puede controlar mediante las velocidades de alimentación al homogeneizador y la velocidad de rotación del homogeneizador. Por ejemplo, el tamaño de partícula puede estar entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 30 µm y, más particularmente, entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 10 µm. La disolución de amina reticulante se puede añadir a

continuación en línea al flujo de salida de la emulsión desde el homogeneizador usando otro sistema de dosificación para añadir el segundo componente para la formación de envoltura de poliurea. La corriente resultante se puede recoger a continuación en un recipiente de acabado en el que se puede añadir cualquier agente de acabado, como se describe aquí, para completar la formulación. El isocianato PAPI 27 se puede añadir alternativamente en forma de una corriente separada al homogeneizador añadiendo otro sistema de dosificación. El tratamiento descrito aquí se puede diseñar, optimizar y operar por uno de experiencia media en la técnica.

El cálculo de las cantidades de los componentes de la pared de la cápsula necesarias para conseguir un grosor de pared objetivo estaba basado en la fórmula geométrica que relaciona el volumen de una esfera con su radio. Si se supone una morfología núcleo-envoltura, comprendiendo el núcleo los componentes no formadores de pared, insolubles en agua (es decir, el clorpirifos-metilo y el disolvente) y la envoltura formada por los materiales polimerizables (es decir, el isocianato y la amina), entonces es válida la ecuación (1), que relaciona la relación del volumen del núcleo (*Vc*) y el volumen del núcleo, más el volumen de la envoltura (*Vs*) con sus respectivos radios, en la que r_s es el radio de la cápsula incluyendo la envoltura e l_s, l_s es el grosor de la envoltura.

$$\frac{V_C + V_S}{V_C} = \left(\frac{r_S}{r_S - l_S} \right)^3 \qquad (1)$$

Resolviendo la ecuación (1) para el volumen de la envoltura se obtiene:

$$V_S = V_C \left(\left(\frac{r_S}{r_S - l_S} \right)^3 - 1 \right) \qquad (2)$$

Substituyendo las masas (m_i) y las densidades (d_i) por sus respectivos volúmenes ($m_s/d_s=V_s$ y $m_c/d_c=V_c$, en las que el subíndice s o c se refiere a la envoltura o núcleo, respectivamente) y resolviendo para la masa de la envoltura da:

$$m_S = m_C \frac{d_S}{d_C} \left(\left(\frac{r_S}{r_S - l_S} \right)^3 - 1 \right) \qquad (3)$$

Para simplificar el cálculo y usar directamente los respectivos pesos de los componentes de núcleo y envoltura, se hizo la aproximación de que la relación de densidad d_s/d_c es aproximadamente igual a uno proporcionando la ecuación (4).

$$m_S \approx m_C \left(\left(\frac{r_S}{r_S - l_S} \right)^3 - 1 \right) \qquad (4)$$

Haciendo las substituciones $m_C=m_O-m_{OSM}$, $m_S=m_O+(f_{WSM/OSM})m_{OSM}-m_C$ y $f_{WSM/OSM}=m_{WSM}/m_{OSM}$ (una relación de monómero hidrófilo a monómero hidrófobo), en la que m_O es la masa total de los componentes de aceite (por ejemplo, el clorpirifos-metilo, el disolvente y el monómero hidrófobo), m_{OSM} es la masa del monómero hidrófobo y m_{WSM} es la masa del monómero hidrófilo, y resolviendo para m_{OSM} da:

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

Para la determinación de m_{OSM}, se usó toda la cantidad de m_{WSM} en el cálculo.

Las formulaciones insecticidas se forman de tal manera que la envoltura de cada microcápsula tenga un grosor medio de entre 2 nm y 20 nm. Por ejemplo, un grosor medio de las envolturas puede ser aproximadamente 10 nm.

Se pueden añadir uno o más agentes de acabado a la formulación de cápsula insecticida. Tales agentes de acabado incluyen, por ejemplo, uno o más tensioactivos, espesantes, conservantes, agentes antiespumantes y tampones. Los ejemplos de tensioactivos apropiados incluyen un copolímero de injerto de etoxilato de alquilfenol y polialquilenglicoléteracrilo, tal como el disponible comercialmente de Croda Chemicals Ltd. (Inglaterra) con el nombre comercial ATLOX™ 4913 tensioactivo polimérico, GEROPON® dioctilsulfosuccinato de sodio (SDS), que

está comercialmente disponible en Rhodia Novecare (Canbury, NJ) y poli(alcohol vinílico) GOHSENOL® GL03. Los espesantes apropiados incluyen goma de xantano (por ejemplo, goma de xantano KELZAN® ASX, que se puede obtener comercialmente de CP Kelco US, Inc., Atlanta, GA), un gel de celulosa microcristalina, tal como AVICEL® CL 611, que está comercialmente disponible de FMC Corporation (Philadelphia, PA) y silicatos (por ejemplo, silicato de magnesio y aluminio VEEGUM®, que se puede obtener comercialmente de R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT). Un ejemplo de un conservante apropiado incluye el conservante PROXEL® GXL (Arch UK Biocides Limited, Inglaterra). Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) GOHSENOL® GL03, el silicato de magnesio y aluminio VEEGUM®, la goma de xantano KELZAN® ASX y el conservante PROXEL® GXL se pueden añadir opcionalmente a la fase acuosa después de la formación de la suspensión de la cápsula insecticida. Un ejemplo de agentes antiespumantes apropiados incluye agentes antiespumantes basados en silicio. Tal agente antiespumante basado de silicio está disponible de Harcros Chemicals, Inc. (Kansas City, KS) con el nombre comercial Antifoam 100 IND. El tampón puede incluir, por ejemplo, una disolución acuosa de un ácido débil y su base conjugada o una base débil y su ácido conjugado. La disolución tampón se puede formular para mantener un pH deseado de la formulación insecticida.

Las formulaciones de cápsulas insecticidas acuosas se pueden diluir opcionalmente en un vehículo tal como agua y aplicar directamente a, o a una superficie adyacente a, una población de insectos. Las formulaciones insecticidas pueden ser tan efectivas contra plagas como las formulaciones no encapsuladas, pero en comparación, pueden presentar una toxicidad significativamente reducida para los mamíferos, menos impacto medioambiental y mayor estabilidad. Además, las formulaciones insecticidas pueden mantener sus propiedades insecticidas durante un período de tiempo substancialmente incrementado en comparación con formulaciones no encapsuladas, especialmente formulaciones basadas en líquidos.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar realizaciones de la presente invención con más detalle.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de formulaciones insecticidas

Como se ilustra en la Tabla 1, las formulaciones de insecticidas, tales como clorpirifos-metilo, se pueden incorporar en microcápsulas formando la cápsula en presencia de un líquido inerte, tal como un hidrocarburo fluido y 1-nonanal. Se prepararon varias formulaciones insecticidas con diferentes cantidades de EDA en un procedimiento continuo o en línea como se describe aquí.

Tabla 1: Ejemplo de formulaciones de cápsula insecticida

Formulación	1	2	8	11
Clorpirifos-metilo	19,4	19,4	19,4	19,4
Hidrocarburo fluido SOLVESSO® 150 ND	19,0	19,0	19,0	19,0
1-nonanal	0,38	0,38	0,38	0,38
Polimetilenpolifenilisocianato PAPI®27	0,6231	0,6231	0,6231	0,6231
Etilendiamina (EDA)	0,1604	0,1395	0,1256	0,0977
Poli(alcohol vinílico) GOHSENOL™ GL03	1,9886	1,9886	1,9886	1,9886
GEROPON® SDS	0,2448	0,2448	0,2448	0,2448
Estabilizante AVICEL® CL611	0,11	0,11	0,11	0,11
Goma de xantano KELZAN® ASX	0,02	0,02	0,02	0,02
Conservante PROXEL® GXL	0,05	0,05	0,05	0,05
Antiespuma 100 IND	0,0756	0,0756	0,0756	0,0756
Agua desionizada (DI)	34,7	34,7	34,7	34,7
Agua de acabado o disolución tampón opcional	23,2475	23,2684	23,2823	23,3102
Razón en moles de amina:isocianato	1,15	1,0	0,9	0,7
Totales:	100	100	100	100

Las formulaciones 1, 2 y 8 tienen una razón en moles de grupos amina a isocianato que está fuera del intervalo requerido por las reivindicaciones anejas.

La fase acuosa se preparó agitando conjuntamente los materiales para preparar una disolución de poli(alcohol vinílico) al 6,0% en peso (GOHSENOL® GL03), que contiene 0,15% en peso de Proxel GXL siendo agua el resto de ingrediente. La fase orgánica o aceitosa se preparó agitando conjuntamente 49,2% de clorpirifos-metilo, 1,0% de 1-

nonanal, 48,2% de Solvesso 150 y 1,6% de PAPI 27. La fase de amina reticulante se preparó disolviendo EDA para obtener una disolución al 2,0% en agua. La fase de gel de Kelzan contenía 1,5% en peso de Kelzan ASX, 0,1% en peso de Proxel GXL y 98,4% de agua y se preparó usando las instrucciones recomendadas por el fabricante para una dispersión de alta cizalladura. La fase de gel Avicel contenía 5,0% en peso de Avicel CL-611, 0,1% en peso de Proxel GXL y 94,9% en peso de agua dispersados conjuntamente usando un equipo de dispersión de alta velocidad. La disolución tampón se preparó mezclando 50 ml de dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) 0,1 M y 29,1 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M y llevando la disolución a un volumen final de 100 ml con agua desionizada.

El sistema de encapsulación en línea consistía en 3 bombas de dosificación. Cada bomba se calibró para proporcionar una velocidad fija de material: 41,5 g por minuto (gpm) de fase aceitosa, 35,0 gpm de fase acuosa y 2,9 gpm de la disolución de amina. Las bombas de la fase aceitosa y la fase acuosa se combinaron en la entrada con un homogeneizador de rotor/estator IKA DK-25 que creó la emulsión. El DK-25 tenía velocidad ajustable y un tacómetro para permitir el control del tamaño de partícula fina. Típicamente, el DK-25 se operaba a alrededor de 18.000 RPM. La disolución de EDA se dosificó en la corriente líquida a la descarga del homogeneizador y se pasó a través de un mezclador estático de 5 elementos y se recogió en un recipiente. La velocidad de flujo de la disolución de EDA se varió según fuera necesario para proporcionar la relación deseada para cada formulación. La formulación se terminó agitando durante por lo menos 30 minutos, añadiendo a continuación el GEROPON® SDS, el Antifoam 100 IND, las fases de gel Kelzan y Avicel, la disolución tampón opcional, si se usa, y finalmente agua según fuera necesario. Se realizó una breve homogeneización final para incorporar los agentes de acabado en la suspensión de cápsulas.

Ajustando la velocidad de mezcla, fue posible producir formulaciones insecticidas de organofosforado encapsulado de tamaño de cápsula variable que tienen una amplia gama de grosores de envoltura. Similarmente, las cantidades de cada uno del isocianato, la amina reticulante y similares, se pueden ajustar para crear formulaciones insecticidas de organofosfato microencapsulado que tienen tamaños de cápsula y grosores de envoltura variables.

Las razones en moles de los grupos amina:isocianato en las emulsiones que contienen EDA y poliisocianato PAPI® 27 usadas para preparar las formulaciones 1, 2, 8 y 11 son respectivamente 1,15:1, 1,0:1, 0,9:1 y 0,7:1.

Ejemplo 2 - Evaluación de las formulaciones insecticidas

Las propiedades de las formulaciones de insecticida formadas a partir de los ingredientes listados en la Tabla 1 (es decir, las formulaciones 1, 2, 8 y 11) se determinaron con el tiempo. Las propiedades evaluadas fueron pH, tamaño de partícula, viscosidad y sinéresis. Tales propiedades se determinaron inmediatamente después de la formación ("inicial"). Las muestras de cada una de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 se almacenaron a 54ºC, 40ºC, temperatura de congelación (FT, alrededor de 0ºC) y temperatura ambiente (RT, alrededor de 25ºC). Las propiedades de las muestras almacenadas a 54°C, 40°C, FT y RT se determinaron después de 2 semanas y las propiedades de las muestras almacenadas a 40°C y RT se determinaron después de 4 semanas. Las Tablas 1 a 5 proporcionan datos que muestran una comparación de cada una de las propiedades de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 observadas después de almacenar cada una de las formulaciones que se describen.

El pH de las muestras de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas se determinó usando métodos convencionales. En la Tabla 2 se muestra una comparación del pH de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 de las formulaciones iniciales y las muestras almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas. Como se muestra en la Tabla 2, el cambio de pH en cada una de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 era substancialmente consistente en las muestras almacenadas substancialmente en las mismas condiciones. De este modo, la razón en moles de grupos amina:isocianato usados para preparar cada una de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 no parecía afectar en gran medida al nivel de pH en las formulaciones ya que las diferencias estaban generalmente dentro del intervalo de alrededor de 1 unidad de pH.

Tabla 2: Determinación del pH de las formulaciones de cápsulas insecticidas.

		Formulación			
Tiempo	Temperatura	1	2	8	11
Inicial	RT	7,3	7,1	6,7	6,1
2 semanas	54ºC	4,2	3,9	4,1	4,2
2 semanas	40ºC	6,4	6,2	6,0	5,6
2 semanas	FT	7,0	6,8	6,5	5,9
2 semanas	RT	7,1	7,0	6,6	6,1
4 semanas	40ºC	5,6	5,5	5,4	5,2
4 semanas	RT	7,0	6,8	6,5	5,9

Se determinaron las distribuciones de tamaño de partícula de las microcápsulas en las muestras de la formulaciones

1, 2, 8 y 11 almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas utilizando un medidor de tamaño de partícula por dispersión de luz Malvern Mastersizer 2000 equipado con una unidad de muestra de pequeño volumen y usando la versión de software 5.12. Antes de la medición, las muestras se sacudieron o se agitaron para asegurar la homogeneidad. En la Tabla 3 se muestra una comparación de las medidas del tamaño de partícula (µm, media/90%) de las formulaciones iniciales y las muestras almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas. Como se muestra en la Tabla 3, el cambio de los tamaños de partícula en cada una de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 era substancialmente consistente en las muestras almacenadas substancialmente en las mismas condiciones. De este modo, la razón en moles de grupos amina:isocianato usada para preparar cada una de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 no parece afectar adversamente al tamaño de partícula.

Tabla 3: Determinación del tamaño de partícula de formulaciones de cápsulas insecticidas

		Formulación			
Tiempo	Temperatura	1	2	8	11
Inicial	RT	1,06	1,06	1,06	1,06
2 semanas	54ºC	3,5/6,3	3,7/6,7	3,8/6,9	3,4/6,1
2 semanas	40ºC	4,2/8	5,3/10,7	5,5/11,1	3,9/7,2
2 semanas	FT	3,6/6,4	3,7/6,6	3,8/6,9	3,6/6,5
4 semanas	40ºC	3,5/6,3	3,6/6,5	3,8/6,9	3,5/6,1
4 semanas	RT	3,8/6,6	4/7,2	3,9/7,1	3,7/6,6

Se determinaron las viscosidades para las muestras de las formulaciones 1, 2, 8 y 11 almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas utilizando un viscosímetro AR1000 de TA Instruments (New Castle, DE). Una comparación de las viscosidades en mPas (arriba/abajo a 100 s^{-1}) y sinéresis (medida como el porcentaje de limpieza superior) de las formulaciones iniciales y las muestras almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Determinación de la viscosidad de formulaciones de cápsulas insecticidas

		Formulación			
Tiempo	Temperatura	1	2	8	11
Inicial	RT	64/57	65/60	79/67	94/79
2 semanas	54ºC	72/65	73/65	77/64	74/58
2 semanas	40ºC	64/57	72/59	74/65	91/74
2 semanas	FT	135/97	110/90	100/87	82/72
2 semanas	RT	64/58	65/59	82/69	97/77
4 semanas	40ºC	70/64	71/59	72/62	83/69
4 semanas	RT	64/56	63/57	78/66	93/78

Como se muestra en la Tabla 4, la viscosidad de la formulación 11 se mantuvo después del almacenamiento a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas en comparación con la viscosidad de las formulaciones 1, 2 y 8.

Tabla 5: Determinación de la sinéresis de formulaciones de cápsulas insecticidas

		Formulación			
Tiempo	Temperatura	1	2	8	11
2 semanas	54ºC	28,6	17,0	18,9	12,0
2 semanas	40ºC	27,7	16,0	9,8	5,9
2 semanas	FT	0,0	0,0	-	8,8
2 semanas	RT	30,0	14,5	3,6	8,8
4 semanas	40ºC	28,3	22,0	17,0	10,6
4 semanas	RT	29,4	21,6	7,4	3,9

Como se muestra en la Tabla 5, la formulación 11 mostró sinéresis substancialmente mejorada después del almacenamiento a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas y 4 semanas en comparación con la cantidad de sinéresis observada de las formulaciones 1, 2 y 8.

Ejemplo 3 - Degradación de clorpirifos-metilo como una función de la razón en moles de grupos amina:isocianato en la emulsión de amina reticulante y monómero de isocianato usados para preparar formulaciones de cápsulas insecticidas

Se determinó la degradación de clorpirifos-metilo como función de la razón en moles de grupos amina:isocianato en la emulsión de amina reticulante (EDA) y el monómero de isocianato (PAPI ® 27) para preparar las formulaciones de cápsulas insecticidas. En cada una de las formulaciones 1, 2, 8 y 11, se determinó una cantidad de clorpirifos-metilo (en % en peso) en las muestras almacenadas a 54ºC, 40ºC, temperatura de congelación (FT, alrededor de 0ºC) y temperatura ambiente (RT, alrededor de 25ºC). La cantidad del clorpirifos-metilo en cada una de las formulaciones se determinó inmediatamente después de la formación de la muestra ("Inicial"). Adicionalmente, la cantidad del clorpirifos-metilo en las muestras almacenadas a 54ºC, 40°C, FT y RT se determinó después de 2 semanas y la cantidad del clorpirifos-metilo en las muestras almacenadas a 40°C y RT después de 4 semanas. La Tabla 6 muestra las cantidades (en % en peso) de clorpirifos-metilo en cada una de las muestras almacenadas durante los tiempos y las temperaturas descritas.

Se presenta en la FIG. 1 un gráfico de barras que muestra la pérdida (en % en peso) de clorpirifos-metilo en las formulaciones 1, 2, 8 y 11 en función de la razón en moles de grupos amina:isocianato en la emulsión de amina reticulante (EDA) y monómero de isocianato (PAPI® 27) usados para preparar las formulaciones de cápsulas insecticidas después de 2 semanas de almacenamiento a 54ºC. La formulación 1 (razón en moles de grupos amina:isocianato de alrededor de 1,15) exhibía una pérdida de clorpirifos-metilo de aproximadamente 4% en peso. La formulación 2 (razón en moles de grupos amina:isocianato de alrededor de 1) exhibía una pérdida de clorpirifos-metilo de alrededor de 2,5% en peso. La formulación 8 (razón en moles de grupos amina:isocianato de alrededor de 0,9) exhibía una pérdida de clorpirifos-metilo de alrededor de 1,5% en peso. La formulación 11 (razón en moles de amina:isocianato de alrededor de 0,7) exhibía una pérdida de clorpirifos-metilo de alrededor de 0% en peso. De este modo, la reducción de la razón en moles de los grupos amina:isocianato en la emulsión de reticulación (EDA) y el monómero de isocianato (PAPI® 27) usados para preparar las formulaciones insecticidas da como resultado una reducción substancial de la pérdida de clorpirifos-metilo.

Tabla 6: Determinación de clorpirifos-metilo (% en peso) en formulaciones de cápsulas insecticidas después del almacenamiento a varias temperaturas

		Formulación			
Tiempo	Temperatura	1	2	8	11
Inicial	RT	20,2	20,3	20,3	20,1
2 semanas	54ºC	19,4	19,8	20,0	20,2
2 semanas	40ºC	20,1	20,2	20,1	20,2
2 semanas	FT	19,2	20,1	20,0	19,9
2 semanas	RT	20,2	20,2	20,3	20,1
4 semanas	40ºC	19,8	20,1	20,2	20,3
4 semanas	RT	20,3	20,3	20,1	20,0

Ejemplo 4 - Degradación de clorpirifos-metilo como función del grosor de la pared de la cápsula manteniendo la razón en moles de grupos amina:isocianato en la emulsión de amina reticulante y monómero de isocianato usados para preparar formulaciones de cápsulas insecticidas a alrededor de 0,5:1.

Se formaron formulaciones de clorpirifos-metilo (formulaciones A, B, C y D) usando substancialmente los mismos métodos descritos en el Ejemplo 1. Las formulaciones A, B, C y D incluyeron insecticida RELDAN® como fuente del clorpirifos-metilo. Las formulaciones se prepararon usando una razón en moles de amina:isocianato en la emulsión usada para preparar las microcápsulas de alrededor de 0,5:1. Las microcápsulas de las formulaciones A, B, C y D tenían cada una un tamaño de partícula de alrededor de 3 µm y, respectivamente, tenían grosores de pared de alrededor de 5 nm, alrededor de 10 nm, alrededor de 20 nm y alrededor de 100 nm. La formulación D tiene un grosor de pared de envoltura que está fuera del intervalo requerido por las reivindicaciones anejas.

El pH y la pérdida de contenido de clorpirifos-metilo de las formulaciones A, B, C y D se determinaron con el tiempo. Las propiedades se determinaron inmediatamente después de la formación ("Inicial"). Las muestras de cada una de las formulaciones A, B, C y D se almacenaron a 54ºC y a temperatura ambiente (RT, alrededor de 25ºC). Las propiedades de las muestras se determinaron después de 2 semanas de almacenamiento, después de 4 semanas

de almacenamiento y después de 6 semanas de almacenamiento. Las Tablas 7 y 8 proporcionan datos que muestran una comparación de cada una de las propiedades en las formulaciones A, B, C y D observadas después de almacenar cada una de las formulaciones como se describe.

El pH de las muestras de las formulaciones A, B, C y D almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas, 4 semanas y 6 semanas se determinó usando métodos convencionales. En la Tabla 7 se muestra una comparación del pH de las formulaciones A, B, C y D de las formulaciones iniciales y de las muestras almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas, 4 semanas y 6 semanas.

Tabla 7 - Determinación del pH de formulaciones de cápsulas insecticidas

Formulación (grosor de la pared)	pH			
	Inicial	6 semanas a RT	2 semanas a 54ºC	4 semanas a 54ºC
A (5 nm)	6,0	5,2	2,5	2,30
B (10 nm)	6,9	6,0	2,5	2,12
C (20 nm)	7,4	6,8	2,9	2,08
D (100 nm)	-	6,4	6,0	5,9

Como se muestra en la Tabla 7, el pH de formulaciones A, B y C almacenadas a 54ºC se redujo substancialmente después de 4 semanas y el pH de la formulación D era substancialmente consistente en las muestras almacenadas substancialmente en las mismas condiciones. De este modo, la reducción del tamaño de partícula de las microcápsulas en las formulaciones A, B y C puede afectar adversamente al nivel de pH.

La pérdida de contenido de clorpirifos-metilo en las muestras de las formulaciones A, B, C y D almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas, 4 semanas y 6 semanas se determinó utilizando métodos convencionales. Una comparación de la pérdida de contenido de clorpirifos-metilo en las muestras de formulaciones A, B, C y D de las formulaciones iniciales y las muestras almacenadas a diferentes temperaturas durante periodos de tiempo de 2 semanas, 4 semanas y 6 semanas se muestra en la Tabla 7.

Tabla 8 - Determinación de la pérdida de contenido de clorpirifos-metilo de formulaciones de cápsulas insecticidas

Formulación (grosor de la pared)	Contenido de clorpirifos-metilo (g/l)				
	Inicial	2 semanas a 54ºC		4 semanas a 54ºC	
		g/l	% de pérdida	g/l	% de pérdida
A (5 nm)	201,8	196,5	2,6	189,0	6,3
B (10 nm)	203,0	194,5	4,2	187,0	7,9
C (20 nm)	202,1	188,3	6,8	179,8	11,0
D (100 nm)	196,2	196,2	0	-	-

Como se muestra en la Tabla 8, la pérdida de contenido de clorpirifos-metilo en las formulaciones A, B y C almacenadas a 54ºC era substancialmente mayor que para la muestra D después del tiempo en las muestras almacenadas substancialmente en las mismas condiciones. De este modo, la reducción del grosor de pared de las microcápsulas en cada una de las formulaciones A, B y C puede incrementar la pérdida de contenido de clorpirifos-metilo en esas muestras.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de insecticida, que comprende:

una envoltura polimérica formada a partir de una mezcla que comprende una amina reticulante y un isocianato en la que la razón en moles de grupos amina:isocianato está entre 0,3 a 1 y 0,8 a 1;

un insecticida por lo menos parcialmente encapsulado por la envoltura polimérica; y

una fase acuosa continua,

en donde la envoltura polimérica tiene un grosor de 2 nm a 20 nm.

2. La formulación de insecticida de la reivindicación 1, en la que la amina comprende etilendiamina o el insecticida comprende un organofosfato seleccionado del grupo que consiste en: acefato, azinfos-metilo, clorfenvinfos, cloretoxifos, clorpirifos-metilo, diazinon, dimetoato, disulfoton, etoprofos, fenitrotion, fention, fenamifos, fostiazato, malation, metamidofos, metidation, ometoato, oxidemeton-metilo, paration, paration-metilo, forato, fosmet, profenofos, y triclorfon.

3. La formulación de insecticida de la reivindicación 1, en la que la razón en moles de grupos amina a isocianato en la amina reticulante y el monómero de isocianato es de 0,7 a 1.

4. Un método para formar una formulación de insecticida, que comprende:

combinar una fase acuosa y una fase aceitosa que comprende un monómero de isocianato y por lo menos un insecticida;

emulsionar la fase aceitosa y la fase acuosa para formar una mezcla;

añadir una amina reticulante a la mezcla, en una razón en moles de grupos amina a isocianato de entre 0,3 a 1 y 0,8 a 1; y

hacer reaccionar el monómero de isocianato con la amina reticulante para formar una envoltura polimérica que tiene un grosor de 2 nm a 20 nm,

en donde la envoltura polimérica encapsula al menos parcialmente el al menos un insecticida en la formulación de insecticida.

5. El método de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente

disolver uno o más de un tensioactivo y un conservante en agua para formar la fase acuosa, o

combinar un monómero de isocianato, 1-nonanal y una disolución que comprende clorpirifos-metilo en un disolvente para formar la fase aceitosa.

6. El método de la reivindicación 4, en el que

emulsionar la fase aceitosa y la fase acuosa para formar una mezcla comprende emulsionar la fase aceitosa y la fase acuosa para formar una pluralidad de partículas de la fase aceitosa dentro de la fase acuosa,

añadir una amina reticulante a la mezcla comprende formar la mezcla de reacción para comprender una razón en moles de grupos amina a isocianato de 0,7 a 1, o

hacer reaccionar el monómero de isocianato hidrófobo con la amina reticulante para formar la formulación de insecticida comprende exponer el monómero hidrófobo y la amina reticulante a una temperatura de entre 20ºC y 60ºC.

7. Un método para formar una formulación de insecticida, que comprende:

formar una fase aceitosa que consiste en un monómero de isocianato hidrófobo, por lo menos una composición de insecticida, un disolvente, y un conservante;

formar una fase acuosa que comprende uno o más de un tensioactivo y un conservante;

combinar la fase aceitosa con una fase acuosa para formar una mezcla; y

combinar por lo menos una amina reticulante con la mezcla a una razón en moles de grupos amina a isocianato entre 0,3 a 1 y 0,8 a 1 para formar la formulación de insecticida,

en el que la la envoltura polimérica tiene un grosor de 2 nm a 20nm.

8. El método de la reivindicación 7, en el que

formar una fase aceitosa que consiste en un monómero de isocianato hidrófobo, por lo menos una composición de insecticida, un disolvente y un conservante comprende formar una fase aceitosa que consiste en un monómero de isocianato, clorpirifos-metilo, un disolvente, y 1-nonanal, o

combinar la fase aceitosa con una fase acuosa para formar una mezcla comprende emulsionar la fase aceitosa y la fase acuosa para formar una pluralidad de partículas que tienen un diámetro medio de entre 1 µm y 30 µm.

9. El método de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente seleccionar un polimetilenpolifenilisocianato como el isocianato.

10. Un método para alargar la vida eficaz en campo de un insecticida, en comparación con el insecticida no encapsulado, cuyo método comprende:

combinar el insecticida, una amina reticulante, y por lo menos un monómero de isocianato en el que los grupos amina e isocianato están presentes en una razón en moles de entre 0,3:1 y 0,8:1; y

formar una envoltura polimérica que por lo menos encapsula parcialmente una porción del insecticida, en donde la envoltura polimérica tiene un grosor de 2 nm a 20 nm.

11. El método de la reivindicación 10, en el que

combinar el insecticida, una amina reticulante, y por lo menos un monómero de isocianato comprende combinar un organofosfato, la amina reticulante, y el por lo menos un monómero de isocianato, o

formar una envoltura polimérica que por lo menos encapsule parcialmente una porción del insecticida comprende:

formar una fase aceitosa que comprende el insecticida y el por lo menos un monómero de isocianato;

combinar la fase aceitosa con una fase acuosa para formar una mezcla; y

combinar la amina reticulante con la mezcla para formar la formulación insecticida microencapsulada.

12. El método de la reivindicación 10, en el que el insecticida es clorpirifos-metilo.

13. Un método no terapéutico para reprimir una población de insectos, que comprende:

formar una formulación de insecticida, que comprende:

combinar una fase acuosa y una fase aceitosa que comprende un monómero de isocianato hidrófobo y por lo menos un insecticida para formar una mezcla:

añadir una amina reticulante a la mezcla, en una razón en moles de grupos amina a isocianato de entre 0,3:1 y 0,8:1; y

hacer reaccionar el monómero de isocianato hidrófobo con la amina reticulante para formar una envoltura polimérica que encapsula al menos parcialmente la al menos una composición de insecticida en la formulación de insecticida, en donde la envoltura polimérica tiene un grosor de 2 nm a 20 nm; y

aplicar la formulación de insecticida a un área que contiene o es adyacente a una población de insectos.

14. Una formulación acuosa estable de insecticida que comprende:

a) una microcápsula, que tiene una pared de envoltura de poliurea insoluble en agua preparada por una reacción de policondensación interfacial entre una amina reticulante soluble en agua y un monómero de isocianato soluble en aceite en la que

(i) la razón en moles de grupos amina a isocianato está entre 0,3 a 1 y 0,8 a 1,

(ii) la envoltura de poliurea tiene un grosor entre 2 nanómetros (nm) y 20 nm,

(iii) el tamaño medio de partícula es de 1 micrómetro (µm) a 30 µm, y

(iv) que contiene un núcleo líquido interno que comprende un insecticida por lo menos parcialmente encapsulado por la envoltura polimérica; y

b) una fase acuosa continua.

15. La formulación de insecticida de la reivindicación 14, que comprende adicionalmente un tensioactivo.

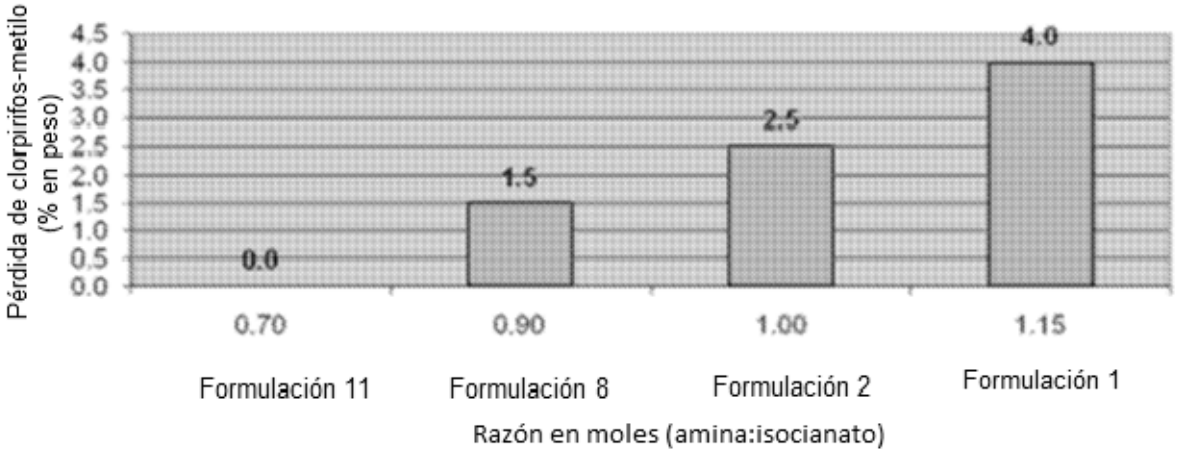
Pérdida de clorpirifos-metilo (% en peso)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.0
1.5
2.5
4.0
0.70
0.90
1.00
1.15
Formulación 11
Formulación 8
Formulación 2
Formulación 1
Razón en moles (amina:isocianato)

FIG. 1