

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 482**

51 Int. Cl.:

B01J 13/18 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

A61K 9/50 (2006.01)

C09B 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2016 PCT/EP2016/075187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2017 WO17068024**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2016 E 16785121 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3365102**

54 Título: **Un proceso para preparar una dispersión acuosa de micropartículas**

30 Prioridad:

22.10.2015 EP 15191091

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

21.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WINKELMANN, MARION;
MUELHEIMS, KERSTIN;
TAUBER, RALPH;
FUCHS, YANNICK;
CETINKAYA, MURAT y
SACHWEH, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 774 482 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

Un proceso para preparar una dispersión acuosa de micropartículas

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar una dispersión acuosa de micropartículas que contienen un material M sólido no polimérico, orgánico activo en agricultura y una resina A de aminoplasto que rodea o tiene incrustado el material M.

Antecedentes de la Invención

10 Frecuentemente se han descrito en la literatura micropartículas que contienen materiales activos orgánicos no poliméricos, tales como pesticidas y productos farmacéuticos, incrustados en o rodeados por un material polimérico,. Las razones para incrustar o rodear el material activo en un material polimérico, lo que también se denomina microencapsulación, son múltiples e incluyen, por ejemplo

- permitir un manejo seguro y práctico de sustancias tóxicas o perecederas;
- lograr una liberación constante y controlada de material;
- evitar la mezcla de sustancias;
- modificar las propiedades de superficie,
- 15 • mejora de la estabilidad de la formulación, reducción de la aglomeración o cristalización.

La microencapsulación de material orgánico activo puede lograrse principalmente mediante técnicas de coacervación, secado por pulverización, revestimiento en lecho fluidizado, microencapsulación electrostática o polimerización in situ. Estas técnicas proporcionan partículas del material orgánico activo o funcional, en donde el compuesto activo está rodeado o incrustado por un material de pared polimérico.

20 El método más común para la microencapsulación de pesticidas es la polimerización interfases. En este proceso, un primer reactivo, por ejemplo un isocianato o cloruro de ácido polifuncional se disuelve en el ingrediente pesticida líquido o una solución del mismo, que luego se dispersa en agua y se somete a polimerización mediante la adición de un compuesto polifuncional que tiene una reactividad complementaria con respecto al primer reactivo, por ejemplo una diamina o diol. La polimerización que ocurre en la interfase entre la sustancia activa y la fase acuosa encierra completamente las finas gotitas de sustancia pesticida con una membrana delgada de poliurea o poliamida.

30 Las técnicas modernas de microencapsulación de material orgánico activo o funcional incluyen la polimerización por radicales en suspensión de monómeros de acrilato insolubles en agua con ácido (met)acrílico y opcionalmente monómeros polifuncionales en presencia de una emulsión o/w del material orgánico activo o funcional o la polimerización por radicales en emulsión de emulsiones de un monómero acuoso, en donde el material orgánico activo o funcional se disuelve o suspende en las gotitas de monómero.

35 Otra técnica de polimerización in situ incluye la microencapsulación de líquidos mediante el uso de aminoplastos, como resinas de melamina-formaldehído (resinas MF) o resinas de urea-formaldehído (resinas UF) o resinas de melamina-formaldehído-urea (resinas MUF). Las resinas de aminoplasto se usan en forma de sus prepolímeros o precondensados, que se agregan a una emulsión acuosa del material que se va a encapsular y curar calentando y/o alterando el pH de la mezcla de reacción para efectuar la polimerización de los prepolímeros. De este modo, se obtiene una suspensión acuosa de las microcápsulas, donde las partículas del material encapsulado están rodeadas o incrustadas en un polímero aminoplasto.

40 La microencapsulación de pesticidas usando la polimerización in situ de precondensados de aminoplastos se ha descrito varias veces. Por ejemplo, el documento US 4,557,755 describe la microencapsulación de pesticidas insolubles en agua mediante la polimerización de un precondensado de aminoplasto, tal como una resina de melamina-formaldehído o melamina-urea-formaldehído en una suspensión acuosa del compuesto pesticida en presencia de una resina de urea catiónica. El método está sugerido para ciertos insecticidas y fungicidas.

45 El documento US 5,462,915 describe un proceso mejorado para la microencapsulación de pesticidas insolubles en agua, que comprende agregar a una suspensión del pesticida un prepolímero de aminoplasto líquido y curar el prepolímero a temperaturas superiores a 100°C.

El método se aplicó para la microencapsulación de sales de dicamba insolubles en agua. Se conoce un proceso similar a partir del documento WO 00/27519, que se aplicó para la microencapsulación de carbofurano.

50 El documento WO 96/03041 describe una composición en microcápsulas de pesticidas, en donde las microcápsulas tienen una capa externa de aminoplasto y un recubrimiento interno de cera depositado alrededor del compuesto pesticida.

El documento WO 95/13698 A1 divulga un proceso para preparar una dispersión acuosa de microcápsulas que contienen un agroquímico sólido y una cubierta de polímero de urea-formaldehído, que comprende los pasos de proporcionar una suspensión del compuesto biológicamente activo sólido en un líquido orgánico; moler dicha

suspensión; introducir dicha suspensión en agua que contiene un coloide protector y un prepolímero de urea-formaldehído; polimerizar dicho prepolímero de urea-formaldehído.

5 Aunque la microencapsulación de compuestos orgánicos activos puede ser beneficiosa, a menudo es difícil de lograr, en particular en el caso de materiales orgánicos sólidos. Cuando se trata de microencapsular un material orgánico sólido en una suspensión acuosa del material orgánico sólido mediante una técnica de polimerización in situ, el material orgánico sólido tiende a aglomerarse formando partículas grandes del material orgánico, que están incrustadas en la matriz polimérica. Una suspensión así obtenida generalmente ya no es adecuada para la mayoría de los usos.

10 La preparación de micropartículas de material orgánico activo sólido e insoluble en agua generalmente requiere proporcionar una suspensión acuosa de partículas finas del material orgánico sólido insoluble en agua para encapsular, porque la mayoría de las técnicas de microencapsulación se realizan en un medio de reacción acuoso. Para esto, el material orgánico sólido generalmente debe desmenuzarse antes de que se microencapsule, ya que el material orgánico sólido insoluble en agua normalmente está presente como partículas sólidas gruesas, tales como cristales, que tienen tamaños de partículas de 100 µm o más, que no son adecuados para microencapsulación. Aunque se puede desmenuzar el material sólido grueso en estado seco en polvo, este procedimiento es tedioso e insatisfactorio, ya que el polvo debe dispersarse en agua antes de la microencapsulación y, por lo tanto, la preparación de un polvo requiere una etapa de proceso adicional. Aparte de eso, los polvos orgánicos son difíciles de manejar ya que tienden a aglomerarse y conllevan un riesgo de explosión.

20 Aunque es deseable desmenuzar el material orgánico activo sólido insoluble en agua para encapsular directamente en una suspensión acuosa del material, a menudo se encuentra el problema de que la suspensión se vuelve altamente viscosa al desmenuzarse y/o forma espuma debido a la inclusión de aire. Esto se hace particularmente problemático para los compuestos orgánicos insolubles en agua que tienen grupos funcionales aromáticos y otros grupos funcionales no polares, como se encuentra, por ejemplo en pesticidas o productos farmacéuticos, porque estas unidades estructurales no polares tienden a reducir la tensión superficial del agua y estabilizan las burbujas de gas en la fase acuosa continua. Además, los tensioactivos que se usan para estabilizar las partículas finas en la suspensión también favorecen la formación de espuma. Hasta ahora, se requieren grandes cantidades de agentes antiespumantes para permitir el desmenuzamiento eficiente de dichos materiales orgánicos sólidos en una suspensión acuosa. Sin embargo, la presencia de agentes antiespumantes en el producto final no siempre es favorable y podría interferir con el procedimiento de encapsulación.

Resumen de la Invención

30 Es un objeto proporcionar un proceso para microencapsular materiales activos orgánicos no poliméricos sólidos, insolubles en agua, tales como pesticidas o productos farmacéuticos, sin la necesidad de proporcionar un polvo de los materiales antes de la encapsulación. En particular, el proceso debería ser adecuado para preparar suspensiones acuosas de micropartículas, especialmente de micropartículas, que contienen compuestos pesticidas orgánicos sólidos, que generalmente son difíciles de desmenuzar en medios acuosos sin ningún agente antiespumante debido a la presencia de unidades estructurales funcionales polares.

40 Sorprendentemente, se descubrió que materiales activos orgánicos no poliméricos sólidos, insolubles en agua, en particular compuestos pesticidas orgánicos sólidos, pueden microencapsularse eficazmente, si el desmenuzamiento de los materiales activos o funcionales orgánicos no poliméricos sólidos gruesos, insolubles en agua que se van a encapsular se realiza en presencia de un precondensado de aminoplasto utilizado para la microencapsulación de los materiales activos orgánicos no poliméricos sólidos, insolubles en agua, y un coloide protector. La policondensación del precondensado de aminoplasto en la suspensión acuosa así obtenida a partir de las partículas finas de dicho material produce una dispersión acuosa de micropartículas que contienen el material activo orgánico, no polimérico, insoluble en agua y una resina A de aminoplasto que rodea o incrusta el material orgánico.

45 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar una dispersión acuosa de micropartículas que contienen un material M, activo orgánico, no polimérico, sólido, insoluble en agua, que se selecciona del grupo que consiste en compuestos agrícolas activos y una resina A de aminoplasto que rodea o incrusta el material M, que comprende los siguientes pasos:

- i. proporcionar una suspensión acuosa del material M en forma de partículas gruesas
- 50 ii. someter la suspensión acuosa a fuerzas de cizallamiento, es decir molienda o trituración, de modo que las partículas gruesas del material M se desmenucen y se obtiene una suspensión acuosa de partículas finas del material M;
- iii. realizar una policondensación de un precondensado de aminoplasto durante el paso ii. o en la suspensión acuosa de las partículas finas del material M obtenido en la etapa ii.;

en donde el paso ii. se realiza en presencia de al menos un coloide protector y en presencia de al menos una parte del precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii.

55 El proceso de la invención permite desmenuzar eficientemente las partículas gruesas del material M sin una formación significativa de espuma, incluso a altas cargas de la suspensión con el material M. Sin limitarse a la teoría, se cree que el precondensado de aminoplasto actúa como antiespumante, reduciendo así la formación de espuma y viscosidad durante el proceso de desmenuzamiento. De este modo, se pueden evitar los antiespumantes

convencionales, que normalmente se requieren durante el desmenuzamiento, o se puede reducir significativamente su cantidad.

Descripción detallada de la Invención

La expresión "% en peso" como se usa en el presente documento significa "% en peso".

5 Aquí y a lo largo de la especificación, los términos "micropartículas" y "microcápsulas" se usan como sinónimos y se refieren a partículas que contienen el compuesto activo para agricultura y una resina de aminoplasto que rodea o incrusta el compuesto sólido activo para agricultura. Los términos "micropartículas" y "microcápsulas" indican que las partículas discretas tienen en general un tamaño de partícula inferior a 200 μm , en particular inferior a 100 μm , dado como valor $d(0.9)$.

10 En la primera etapa del método de la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa de partículas gruesas del material M. El término "partícula gruesa" significa que las partículas del material M son más grandes que las partículas usualmente contenidas en una formulación concentrada en suspensión, lo que significa que el diámetro promedio en volumen $d(0.5)$ de las partículas del material M generalmente excede los 20 μm , y es en particular al menos 30 μm o al menos 50 μm y puede variar de 20 μm a 2000 μm , en particular en el rango de 30 μm a 1000 μm o
15 en el rango de 50 μm a 500 μm . Además, el valor $d(0.1)$ de las partículas en la suspensión es frecuentemente de al menos 10 μm , es decir, el 10% en volumen de las partículas del material M en la suspensión tiene un diámetro superior a 10 μm .

El diámetro medio de partícula, como se menciona aquí, es el diámetro promedio de partícula en volumen $d(0.5)$ o $d(v, 0.5)$, respectivamente, es decir, el 50% en volumen de las partículas tiene un diámetro que está por encima del valor citado y 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por debajo del valor citado. Por lo tanto, los diámetros promedio de partículas también se denominan "diámetros medios de volumen". Dichos diámetros promedio de partículas se pueden determinar mediante dispersión dinámica de la luz (generalmente realizada en suspensiones diluidas que contienen de 0.01 a 5% en peso del material M). El valor $d(0.9)$ o $d(v, 0.9)$ de las partículas indica que 90% en volumen de las partículas son más pequeñas que el valor citado. El valor $d(0.1)$ o $d(v, 0.1)$ de las partículas
20 indica que 10% en volumen de las partículas son más pequeñas que el valor citado.

El material M puede ser principalmente cualquier compuesto orgánico activo, como un pesticida o compuesto farmacéutico, que no sea polimérico, es decir, que tenga una estructura molecular definida, que sea sólido y que sea esencialmente insoluble en agua.

30 Sólido significa que el punto de fusión del material M es más alto que la temperatura ambiente. En particular, el punto de fusión del material M es al menos 50°C, en particular al menos 60°C o al menos 70°C y especialmente al menos 80°C, por ejemplo de 50 a 300°C o de 60 a 300°C o de 70 a 300°C o de 80 a 300°C.

Esencialmente insoluble en agua significa que la solubilidad del material M en agua desionizada es como máximo 5 g/L a 22°C y 1 bar.

35 En particular, el material M tiene al menos una unidad estructural polar, por ejemplo una unidad estructural heterocíclica, en particular una unidad estructural heterocíclica que lleva uno o más átomos de nitrógeno como miembros del anillo y/o uno o más grupos funcionales polares. Ejemplos de heterociclos incluyen, en particular, grupos heteroarilo monocíclicos de 5 o 6 miembros, tales como pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, heteroarilo bicíclico condensado de 8 a 10 miembros, tales como indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, ftalazinilo, pirazolopiridinilo,
40 pirazolopirimidinilo, imidazolilpiridinilo o imidazolilpirimidinilo y los cetoanálogos de los mismos, tales como imidazolin-2-onilo, pirazol-3-onilo, pirazol-3-onilo, piridina-2-onilo, pirimidina-2-onilo, pirimidina-4-onilo, pirimidina-2,4-dionilo, piridazin-3-onilo, isoindolin-5-onilo, quinolin-2-onilo, isoquinolin-1-onilo, ftalazin-3-onilo etc. Ejemplos de grupos funcionales polares incluyen pero no se limitan a grupos hidroxilo, amino, carbonilo, incluidos grupos amida y carboxilo, pero también grupos aldehído o ceto, grupos imino, grupos oxima, etc.

45 De acuerdo con la presente invención, el material M es un compuesto activo para agricultura.

El término "compuesto activo para agricultura" generalmente se refiere a cualquier compuesto orgánico que sea activo contra ciertas plagas agrícolas relevantes, como hongos patógenos de plantas, vegetación no deseada o plagas de invertebrados como insectos, arácnidos, babosas o gusanos. El término "compuesto pesticida" se refiere así en particular a compuestos herbicidas, compuestos fungicidas, compuestos insecticidas, compuestos que tienen actividad acaricida, es decir, acaricidas, molusquicidas y nematocidas en particular a al menos un compuesto activo orgánico
50 seleccionado del grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas y biopesticidas. Los compuestos pesticidas preferidos son fungicidas, insecticidas y herbicidas. Los compuestos pesticidas especialmente preferidos son los herbicidas. También se pueden usar mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El técnico calificado está familiarizado con tales pesticidas, que se pueden encontrar, por ejemplo, en el Pesticide Manual, 17th Ed. (2015), The British Crop Protection Council, London. Insecticidas adecuados incluyen, por ejemplo, insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosforados, insecticidas organoclorados, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemicinas, análogos de hormonas juveniles, haluros de
55

alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de nereistoxina, benzoilureas, diaciclodrazidas, acarizadas METI, e insecticidas tales como cloropicrina, pimetozina, flonicamid, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafentiurón, propargita, tetradifón, clorofenapir, DNOC, buprofezine, cyromazine, amitraz, hydramethylnon, acequinocilo, flucacrypyrim, rotenone, o sus derivados. Los fungicidas adecuados incluyen por ejemplo fungicidas de las clases de

5 dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, benzisotiazoles, benzofenonas, benzotriazoles, benzotriazinas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácidos carboxílicos, oximas, cloronitrilos, cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazines, dinotrofenil crotonatos, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxil-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles,

10 imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfollinas, N-fenilcarbamatos, oxazolidinedionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, peptidilpirimidina nucleósidos, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirrol, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftálicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolininas, quinonas, sulfamidas, sulfamoil triazoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tienecarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles. Los herbicidas adecuados incluyen por ejemplo herbicidas de las clases de la acetamidas, amidas,

15 ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotiadiazinonas, biperidilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, éter de difenilo, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolidindionas, oxiacetamidas,

20 ácidos fenoxicarboxílico, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolininas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamates, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarbonil triazolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, triatonas, uracilos y ureas.

25 El término "compuesto activo para agricultura" también incluye compuestos protectores de pesticidas. El término "compuesto protector de pesticidas" incluye principalmente cualquier compuesto orgánico que proporciona protección a las plantas del daño fitotóxico ejercido por ciertos compuestos pesticidas relevantes para la agricultura.

El término "compuesto activo para agricultura" también incluye reguladores del crecimiento de las plantas.

30 Los pesticidas adecuados incluyen en particular los siguientes compuestos: herbicidas, tales como saflufenacilo, piroxasulfón, sales insolubles en agua de dicamba, diurón, trifludimoxazina y pendimetalina; fungicidas, tales como pirimetanil, piractrostrobina y fluxapiroxad; insecticidas, como alfa cipermetrina y afidopiropen. Los nombres de los pesticidas son los llamados nombres comunes de acuerdo con ISO 1750 e incluyen los compuestos como tales, sus sales y sus derivados, siempre que sean sólidos y esencialmente insolubles en agua.

35 El material M puede ser cristalino o amorfo y es en particular al menos parcial o completamente cristalino. En particular, el grado de cristalinidad es al menos 90%.

Una realización particular de la invención se refiere a microcápsulas, en las que el material es saflufenacilo, es decir, N'-(2-Cloro-4-fluoro-5-[1,2,3,6-tetrahidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)pirimidin-1-il]benzoil)-N-isopropil-N-metilsulfamida. El saflufenacilo utilizado en el proceso de la invención puede ser cualquier forma conocida de saflufenacilo sólido, incluido saflufenacilo amorfo y en particular saflufenacilo cristalino, por ejemplo el anhidrato

40 cristalino de saflufenacilo como se describe en WO 08/043835 o un hidrato cristalino de saflufenacilo como se describe en WO 08/043836.

Otra realización particular de la invención se refiere a microcápsulas, en las que el material M es pirimetanil, es decir, 4,6-dimetil-N-fenilpirimidin-2-amina.

45 La suspensión del material M puede proporcionarse simplemente suspendiendo el material M en agua, que puede contener o no al menos una porción del coloide protector y/o al menos una porción del precondensado de aminoplasto utilizado para la encapsulación. Usualmente, la cantidad de material M sólido se suspende de tal manera que la concentración del material M en la suspensión antes del paso ii. está en el rango de 5 a 40% en peso, en particular en el rango de 7 a 35% del peso total de la suspensión.

50 De acuerdo con la invención, la etapa ii. se realiza en presencia del precondensado de aminoplasto utilizado para la encapsulación del material M. Durante el paso ii. puede estar presente al menos una porción o la cantidad total de precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii.. También es posible que una parte del precondensado de aminoplasto que es sometido a la policondensación de la etapa iii. se agrega después de que el paso ii. haya sido realizado. Usualmente, al menos 20%, en particular al menos 50%, especialmente al menos 70% o al menos 90% o la cantidad total del precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii. ya

55 estará presente durante el paso ii.

El precondensado de aminoplasto presente durante el paso ii. puede añadirse a la suspensión acuosa del material M proporcionado en la etapa i. o se puede agregar durante el paso ii. Con frecuencia, la mayor cantidad de precondensado de aminoplasto presente durante el paso ii. se agrega a la suspensión antes de comenzar el

desmenuzamiento del paso ii. En particular al menos 20%, en particular al menos 50%, especialmente al menos 70% o al menos 90% de la cantidad total de precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii. se agrega a la suspensión del material M antes de comenzar el desmenuzamiento del paso ii.

5 La concentración del precondensado de aminoplasto en la suspensión del paso i. o durante el desmenuzamiento del paso ii. con frecuencia está en el rango de 0.5 a 20 % en peso, en particular en el rango de 1 a 10 % en peso. Preferiblemente, el precondensado de aminoplasto está presente en la suspensión acuosa de la etapa i. o en la suspensión del paso ii. en una cantidad en el rango de 1 a 50 % en peso, en particular en el rango de 1 a 30% en peso y especialmente en el rango de 5 a 25 % en peso, con base en el material M.

10 Los precondensados de aminoplasto adecuados son productos de condensación oligoméricos o poliméricos de uno o más aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, propanal, glioxal o glutaraldehído, con uno o más compuestos amino que tienen generalmente al menos dos grupos amino primarios, como urea, tiourea, melamina, que puede estar total o parcialmente eterificada, cianoguanamina (= diciandiamida) y benzoguanamina. Al aplicar condiciones de curado forman polímeros de aminoplasto reticulados. Los precondensados de aminoplasto incluyen, pero no se limitan a, productos de condensación de melamina y formaldehído (precondensados de melamina-formaldehído o precondensados de MF), incluidos los condensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados, precondensados de urea-formaldehído (UF precondensados), precondensados de tiourea-formaldehído (precondensados de TUF), precondensados de melamina, urea y formaldehído (precondensados MUF), incluidos los condensados de melamina-urea-formaldehído totalmente o parcialmente eterificados, precondensados de melamina, tiourea y formaldehído (precondensados de MTUF), incluidos condensados de melamina-tiourea-formaldehído parcialmente eterificados, precondensados de urea-glutaraldehído, precondensados de benzoguanamina-formaldehído, precondensados de diciandiamida-formaldehído y precondensados de urea-glioxal.

15 Los precondensados de aminoplasto adecuados para la microencapsulación son conocidos y se pueden encontrar, entre otros, en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 2, pp. 440-469, la técnica anterior citada en la parte introductoria, US 4,918,317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383,337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 y WO 01/51197. Comercialmente hay recondensados adecuados disponibles, por ejemplo tipos de Cymel, como, entre otros, Cymel® 303, 327, 328 o 385 (resinas de melamina-formaldehído eterificadas de Cytec), tipos de Maprenal®, como pero no limitados a Maprenal®MF 900w/95, MF 915/ 75IB, MF 920/75WA, MF 921w/85WA (resinas de melamina-formaldehído eterificadas de Ineos), tipos Kauramin® de BASF SE, tales como, entre otros, Kauramin® 783, Kauramin® 792 o Kauramin® 753 (resinas de melamina-formaldehído), Kauramin® 620 o Kauramin® 621 (resinas de melamina-urea-formaldehído), tipos Kaurit® de BASF SE, como, entre otros, Kaurit® 210, 216, 217 o 220 (resinas de urea-formaldehído), tipos Luracoll® como Luracoll® SD (eterificado resinas de melamina-formaldehído), tipos Luwipal® como, entre otros, Luwipal® 063, Luwipal® 069 (resinas de melamina-formaldehído eterificadas) o tipos Plastopal® como, entre otros, Plastopal® BTM, Plastopal® BTW (resinas de urea-formaldehído eterificadas).

25 En los precondensados de urea-formaldehído o tiourea-formaldehído adecuados, las relaciones molares de urea o tiourea a formaldehído generalmente están en el rango de 1:0.8 a 1:4, en particular en el rango de 1:1.5 a 1:4, especialmente en el rango de 1:2 a 1:3.5.

30 En precondensados de melamina-formaldehído o melamina-(tio)urea-formaldehído adecuados, las relaciones molares de melamina a formaldehído generalmente están en el rango de 1:1.5 a 1:10, en particular en el rango de 1: 3 a 1:8 preferiblemente en el rango de 1:4 a 1:6.

35 En los precondensados de melamina-formaldehído o melamina-(tio)urea-formaldehído adecuados, las relaciones molares de melamina + urea o tiourea a formaldehído generalmente están en el rango de 1:0.8 a 1:9, en particular de 1:2 a 1:8 preferiblemente en el rango de 1:3 a 1:6. La relación molar de urea o tiourea a melamina generalmente está en el rango de 5:1 a 1:50 y en particular en el rango de 30:1 a 1:30.

40 Los precondensados pueden usarse en forma de precondensados eterificados de compuesto amino y aldehído. En estos precondensados eterificados, los grupos metilol formados por la reacción de los grupos amino con formaldehído con un alcohol o un alcanodiol, en particular con un alcohol C₁-C₄, como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol, en particular metanol, o un alcanodiol C₂-C₄, tal como etilenglicol. El grado de eterificación de estas resinas se puede ajustar por la relación molar de grupos amino a alcohol que típicamente está en el rango de 10:1 a 1:10, preferiblemente en el rango de 2:1 a 1:5.

45 Los precondensados se seleccionan especialmente del grupo que consiste en precondensados de melamina-formaldehído, que incluyen precondensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados y precondensados de urea-formaldehído y mezclas de los mismos. Especialmente, el precondensado es un condensado de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificado, que puede contener pequeñas cantidades, por ejemplo 1 a 20 mol.-%, a base de melamina, de urea.

50 De acuerdo con la invención, la etapa ii. se realiza en presencia de un coloide protector. Usualmente, al menos 20 %, en particular al menos 50 %, especialmente al menos 70 % o al menos 90 % o la cantidad total del coloide protector presente en el paso iii. también estará presente durante el paso ii.

5 El coloide protector presente durante el paso ii. puede añadirse a la suspensión acuosa del material M proporcionado en la etapa i. o se puede agregar durante el paso ii. Con frecuencia, la mayor cantidad de protección presente durante el paso ii. se agrega a la suspensión antes de comenzar el desmenuzamiento del paso ii. En particular al menos 20 %, en particular al menos 50 %, especialmente al menos 70 % o al menos 90 % de la cantidad total de coloide protector presente durante la etapa ii. se agregará a la suspensión del material M antes de comenzar el desmenuzamiento del paso ii.

Los coloides protectores adecuados para el proceso de la invención son principalmente los polímeros solubles en agua que se sabe que estabilizan las suspensiones de material insoluble en agua. Los coloides protectores adecuados pueden ser aniónicos, no iónicos o catiónicos.

10 Los coloides protectores aniónicos son polímeros solubles en agua, que contienen una pluralidad de grupos aniónicos, tales como grupos carboxilato, grupos sulfonato, grupos fosfonato, grupos sulfato y/o grupos fosfato. Los grupos aniónicos en estos polímeros aniónicos pueden estar parcial o totalmente neutralizados. Los iones contrarios adecuados son iones de metales alcalinos, tales como sodio, potasio, iones alcalinotérreos como magnesio o calcio, y amonio. En el caso de tensioactivos poliméricos aniónicos que tienen un grupo sulfonato, los grupos aniónicos están
15 preferiblemente al menos parcialmente neutralizados.

Los coloides protectores aniónicos adecuados son por ejemplo

- polisacáridos solubles en agua modificados aniónicamente, tales como carboximetilcelulosa,
- ácidos sulfónicos a base de lignina, como ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas,
- condensados de formaldehído de ácido arilsulfónico y condensados de ácido arilsulfónico-urea- formaldehído de,
20 tales como condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído, condensados de ácido cresolsulfónico-formaldehído, etc.
- homo y copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados que frecuentemente comprenden al menos 20% en peso, con base en la cantidad total de los monómeros, de al menos un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo carboxi, un grupo de ácido sulfónico y/o grupo de ácido fosfónico incorporado dentro
25 del polímero, y sales de los mismos, en particular las sales de metales alcalinos y las sales de amonio. Cuando los polímeros aniónicos solubles en agua mencionados anteriormente están en un medio acuoso, los grupos de ácido sulfónico o grupos de ácido fosfónico unidos a la cadena principal del polímero están generalmente en forma de sal, es decir, en forma de grupos sulfonato, y los grupos de ácido fosfónico están correspondientemente en la forma de grupos fosfonato. Los contraiones son típicamente iones de metales alcalinos y iones de metales alcalinotérreos, por
30 ejemplo, iones de sodio y iones de calcio y iones de amonio (NH₄⁺);

Los coloides protectores no iónicos son polímeros solubles en agua, que contienen una pluralidad de unidades estructurales polares no iónicas tales como grupos carbamilo, es decir, grupos C(=O)NH₂, grupos lactama, como grupos pirrolidin-2-on, grupos de óxido de polietileno o grupos hidroxilo.

35 Los coloides protectores no iónicos adecuados son, por ejemplo almidones solubles en agua, derivados de almidón y derivados de celulosa, tales como metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y también alcoholes de polivinilo, que incluyen acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado con un grado de hidrólisis que es preferiblemente al menos 40%, en particular al menos 60%, poliacrilamida, polivinilpirrolidona, polietilenglicoles, polímeros injertados de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo en polietilenglicoles, y polietilenglicoles mono o bilateralmente cubiertos con grupos terminales con grupos alquilo, carboxi o amino.

40 Preferiblemente, los coloides protectores se seleccionan de polímeros aniónicos que tienen una pluralidad de grupos sulfato o sulfonato, y polímeros neutros que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo, tales como alcoholes polivinílicos, que incluyen acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado con un grado de hidrólisis que es preferiblemente al menos 40%, en particular al menos 60%.

45 En una realización preferida de la invención, la composición de micropartículas contiene al menos un coloide protector aniónico, en lo sucesivo también denominado tensioactivo polimérico aniónico A, que contiene una pluralidad de grupos aniónicos, especialmente grupos sulfonato o grupos sulfato.

Ejemplos de tensioactivo polimérico A son los tensioactivos de los siguientes grupos A1 a A3, incluidas sus sales:

A.1 ácidos sulfónicos basados en lignina, tales como ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas;

50 A.2 condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído y condensados de urea de formaldehído de ácido arilsulfónico, tales como condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído, condensados de ácido cresolsulfónico-formaldehído, etc.;

A.3 y homo o copolímeros de monómeros monoetilénicamente insaturados M1 que tienen un grupo ácido sulfónico opcionalmente con uno o más comonómeros M2 diferentes de los monómeros M1.

Los grupos aniónicos en estos tensioactivos poliméricos aniónicos A pueden estar parcial o totalmente neutralizados. Los iones contrarios adecuados son iones de metales alcalinos, tales como sodio, potasio, iones alcalinotérreos como magnesio o calcio, y amonio. En el caso de tensioactivos poliméricos aniónicos que tienen un grupo sulfonato, los grupos aniónicos están preferiblemente al menos parcialmente neutralizados.

- 5 Los tensioactivos poliméricos aniónicos A se seleccionan en particular de los grupos A.2. y A.3, especialmente del grupo A.3.

Preferiblemente, el tensioactivo polimérico aniónico A.3 se selecciona de homo o copolímeros hechos de

- 10 i) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1 que tiene un grupo ácido sulfónico, tal como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsoluenosulfónico, monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o 4-acriloxibutilsulfónico, y monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acrilamidoetilsulfónico, ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
 15 ii) opcionalmente con uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, alquilacrilatos C₁-C₄, alquilmacrilatos C₁-C₄, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C₁-C₄-alquilacrilatos, alquilmacrilatos C₁-C₄.

En particular, en grupos de realizaciones, el tensioactivo A polimérico aniónico comprende o se selecciona de homo o copolímeros del grupo A.3, en particular de homo o copolímeros hechos de

- 20 i) monómeros M1, que se seleccionan de monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo de ácido sulfónico, tales como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o 4-acriloxibutilsulfónico y monómero (met)acrilamida que tiene un grupo de ácido sulfónico, tales como el ácido 2-acrilamidoetilsulfónico, el ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 ii) opcionalmente con uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, alquilacrilatos C₁-C₄, alquilmacrilatos C₁-C₄, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C₁-C₄-alquilacrilatos, alquilmacrilatos C₁-C₄.

- 25 Especialmente, el tensioactivo polimérico A.3 comprende o se selecciona de homo o copolímeros de

i) monómeros M1, que es el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 ii) opcionalmente con uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, alquilacrilatos C₁-C₄, alquilmacrilatos C₁-C₄, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C₁-C₄-alquilacrilatos, alquilmacrilatos C₁-C₄.

- 30 En estos tensioactivos poliméricos aniónicos preferidos, particularmente preferidos o especialmente preferidos A.3, la cantidad de monómeros M1 es preferiblemente al menos 50% en peso, con base en la cantidad total de monómeros que forman el tensioactivo polimérico. Aún más preferidos son los tensioactivos poliméricos A, que son homo o copolímeros de monómeros M1, en los que la cantidad de monómeros M1 es al menos 90% en peso, con base en la cantidad total de monómeros que forman el tensioactivo polimérico. Estos polímeros son conocidos y frecuentemente
 35 están disponibles comercialmente, por ejemplo de BASF SE.

En otros grupos particulares de realizaciones, el tensioactivo polimérico aniónico A comprende o se selecciona de tensioactivos del grupo A.2, es decir, condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído y condensados de ácido arilsulfónico-urea-formaldehído, en particular de condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído.

- 40 En lugar del tensioactivo polimérico aniónico A o en combinación con este, se puede usar un coloide protector no iónico. Entonces, el coloide protector no iónico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polímeros neutros que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo, tales como alcoholes polivinílicos, que incluyen acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado con un grado de hidrólisis que es preferiblemente al menos 40%, en particular al menos 60%.

- 45 La cantidad de coloide protector en la composición sometida a la etapa ii. está preferiblemente en el rango de 0.1 a 50% en peso, en particular en el rango de 2 a 40% en peso y lo más preferido en el rango de 3 a 30% en peso, con base en la cantidad total de material M a encapsular y precondensado de aminoplasto.

- 50 Se encontró beneficioso, si el coloide protector se combina con uno o más emulsionantes aniónicos B diferentes de los coloides protectores. Los emulsionantes aniónicos B proporcionan la estabilización de una formulación acuosa que comprende las micropartículas. Los emulsionantes aniónicos B adecuados son tensioactivos que tienen un grupo aniónico, que se selecciona de grupos fosfato o fosfonato y grupos sulfato o sulfonato, prefiriéndose estos últimos compuestos. A diferencia de los coloides protectores, el peso molecular (número promedio) de estos tensioactivos es generalmente más bajo y en particular como máximo 500 Dalton.

- 55 Estos emulsionantes aniónicos B generalmente se incluirán en la composición de micropartículas en forma de sus sales, en particular las sales de sodio, potasio o amonio. Ejemplos de emulsionantes aniónicos B incluyen las sales de alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfatos, semiésteres de alcanoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido

fosfórico, alquilarilsulfonatos, alquilarilfosfatos, semiésteres de alquilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido semifosfórico de ácido sulfúrico y semifosfórico de ácido semioxifosfórico mono, di o triestirilfenoles con ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Entre estos tensioactivos aniónicos B, se prefieren los de la fórmula I:



5 en donde

R es un radical hidrocarbonado que tiene de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 12 a 30 átomos de carbono y opcionalmente un átomo de oxígeno;

A es independientemente uno del otro 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno, especialmente 1,2-etileno;

M es de 0 a 50, preferiblemente de 0 a 30 y especialmente preferido de 0 a 20; y

10 X es SO_3M o PO_3M_2 con M seleccionado de H, iones de metales alcalinos, como K y Na, iones de metales alcalinotérreos, como $\frac{1}{2} Ca$ y $\frac{1}{2} Mg$ y amonio. Preferiblemente, M es un ion de metal alcalino y especialmente sodio.

Ejemplos de radicales R hidrocarburo adecuados que tienen de 8 a 40 átomos de carbono son alquilo que tiene de 8 a 40 y preferiblemente de 12 a 30 átomos de carbono, fenilo, que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, fenilo, que está sustituido con un radical fenoxi, en donde fenilo y/o fenoxi
15 puede contener un radical alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, radical triestirilfenilo, etc. En una realización preferida de la presente invención, el radical R en la fórmula I es un radical triestirilfenilo.

Se da preferencia a los emulsionantes aniónicos B, que son de la fórmula (I), en donde R, m y X tienen los siguientes significados:

R es alquilo que tiene de 8 a 30, en particular de 10 a 20 átomos de carbono,

20 M es 0

X es SO_3M con m seleccionado entre iones de metales alcalinos, como K y Na, iones de metales alcalinotérreos, como $\frac{1}{2} Ca$ y $\frac{1}{2} Mg$ y amonio. Preferiblemente, M es un metal alcalino y especialmente sodio.

Si está presente, la cantidad de emulsionantes aniónicos B, en particular el compuesto tensioactivo de la fórmula I, está preferiblemente en el rango de 0.1 a 10% en peso, en particular de 0.3 a 7% en peso y lo más preferido en el
25 rango de 0.5 a 5% en peso, con base en la cantidad total de material M y precondensado de aminoplasto. Si está presente, la cantidad de emulsionante aniónico B, en particular el compuesto tensioactivo de la fórmula I, se elige preferiblemente de modo que la relación en peso de coloide protector a emulsionante aniónico B esté en el rango de 1:1 a 20:1 en particular en el rango de 2:1 a 10:1.

En el paso ii. del proceso de la invención, las partículas gruesas del material M se desmenuzan al tamaño de partícula
30 requerido en la etapa de encapsulación iii. Usualmente, el desmenuzamiento se realiza de modo que menos del 10% en peso de las partículas del material M tengan un diámetro de partícula de 40 μm o mayor, es decir, el valor $d(0.9)$ es como máximo 40 μm , en particular como máximo 30 μm y especialmente como máximo 25 μm . Preferiblemente, el desmenuzamiento se realiza de tal manera que el diámetro de partícula promedio en volumen $d(0.5)$ del material M es como máximo 25 μm o inferior, por ejemplo en el rango de 0.5 a 25 μm , en particular en el rango de 0.5 a 15 μm y
35 especialmente en el rango de 0.5 a 10 μm .

El paso ii. puede llevarse a cabo mediante cualquier método de desmenuzamiento físico adecuado para lograr el desmenuzamiento de partículas sólidas en una suspensión acuosa, incluidas las técnicas de molienda o desmenuzamiento, respectivamente, es decir, molienda en húmedo o trituración en húmedo, pero también la aplicación de ultrasonido u homogeneización a alta presión. En la presente solicitud, los términos "molienda" y
40 "trituración" son sinónimos. Preferiblemente, el desmenuzamiento se logra aplicando métodos de desmenuzamiento mecánico, es decir, sometiendo la suspensión a fuertes fuerzas de cizallamiento por medios mecánicos en un dispositivo de desmenuzamiento adecuado. Los métodos de desmenuzamiento mecánico adecuados son, en particular, técnicas de molienda en húmedo o de trituración en húmedo, como la molienda en húmedo o de trituración en húmedo en un dispositivo de molienda como molinos de volteo, que incluyen molinos de bolas y molinos de barras,
45 molinos de medios en agitación, incluidos molinos de bolas en agitación, molinos de rotor-estator y similares. Se conocen métodos mecánicos adecuados de trituración/molienda húmeda y dispositivos de trituración, por ejemplo del Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed. McGraw Hill 1997, 20-31 to 20-38, y disponible comercialmente, por ejemplo de NetzschFeinmahltechnik, FHZ GmbH, Hosokawa-Alpine AG, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik y Bühler GmbH.

50 En realizaciones particulares de la invención, la etapa ii. se lleva a cabo en un molino de medios en agitación, también denominado molino de medios con agitación. En otras palabras, el paso ii. se realiza agitando la suspensión junto con un medio de partículas duras, que son más duras que las partículas del material M, de modo que las partículas del material M y las partículas duras colisionan, y las partículas se rompen en estas colisiones. Los medios de partículas duras también se denominan medios de molienda.

- En el molino de medios en agitación, los medios de molienda se agitan en una cámara de molienda cerrada o abierta, preferiblemente una cámara de molienda cerrada. El método preferido de agitación es por medio de un agitador que comprende un eje giratorio. El eje puede estar provisto de discos, brazos, pasadores u otros dispositivos de trituración. El molino de medios en agitación puede funcionar en modo discontinuo o continuo. El molino de medios en agitación puede funcionar en una posición vertical u horizontal, prefiriéndose este último.
- Preferiblemente, el molino de medios en agitación se opera en un modo continuo en donde la suspensión se recircula a la entrada del molino. La recirculación del producto puede realizarse por medios convencionales, como el empleo de una bomba peristáltica. Preferiblemente, el producto se recircula lo más rápido posible para lograr un alto valor de rendimiento. El tiempo de residencia requerido para lograr la finura deseada dependerá de varios factores, tales como el impacto energético, la dureza del material, el diseño del aparato de molienda y otras características del proceso de molienda, mencionados anteriormente. Sin embargo, una persona experta estará en condiciones de evaluar el tiempo de residencia requerido mediante experimentos de rutina.
- Los medios de molienda adecuados para la práctica de la presente invención incluyen bolas de metal y bolas de cerámica. Las bolas metálicas adecuadas incluyen bolas de acero al carbono y bolas de acero inoxidable. Las bolas de cerámica preferidas incluyen bolas de óxido de zirconio, bolas de itrio u óxido de zirconio estabilizado con cerio, bolas de silicato de zirconio y bolas de alúmina. Los medios de molienda preferidos para el propósito de la invención son bolas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.
- Los medios de molienda utilizados para la reducción del tamaño de partícula son preferiblemente esféricos. Los medios de molienda para la práctica de la presente invención tienen preferiblemente un tamaño promedio que varía de aproximadamente 50 a 2000 micras (0.05 a 2.0 mm), más preferiblemente de aproximadamente 200 a 1000 micras (0.2 a 1.0 mm).
- Preferiblemente, la carga de medios de molienda medida como un porcentaje en volumen del volumen de la cámara del molino es del 60 al 90%, más preferiblemente del 70 al 85%.
- Los molinos de medios en agitación funcionan a velocidades de punta en el rango de 3 a 15 m/s. Preferiblemente en el rango de 8 a 12 m/s.
- Los molinos de medios en agitación adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo de NetzschFeinmahltechnik, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik y Bühler GmbH.
- Paso ii. puede realizarse usando un solo dispositivo de desmenuzamiento. Sin embargo, también es posible combinar dos o más dispositivos de desmenuzamiento en serie.
- De acuerdo con la invención, la etapa ii. se realiza en presencia de un coloide protector. La cantidad de coloide protector en la composición sometida a la etapa ii. es frecuentemente del 0.1 al 50% en peso, en particular del 2 al 40% en peso y lo más preferido del 3 al 30% en peso, con base en la cantidad total de material M por encapsular y el aminoplasto precondensado. La concentración del coloide protector en la suspensión sometida a la etapa ii. usualmente está en el rango de 0.1 a 10 %, en particular de 0.2 a 8 % y especialmente de 0.3 a 5 %, con base en el peso total de la suspensión sometida a la etapa i.
- De acuerdo con la invención, la etapa ii. se realiza en presencia de un precondensado de aminoplasto. Durante el paso ii. La concentración del precondensado de aminoplasto en la suspensión sometida a la etapa ii. con frecuencia está en el rango de 0.5 a 30 % en peso, en particular de 1 a 10 % en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- La concentración del material M en la suspensión sometida a la etapa ii. con frecuencia está en el rango de 5 a 40 % en peso, en particular en el rango de 7 a 35 % en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- Si está presente, la concentración del tensioactivo B en la suspensión sometida a la etapa ii. con frecuencia está en el rango de 0.001 % en peso a 2 % en peso, en particular de 0.01 a 1 % en peso, con base en el total de la suspensión.
- Preferiblemente, la etapa ii. se realiza a una temperatura que está por debajo del punto de fusión del material M, en particular a una temperatura que está al menos 10°C, en particular al menos 20°C por debajo del punto de fusión del material M.
- La policondensación del precondensado de aminoplasto puede realizarse o iniciarse de una manera bien conocida, por ejemplo calentando la suspensión acuosa obtenida en la etapa ii. a una determinada temperatura de reacción, a un pH, donde se produce la policondensación a la temperatura de reacción. Durante la policondensación, el precondensado de aminoplasto se convierte en una resina de aminoplasto insoluble en agua, que precipita de la fase acuosa y se deposita preferiblemente en la superficie del material de partículas sólidas M, incrustando o rodeando el material M.
- Preferiblemente, la policondensación del aminoplasto se realiza a un pH inferior a 6, en particular a un pH de como máximo pH 5, especialmente a un pH de como máximo pH 4, por ejemplo en el rango de pH 0 a 6, más particularmente en el rango de pH 1 a 5 o en el rango de pH 2 a 4.

5 El pH de la suspensión acuosa generalmente se ajusta mediante la adición de cantidades adecuadas de un ácido orgánico o inorgánico, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, un ácido carboxílico que incluye ácidos alcanóicos, ácidos alcandioicos o ácidos hidroxicarboxílicos, como el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido málico o ácido cítrico, y ácidos alquil o arilsulfónicos, tales como ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico. Se prefiere, pero no es obligatorio, si al menos una porción, en particular la mayoría del ácido está presente en la suspensión acuosa, antes de que la suspensión acuosa se caliente a la temperatura de reacción.

10 Preferiblemente, la policondensación del precondensado de aminoplasto se realiza a temperatura elevada, en particular a una temperatura de al menos 40°C, en particular al menos 50°C, por ejemplo a una temperatura en el rango de 40 a 100°C, en particular en el rango de 45 a 95°C o en el rango de 50 a 90°C. Puede ser posible efectuar el inicio de la policondensación del aminoplasto a una temperatura relativamente baja, por ejemplo una temperatura en el rango de 40 a 65°C o de 45 a 60°C y luego completar la reacción de policondensación a una temperatura más alta de por ejemplo 50 a 100°C o 60 a 90°C. El tiempo para completar la policondensación puede variar, dependiendo de la reactividad del precondensado, la temperatura y el pH de la suspensión acuosa y puede tomar de 1 hora a 24 horas, en particular de 2 a 12 horas. Preferiblemente, la reacción de policondensación se realiza al menos parcialmente a temperaturas de al menos 50°C, en particular al menos 60°C, por ejemplo durante 1 a 8 horas a una temperatura en el rango de 50 a 100°C, en particular de 60 a 90°C.

Es posible realizar los pasos ii. y iii. sucesivamente. Sin embargo, también es posible combinar los pasos ii. y iii., es decir, realizar policondensación mientras se sigue realizando el paso ii.

20 Si los pasos ii. y iii. se realizan sucesivamente, se realizará el paso ii. primero, hasta lograr el tamaño de partícula deseado del material M, y luego realizar el paso iii. efectuando la policondensación del precondensado de aminoplasto como se describió anteriormente. Luego, los pasos ii. y iii. se realizan con frecuencia en recipientes separados, es decir, el paso ii. se realiza en un dispositivo adecuado para el desmenuzamiento de las partículas del material M, tal como un molino de medios en agitación, y luego la suspensión obtenida del material M se transfiere a un recipiente de reacción, donde la policondensación se efectúa como se describió anteriormente.

25 Si los pasos ii. y iii. se combinan en un solo paso, policondensación del paso iii. se realiza mientras se realiza el paso de desmenuzamiento ii. No es necesario comenzar la policondensación junto con el desmenuzamiento. Más bien, se comenzará preferiblemente con el paso ii. y se continúa con el paso iii. mientras se inicia la policondensación del paso iii. En particular, la suspensión del paso i. se somete al paso ii. hasta que se logre una cierta finura de las partículas en la suspensión y luego se inicie la policondensación bajando el pH y/o aumentando la temperatura, mientras se realizan aún más medios para desmenuzar las partículas. Por ejemplo, la suspensión del paso i. se transfiere a un dispositivo de fresado, por ejemplo un molino de medio agitado y sometido a desmenuzamiento, hasta que el valor $d(0.9)$ sea inferior a 40 μm , en particular inferior a 30 μm o inferior a 20 μm , y luego, la suspensión se calienta, por ejemplo a una temperatura de al menos 50°C o al menos 60°C y se reduce el pH de la suspensión, por ejemplo a un pH de como máximo 5.0, en particular como máximo 4.0 mientras se somete aún más la suspensión a desmenuzamiento en el dispositivo de molienda, por ejemplo molino de medios en agitación. También es posible, por ejemplo, transferir la suspensión del paso i. a un dispositivo de fresado, por ejemplo un molino de medio agitado y sometido a desmenuzamiento, hasta que el valor $d(0.9)$ sea inferior a 40 μm , en particular inferior a 30 μm o inferior a 20 μm , descargando la suspensión del dispositivo de molienda, seguido de efectuar las condiciones de policondensación, por ejemplo calentando la suspensión, por ejemplo a una temperatura de al menos 50°C o al menos 60°C, y bajando el pH de la suspensión, por ejemplo a un pH de como máximo 5.0, en particular como máximo 4.0, y luego recargar la suspensión al dispositivo de molienda y someter la suspensión a desmenuzamiento en el dispositivo de molienda.

45 Las microcápsulas/micropartículas obtenidas por el proceso de la presente invención son partículas discretas que tienen generalmente un tamaño de partícula de menos de 200 μm , frecuentemente menos de 100 μm , y en particular menos de 50 μm , dado como valor $d(0.9)$. Preferiblemente, el tamaño de partícula de las partículas de microcápsula, es decir, su diámetro, no excederá de 40 μm , en particular no excederá de 35 μm y especialmente no excederá de 30 μm . El tamaño de partícula dado es el llamado valor $d(0.9)$ como se definió anteriormente. Las partículas de microcápsulas con frecuencia tienen un diámetro medio de partícula, en el presente documento también denominado valor $d(0.5)$, que varía de 0.5 a 25 μm , en particular de 0.5 a 20 μm , especialmente de 0.5 a 10 μm .

50 La concentración del material M en la suspensión obtenida en la etapa iii. con frecuencia está en el rango de 3 a 40% en peso, en particular en el rango de 5 a 35% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

La dispersión acuosa así obtenida de las micropartículas o microcápsulas, respectivamente, puede neutralizarse mediante la adición de una base. Preferiblemente, el pH de la dispersión se ajusta a un pH de al menos 6, por ejemplo un pH en el rango de pH 6 a 10, en particular en el rango de pH 6.5 a 9.0.

55 A partir de la suspensión acuosa obtenida por el proceso como se describe aquí, las micropartículas pueden aislarse, por ejemplo por filtración o centrifugación, o la suspensión acuosa puede secarse por pulverización, granulada o liofilizada, para obtener una composición sólida en forma de polvo o gránulos. La composición sólida puede redispersarse o formularse usando auxiliares de formulación como se describe a continuación.

Los auxiliares de formulación habituales incluyen, por ejemplo aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes), agentes antiespumantes, conservantes, tampones, dispersantes inorgánicos, etc., que generalmente se emplean en formulaciones acuosas. Dichos auxiliares pueden incorporarse en la suspensión acuosa, después de que se haya llevado a cabo la etapa iii) del proceso de preparación descrito en este documento. La cantidad de aditivos generalmente no excederá del 10% en peso, en particular del 5% en peso del peso total de la suspensión acuosa.

Los dispersantes inorgánicos adecuados, también denominados agentes antiaglomerantes, para prevenir la aglutinación de las micropartículas, son sílice (como, por ejemplo, Sipernat® 22 de Degussa), alúmina, carbonato de calcio y similares. En el contexto de la presente invención, la sílice es un dispersante inorgánico preferido. La concentración de dispersantes inorgánicos en la suspensión final generalmente no excederá del 2% en peso, con base en el peso total de la suspensión final, y, si está presente, está preferiblemente en el intervalo de 0.01 a 2% en peso, en particular de 0.02 a 1.5% en peso y especialmente de 0.1 a 1% en peso, con base en el peso total de la formulación final.

Los espesantes adecuados son compuestos que afectan el comportamiento del flujo del concentrado en suspensión y pueden ayudar a estabilizar la suspensión acuosa de las micropartículas contra el apelmazamiento. A este respecto, se pueden mencionar, por ejemplo, los espesantes comerciales basados en polisacáridos, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (grados Klucel®), goma de xantano (disponible comercialmente, por ejemplo, grados Kelzan® de Kelco o grados Rhodopol® de Rhodia), polímeros sintéticos, tales como polímeros de ácido acrílico (grados Carbopol®), alcohol polivinílico (por ejemplo, grados Mowiol® y Poval® de Kuraray) o polivinilpirrolonas, ácido silícico o filosilicatos, como montmorillonita y bentonitas, que pueden hidrofobizarse, (disponible comercialmente como grados Attaclay® y grados Attaflow® de BASF SE; o como grados Veegum® y grados Van Gel® de RT Vanderbilt). La concentración de espesantes en la suspensión acuosa generalmente no excederá del 2% en peso, con base en el peso total de la suspensión acuosa, y está preferiblemente en el intervalo de 0.01 a 2% en peso, en particular de 0.02 a 1.5% en peso y especialmente del 0.1 al 1% en peso, con base en el peso total de la suspensión acuosa o la formulación final, respectivamente.

Los agentes antiespumantes adecuados para las composiciones de acuerdo con la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, silicona SRE-PFL de Wacker o Rhodorsil® de Bluestar Silicones), polisiloxanos y polisiloxanos modificados que incluyen polímeros de bloque de polisiloxano como FoamStar® SI y Productos FoamStar® ST de BASF SE, alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos organofluorados y mezclas de los mismos.

Los conservantes adecuados para evitar el deterioro microbiano de las composiciones de la invención incluyen formaldehído, ésteres alquílicos de ácido p-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, o-fenilfenol, tiazolinonas, tales como benzisotiazolinona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico y sus mezclas. Los conservantes disponibles comercialmente que se basan en isotiazolinonas se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Proxel® (Arch Chemical), Acticide® MBS (Thor Chemie) y Kathon® MK (Rohm & Haas).

Si es apropiado, las composiciones de acuerdo con la invención, en particular las suspensiones acuosas, pueden comprender tampones para regular el pH. Ejemplos de tampones son las sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

Además, las composiciones según la invención, en particular las suspensiones acuosas, se pueden formular con aglutinantes convencionales, por ejemplo dispersiones acuosas de polímeros, resinas solubles en agua, por ejemplo resinas alquídicas solubles en agua o ceras.

Las dispersiones acuosas de microcápsulas obtenibles por el proceso como se define aquí contienen un compuesto activo para agricultura. En consecuencia, se pueden usar para controlar organismos nocivos, como hongos fitopatógenos, plantas no deseadas, insectos o ácaros no deseados, y/o para regular el crecimiento de las plantas, dependiendo del tipo de compuesto activo para agricultura. La divulgación también se refiere al uso de una dispersión acuosa de microcápsulas obtenible por un proceso como se define en el presente documento para controlar hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o ataque de insectos o ácaros no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas.

Las dispersiones acuosas se pueden aplicar como tales o en forma formulada de una manera habitual. La divulgación también se refiere a un método para controlar plagas fitopatógenas, en particular para controlar hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o ataque indeseado de insectos o ácaros, en donde se permite que actúe la dispersión acuosa de microcápsulas obtenibles mediante un proceso como se define en el presente documento. en las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo a proteger de la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o en las plantas de cultivo y/o en su entorno. La divulgación también se refiere a un método para regular el crecimiento de plantas, en donde la dispersión acuosa de microcápsulas obtenible mediante un proceso como se define en el presente documento puede actuar sobre las plantas de cultivo, las plantas de cultivo y/o sobre su entorno.

5 Cuando se emplea en la protección de plantas, las cantidades de compuesto activo aplicado son, dependiendo del tipo de efecto deseado, de 0.001 a 2 kg por ha, preferiblemente de 0.005 a 2 kg por hectárea, más preferiblemente de 0.05 a 0.9 kg por hectárea, en particular de 0.1 a 0.75 kg por hectárea. En el tratamiento de materiales de propagación de plantas como semillas, es decir desempolvando, recubriendo o empapando semillas, cantidades de compuesto activo de 0.1 a 1000 g, preferiblemente de 1 a 1000 g, más preferiblemente de 1 a 100 g y lo más preferiblemente de 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación de plantas (preferiblemente semillas) se aplican generalmente. Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de compuesto activo aplicado depende del tipo de área de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades habitualmente aplicadas en la protección de materiales son de 0.001 g a 2 kg, preferiblemente de 0.005 g a 1 kg, de compuesto activo por metro cúbico de material tratado.

15 Dependiendo del tipo de compuesto activo, la dispersión de las microcápsulas o una formulación de las mismas puede usarse para el tratamiento de materiales de propagación de plantas, particularmente semillas. Las dispersiones en cuestión dan, después de una dilución de dos-a-diez veces, concentraciones de compuesto activo de 0.01 a 20% en peso, preferiblemente de 0.1 a 15% en peso, en las preparaciones listas para usar. La aplicación puede llevarse a cabo antes o durante la siembra. Los métodos para aplicar la dispersión sobre el material de propagación de la planta o tratar el material de propagación de la planta con el mismo, especialmente semillas, incluyen métodos de apósito, recubrimiento, granulación, polvo, remojo y aplicación en surco del material de propagación. Preferiblemente, la dispersión respectiva o una formulación de la misma, se aplica sobre el material de propagación de la planta mediante un método tal que no se induzca la germinación, es decir por aderezo de semillas, granulación, recubrimiento y desempolvado.

25 Se pueden agregar varios tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y otros pesticidas (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a la dispersión respectiva o una formulación de los mismos como premezcla o, si corresponde, hasta inmediatamente antes del uso (mezcla de tanque). Estos agentes se pueden mezclar con las composiciones según la invención en una relación en peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1.

30 El usuario aplica la dispersión respectiva o una formulación de la misma generalmente desde un dispositivo de dosificación previa, un pulverizador de mochila, un tanque de pulverización, un plano de pulverización o un sistema de riego. Usualmente, la dispersión respectiva o una formulación de la misma se prepara con agua, tampón y/o auxiliares adicionales para la concentración de aplicación deseada y se obtiene así el licor de pulverización listo-para-usar o la composición agroquímica según la invención. Por lo general, se aplican de 20 a 2000 litros, preferiblemente de 50 a 400 litros, del licor de pulverización listo para usar por hectárea de área agrícola útil.

35 Ejemplos de plantas de cultivo adecuadas son los cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, tritical, avena o arroz; remolacha, por ejemplo, remolacha azucarera o forrajera; fruta de pepita, fruta de hueso y fruta blanda, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas; legumbres, por ejemplo judías, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; cultivos oleaginosos, por ejemplo colza, mostaza, aceitunas, girasoles, coco, cacao, ricino, aceite de palma, cacahuete o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabaza/calabacín, pepinos o melones; cultivos de fibras, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, por ejemplo, naranjas, limones, pomelos o mandarinas; hortalizas, por ejemplo, espinacas, lechugas, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, calabaza/calabacín o pimientos; plantas de la familia del laurel, por ejemplo aguacates, canela o alcanfor; cultivos energéticos y cultivos industriales de materia prima, por ejemplo maíz, soja, trigo, colza, caña de azúcar o palma aceitera; maíz; tabaco; nueces; café; té; plátanos, vides (uvas de postre y uvas para vinificación); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; hoja dulce (*Stevia rebaudiana*); plantas de caucho y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas, y material de propagación, por ejemplo semillas y productos cosechados de estas plantas.

45 El término plantas de cultivo también incluye aquellas plantas que han sido modificadas por reproducción, mutagénesis o métodos recombinantes, incluidos los productos agrícolas biotecnológicos que están en el mercado o en proceso de desarrollo. Las plantas genéticamente modificadas son plantas cuyo material genético se ha modificado de una manera que no ocurre en condiciones naturales por hibridación, mutaciones o recombinación natural (es decir, recombinación del material genético). Aquí, uno o más genes se integrarán, como regla, en el material genético de la planta para mejorar las propiedades de la planta. Dichas modificaciones recombinantes también comprenden modificaciones postraducción de proteínas, oligonucleótidos o polipéptidos, por ejemplo, mediante glucosilación o polímeros de unión tales como, por ejemplo, residuos prenilados, acetilados o farnesilados o residuos de PEG.

I. Analítica:

55 La Distribución del Tamaño de Partícula (DTP) se determinó mediante dispersión láser estadística utilizando un Malvern Mastersizer 200 de acuerdo con la norma europea ISO 13320 EN. Los datos fueron tratados de acuerdo con la Teoría de Mie mediante software utilizando un "modelo universal" proporcionado por Malvern Instruments. Los parámetros importantes son los valores d_n para $n = 10, 50$ y 90 , d_{10} , d_{50} y d_{90} .

El contenido sólido de la dispersión final se midió evaporando los volátiles de sonda pequeña de la suspensión acuosa en un horno a 105°C durante 2 horas. El valor indicado para los ejemplos es un valor promedio de tres experimentos paralelos.

II. Ingredientes:

Coloide protector 1:	Solución acuosa al 20% de sal de sodio de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) con pH 2.5-4;
Coloide protector 2:	condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído sal de sodio
Tensioactivo 1:	Solución acuosa al 15% de dodecilsulfato de sodio
Precondensado P1:	Solución acuosa al 70% p/p de precondensado de melamina-formaldehído eterificado (Luracoll® SD de BASF SE);
Espesante:	Viscalex HV 30® (solución acuosa al 30% de un polímero acrílico; BASF SE)
Saflufenacilo:	Anhidrato, pureza 98.8%
Pirimetanil:	Cristalino, pureza > 98%

5

Para los siguientes experimentos, se usó un molino de esferas MicroCer® de NetzschFeinmahltechnik GmbH, Alemania, con un volumen interno de 80 mL y un agitador ZETA® de NetzschFeinmahltechnik GmbH. Se instaló un tamiz (200 µm) dentro del molino en la salida. El molino estaba conectado con un recipiente y funcionaba en modo circuito.

10 Ejemplo 1

El molino de medios en agitación se llenó con medios de molienda de óxido de zirconio con un diámetro promedio de 0.6-0.8 mm. El grado de llenado fue del 62.5 % del volumen interno.

15 Se mezclaron 150 g de anhidrato de saflufenacilo cristalino con 790.4 g de agua, 20 g de coloide protector 2, 2.7 g de tensioactivo 1 y 36.9 g de precondensado de aminoplasto P1 en un recipiente agitado hasta que se obtuvo una suspensión homogénea.

La suspensión anterior se sometió a molienda. El molino fue operado a una velocidad punta que promedió 12 m/s. La suspensión se pasó a través del molino en modo circuito. Después de 2 horas de molienda, el tamaño medio de partícula, en volumen d(0.5), se redujo a 1.6 µm y el 90 % de las partículas tenían tamaños inferiores a 4.0 µm.

La suspensión así obtenida fue estable durante varias horas y pudo procesarse en la siguiente etapa de encapsulación.

20 La suspensión se transfirió a un recipiente de reacción equipado con un agitador. Luego, la suspensión se calentó a 30°C y 41 g de un ácido fórmico acuoso al 10% con agitación. La agitación continuó durante 1 hora más a 30°C a 250 rpm. Luego, el recipiente de reacción se calentó lentamente dentro de 60 minutos a 80°C y la temperatura se mantuvo a 80°C durante 120 minutos más con agitación. Luego, el recipiente de reacción se enfrió a 22°C.

25 La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de saflufenacilo de 15.0% en peso. El valor d(0.5) fue de 1.7 µm, d(0.9) fue de 4.4 µm.

Ejemplo 2

Composición: 230 g de anhidrato de saflufenacilo, 20 g de coloide protector 2, 2.7 g de tensioactivo 1 y 36.9 g de condensado de aminoplasto P1, 710,4 g de agua

30 La configuración del aparato y los parámetros para la mezcla y la molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1. Después de reducir el tamaño de partícula en volumen d(0.5), se redujo a 1.6 µm y el 90% de las partículas tenían tamaños inferiores a 3.8 µm. La polimerización se realizó en las condiciones del Ejemplo 1.

La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de saflufenacilo del 23 % en peso. El valor d(0.5) fue de 12.1 µm, y d(0.9) fue de 63.9 µm.

Ejemplo 3

Composición: 300 g de anhidrato de saflufenacilo, 20 g de coloide protector 2, 2,7 g de tensioactivo 1 y 36.9 g de precondensado de aminoplasto P1, 710,4 g de agua

- 5 La configuración del aparato y los parámetros para la mezcla y la molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1. Después de reducir el tamaño de partícula en volumen $d(0.5)$, se redujo a 1.3 micras y el 90% de las partículas tenían tamaños inferiores a 3.0 μm . La polimerización se realizó en las condiciones del Ejemplo 1.

La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de saflufenacilo del 30% en peso. El valor $d(0.5)$ fue de 7.4 μm y $d(0.9)$ fue de 190.0 μm .

Ejemplo 4

- 10 Composición: 240 g de anhidrato de saflufenacilo, 29 g de coloide protector 2, 17 g de tensioactivo 1, 55 g de precondensado de aminoplasto P1, 659 g de agua.

Los ajustes y parámetros del aparato para la mezcla y la molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1. La polimerización se realizó en las condiciones del Ejemplo 1.

- 15 La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de saflufenacilo del 24 % en peso. El valor $d(0.5)$ fue de 2.4 μm y $d(0.9)$ fue de 4.9 μm .

Ejemplo 5

Composición: 160.2 g de anhidrato de saflufenacilo, 11.9 g de tensioactivo 1, 57.84 g de coloide protector 1, 36.36 g de precondensado de aminoplasto P1, 382.24 g de agua.

- 20 Los ajustes y parámetros del aparato para la mezcla y la molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1. La polimerización se realizó en las condiciones del Ejemplo 1.

La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de saflufenacilo del 24% en peso. El valor $d(0.5)$ fue de 3.1 μm .

Ejemplo 6

Composición: 227 g de Pirimetanilo, 164 g de coloide protector 1, 17 g de tensioactivo 1, 51 g de precondensado de aminoplasto P1, 519 g de agua.

- 25 Los ajustes y parámetros del aparato para la mezcla y la molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1. La polimerización se realizó en las condiciones del Ejemplo 1.

La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de pirimetanilo del 23 % en peso. El valor $d(0.5)$ fue 8.4 μm y $d(0.9)$ fue 14.0 μm .

Ejemplo 7

- 30 Composición: 100 g de Pirimetanilo, 72 g de coloide protector 1, 8 g de tensioactivo 1, 15, 23 g de precondensado de aminoplasto P1, 797 g de agua.

- 35 La composición anterior se sometió a molienda. Los parámetros de molienda durante la molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1. Después de haber molido la suspensión durante 2 horas en presencia del precondensado de aminoplasto, la velocidad de la punta del molino se redujo de 12 m/s a 3.6 m/s y el recipiente se calentó hasta que la suspensión molida tuviera una temperatura de 80 °C. Una vez que se alcanzó la temperatura, se añadió ácido fórmico al recipiente durante la agitación constante de la suspensión en el recipiente y la suspensión se bombeó a través del molino de medio agitado hasta que se alcanzó un pH de 3.5. Posteriormente, la suspensión se molió durante 2 horas más a 3.6 m/s en modo circuito a una temperatura de 80 °C y un pH de 3.5.

- 40 La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido sólido del 7 % en peso. El valor $d(0.5)$ fue 8.4 μm , el $d(0.9)$ fue 32.7 μm .

Ejemplo 8

Composición: 100 g de Pirimetanilo, 72 g de coloide protector 1, 8 g de tensioactivo 1, 23 g de precondensado de aminoplasto P1, 797 g de agua.

- 45 La composición anterior se sometió a molienda. Los parámetros de molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura de la suspensión se ajustó a 80 °C antes de comenzar la molienda. Una vez que se alcanzó la temperatura de 80 °C, la suspensión se bombeó a través del molino en modo de circuito y se desmenuzó con una velocidad de punta de agitador de 12 m/s. Después de comenzar la molienda, se añadió ácido

fórmico al recipiente en una cantidad que se obtuvo un pH de 3.5. La muestra se molió durante 2 horas más a una velocidad punta de 12 m/s y una temperatura de 80 °C.

La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido sólido del 7 % en peso. El valor d(0.5) fue de 13.9 µm, el d (0.9) fue de 30.0 µm.

5 **Ejemplo 9**

Composición: 66.7 g de saflufenacilo, 5.0 g de tensioactivo 1, 24,1 g de coloide protector 1, 15.2 g de precondensado de aminoplasto P1, 539 g de agua desionizada.

10 La composición anterior se sometió a molienda. Los parámetros de molienda se eligieron de acuerdo con el Ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura de la suspensión se ajustó a 80 °C, antes de comenzar la molienda. Una vez que se alcanzó la temperatura de 80 °C, la suspensión se bombeó a través del molino en modo de circuito y se desmenuzó con una velocidad de punta de agitador de 12 m/s. Después de comenzar la molienda, se añadió ácido fórmico al recipiente hasta que se obtuvo un pH de 3.5. La muestra se molió durante 2 horas más a una velocidad punta de 12 m/s y una temperatura de 80 °C.

La suspensión acuosa obtenida tenía un contenido de saflufenacilo del 10 % en peso. El valor d(0.5) fue de 19 µm.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una dispersión acuosa de microcápsulas que contienen un material orgánico sólido, seleccionado de compuestos agrícolas activos, y una resina de aminoplasto que rodea o incrusta el material sólido, el cual comprende los siguientes pasos:
- 5 i. proporcionar una suspensión acuosa de un material sólido en forma de partículas gruesas,
- ii. someter la suspensión acuosa a fuerzas de cizallamiento para desmenuzar las partículas gruesas, mediante lo cual se obtiene una suspensión acuosa de partículas finas del material orgánico sólido;
- iii) realizar una policondensación de un precondensado de aminoplasto en la suspensión acuosa obtenida en la etapa ii.;
- 10 en donde la molienda de la etapa ii. se realiza en presencia de al menos un coloide protector y al menos una parte del precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el precondensado de aminoplasto se selecciona del grupo que consiste en precondensados de melamina-formaldehído y precondensados de urea-formaldehído y mezclas de los mismos.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el precondensado de aminoplasto comprende un precondensado de melamina-formaldehído eterificado.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos el 50 % del precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii. está presente en la suspensión acuosa durante la molienda.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el precondensado de aminoplasto está presente en la suspensión acuosa de la etapa ii. en una cantidad del 1 al 30 % en peso y especialmente del 5 al 25 % en peso, con base en el material sólido que se va a encapsular.
- 20 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el coloide protector es un polímero aniónico que tiene una pluralidad de grupos sulfato o sulfonato.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el coloide protector se selecciona de homo o copolímero de un monómero de (met)acrilato o un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo de ácido sulfónico y condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído y mezclas de los mismos.
- 25 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión acuosa de la etapa ii. contiene además al menos un emulsionante aniónico diferente del coloide protector.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas gruesas del material sólido se muelen hasta un diámetro de partícula promedio en volumen $d(0.5)$ en el rango de 0.5 a 25 μm , según lo determinado por dispersión dinámica de la luz.
- 30 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el desmenuzamiento en el paso ii. se realiza mediante molienda.
11. El proceso de la reivindicación 10, donde el desmenuzamiento en el paso ii se realiza en un molino de medios en agitación.
- 35 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración del material sólido en la suspensión acuosa de la etapa i. es del 5 al 40 % en peso.
13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material sólido se selecciona de compuestos orgánicos que tienen un punto de fusión por encima de 50°C.
- 40 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos el 50 % del precondensado de aminoplasto sometido a la policondensación de la etapa iii. y al menos el 50 % del coloide protector están contenidos en la suspensión acuosa del material sólido antes de desmenuzamiento.
15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión acuosa del material sólido tiene un pH de al menos pH 6 durante el desmenuzamiento en el paso ii.
- 45 16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la policondensación del precondensado de aminoplasto en la suspensión acuosa obtenida en la etapa ii se realiza a un pH de como máximo pH 5, es decir a un pH en el rango de pH 1 a pH 4.