

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 074**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 33/18 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2016 PCT/EP2016/062985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2016 E 16727520 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3310166**

54 Título: **Microcápsulas de pendimetalina con una cubierta hecha de diisocianato de tetrametilxilileno y una poliamina con al menos tres grupos amina**

30 Prioridad:

19.06.2015 EP 15172817
09.09.2015 EP 15184367

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 800 074 T3

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

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas de pendimetalina con una cubierta hecha de diisocianato de tetrametilxilileno y una poliamina con al menos tres grupos amina

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende microcápsulas, que comprenden una cubierta de poliurea y un núcleo, en la que el núcleo comprende pendimetalina y la cubierta comprende un producto de polimerización de un diisocianato de tetrametilxilileno, y una poliamina con al menos tres grupos amina, y donde el producto de polimerización comprende menos del 5 % en peso de monómeros de isocianato adicionales en forma polimerizada, en base al peso del diisocianato de tetrametilxilileno; un método de preparación de la composición que comprende las etapas de poner en contacto el agua, la pendimetalina, el diisocianato de tetrametilxilileno y la poliamina; y a un método de control del crecimiento de plantas no deseadas, en el que se permite que la composición actúe sobre las plantas de cultivo que se protegerán de la plaga respectiva, en el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno. La presente invención comprende combinaciones de características preferidas con otras características preferidas.

15 La pendimetalina es un herbicida conocido que se usa por lo general en aplicaciones de preemergencia y postemergencia para controlar malezas no deseadas. También se conoce como 3,4-dimetil-2,6-dinitro-N-pentan-3-il-anilina CAS No. 40487-42-1. La formulación agroquímica de pendimetalina es un desafío único porque este herbicida tiene una combinación muy inusual de propiedades: el punto de fusión es bajo (55-57 °C), la presión de vapor es alta (aproximadamente 2 mPa a 25 °C), se descompone lentamente por la luz, y en la parte superior mancha de color naranja cualquier equipo agrícola y la piel que entró en contacto con pendimetalina. Por ejemplo, los concentrados en suspensión de pendimetalina deben mezclarse cuidadosamente con concentrados de emulsión a base de disolvente, porque el disolvente podría disolver parcialmente las partículas en suspensión y dar como resultado un equipo de pulverización de color naranja. De este modo, se dedicó una intensa investigación a este herbicida especial para encontrar una formulación a medida que supere esta combinación de problemas.

25 Las microcápsulas agroquímicas que comprenden una cubierta de poliurea y un núcleo de pendimetalina se conocen, pero aún necesitan alguna mejora. El documento WO 2011/095859 describe una formulación de suspensión en cápsula de pendimetalina, que está microencapsulada en una pared polimérica y, donde la suspensión comprende una segunda fase de sal alcalina o de metal alcalinotérreo de un ácido orgánico. El documento US 8,709,975 B2 describe un concentrado acuoso estable de 100 a 400 g/l de microcápsulas de pendimetalina. El documento US 2014/0200141 A1 describe una formulación que comprende pendimetalina microencapsulada y una segunda fase con clomazone.

30 Además, las microcápsulas de pesticidas que tienen la pared formada de TMXDI y poliamina se conocen de los documentos US 2007/238615 A1 y US 5 925 595 A.

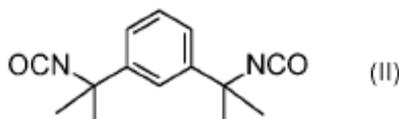
35 Los objetos se resolvieron mediante una composición que comprende microcápsulas, que comprenden una cubierta de poliurea y un núcleo, en la que el núcleo comprende pendimetalina y la cubierta comprende un producto de polimerización de

a) un diisocianato de tetrametilxilileno, y

b) una poliamina con al menos tres grupos amina, y

donde el producto de polimerización comprende menos del 5 % en peso de monómeros de isocianato adicionales en forma polimerizada, en base al peso del diisocianato de tetrametilxilileno.

40 Un diisocianato de tetrametilxilileno apropiado puede ser diisocianato de tetrametilxilileno meta o para-sustituido. Preferiblemente, el diisocianato de tetrametilxilileno es el compuesto de fórmula (II)



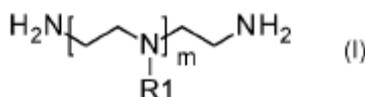
45 El producto de polimerización comprende menos del 5 % en peso, preferiblemente menos del 3 % en peso, y en particular menos del 1 % en peso de monómeros de isocianato adicionales en forma polimerizada, en base al peso del diisocianato de tetrametilxilileno. En otra forma, el producto de polimerización está esencialmente libre de monómeros de isocianato adicionales en forma polimerizada. El término "monómero de isocianato adicional" se puede referir a cualquier compuesto que comprenda al menos uno (preferiblemente al menos dos) grupos isocianato, y que pueda ser apropiado como monómero para preparar la poliurea.

50 La poliamina tiene al menos tres grupos amina. También son posibles mezclas de diferentes poliaminas. Preferiblemente, la poliamina es una poliamina alifática que tiene dos grupos de amina primaria y al menos un grupo

de amina secundaria y/o terciaria. Las poliaminas apropiadas son etilenaminas, que generalmente están disponibles comercialmente en Huntsman Corp., EE. UU. O Dow Chemical Co., EE. UU. Más preferiblemente, la poliamina es dietilentriamina (DETA), trietilentetramina lineal o ramificada (TETA), N,N'-bis-(2-aminoetil)piperazina (Bis AEP), tetraetilenpentamina (TEPA), 4-(2-aminoetil)-N-(2-aminoetil)-N'-[2-((2-aminoetil)amino)etil]-1,2-etanodiamina (AETETA), 1-(2-aminoetil)-4-[(2-aminoetil)amino]etil-piperazina (AE-PEEDA), pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEHA), o mezclas de los mismos. Aún más preferidos son trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEHA), y mezclas de los mismos.

5

En otra forma preferida, la poliamina es un compuesto de fórmula (I)



10 donde m es un número entero desde 1 a 8, y R1 es H o metilo. El índice m es preferiblemente un número entero desde 2 a 5, más preferiblemente desde 3 a 4, y en particular 3. R1 es preferiblemente H. Preferiblemente, m es un número entero desde 2 a 5 y R1 es H.

15 La cubierta de poliurea comprende usualmente al menos 45 % en peso, preferiblemente al menos 55 % en peso, y en particular al menos 65 % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno. La cubierta de poliurea comprende usualmente del 45 al 90 % en peso, preferiblemente del 55 al 85 % en peso, y en particular del 65 al 78 % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno. El % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno en la cubierta de poliurea se puede referir a la cantidad total de monómeros.

15

20 La cubierta de poliurea comprende usualmente hasta 55 % en peso, preferiblemente hasta 45 % en peso, y hasta 35 % en peso de la poliamina (por ejemplo, de la fórmula (I), en la que m es un número entero desde 1 a 8). La cubierta de poliurea comprende usualmente del 15 al 55 % en peso, preferiblemente del 20 al 45 % en peso, y en particular del 25 al 35 % en peso de la poliamina (por ejemplo, de la fórmula (I), en la que m es un número entero del 1 al 8). El % en peso de poliamina en la cubierta de poliurea se puede referir a la cantidad total de monómeros.

20

25 El producto de polimerización puede comprender hasta 30 % en peso, preferiblemente hasta 10 % en peso, y en particular hasta 5 % en peso de monómeros de amina adicionales en forma polimerizada, en base al peso de la poliamina. El término "monómero de amina adicional" se puede referir a cualquier compuesto que comprenda al menos uno (preferiblemente al menos dos) grupos amina, y que pueda ser apropiado como monómero para preparar la poliurea.

25

30 La proporción en peso del núcleo a la cubierta de poliurea está generalmente en el intervalo desde 50:1 a 5:1, preferiblemente desde 40:1 a 10:1, y en particular desde 30:1 a 15:1. El peso del núcleo se puede basar en las cantidades de pendimetilina, y opcionalmente el disolvente orgánico inmiscible en agua, y opcionalmente los disolventes adicionales. El peso de la cubierta de poliurea se puede basar en las cantidades del diisocianato de tetrametilxilileno y la poliamina.

30

35 En otra forma preferida, la cubierta de poliurea comprende del 45 al 90 % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno, del 15 al 55 % en peso de la poliamina (por ejemplo, de la fórmula (I) en la que m es un número entero desde 2 a 5), menos del 5 % en peso de monómeros de isocianato adicionales, y la proporción en peso del núcleo a la cubierta de poliurea está en el intervalo desde 50:1 a 5:1.

35

40 En otra forma preferida, la cubierta de poliurea comprende del 55 al 85 % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno, del 20 al 45 % en peso de la poliamina (por ejemplo, de la fórmula (I) en la que m es un número entero desde 2 a 5), menos del 3 % en peso de monómeros de isocianato adicionales, y la proporción en peso del núcleo a la cubierta de poliurea está en el intervalo desde 40:1 a 10:1.

40

En otra forma preferida, la cubierta de poliurea comprende del 65 al 75 % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno, del 25 al 35 % en peso de la poliamina (por ejemplo, de la fórmula (I) en la que m es un número entero desde 2 a 5), sin monómeros de isocianato adicionales, y la proporción en peso del núcleo a la cubierta de poliurea está en el intervalo desde 30:1 a 15:1.

45 Las microcápsulas con una cubierta de poliurea se pueden preparar por analogía con la técnica anterior. Se preparan preferiblemente mediante un procedimiento de polimerización interfacial de un material de formación de pared de polímero apropiado, tal como un diisocianato y una diamina. La polimerización interfacial generalmente se realiza en una emulsión o suspensión acuosa de aceite en agua del material del núcleo que contiene disuelto en el mismo al menos una parte del material de formación de la pared del polímero. Durante la polimerización, el polímero se segrega del material del núcleo a la superficie límite entre el material del núcleo y el agua, formando así la pared de la microcápsula. De este modo, se puede obtener una suspensión acuosa del material de microcápsula. Los métodos apropiados para los procedimientos de polimerización interfacial de preparación de microcápsulas que

50

contienen pendimetalina se han descrito en la técnica anterior. En general, la poliurea se forma haciendo reaccionar al menos un diisocianato con al menos una diamina para formar una cubierta de poliurea.

El tamaño promedio de las microcápsulas (promedio z por medio de dispersión de luz; preferiblemente un promedio $D_{4,3}$) es de 0.5 a 50 μm , preferiblemente desde 0.5 a 20 μm , más preferiblemente desde 1 a 15 μm , y especialmente desde 2 a 10 μm .

5

El núcleo de las microcápsulas puede comprender un disolvente orgánico inmiscible en agua. Ejemplos apropiados para disolventes orgánicos inmiscibles en agua son

- un disolvente hidrocarburo como un hidrocarburo alifático, cíclico y aromático (por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto (tal como queroseno, aceite diésel, aceites de alquitrán de hulla));

10

- un aceite vegetal tal como aceite de maíz, aceite de colza;

- un éster de ácido graso tal como alquil éster C_1 - C_{10} de un ácido graso C_{10} - C_{22} ; o

- ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales tal como el éster metílico del aceite de colza o el éster metílico del aceite de maíz.

15

También son posibles mezclas de los disolventes orgánicos inmiscibles en agua mencionados anteriormente. El disolvente orgánico inmiscible en agua generalmente está disponible comercialmente, tal como los hidrocarburos bajo los nombres comerciales Solvesso® 200, Aromatic® 200, or Caromax® 28. Los hidrocarburos aromáticos se pueden usar como cualidades agotadas de naftaleno. Los disolventes orgánicos inmiscibles en agua preferidos son los hidrocarburos, en particular los hidrocarburos aromáticos.

20

Preferiblemente, el disolvente orgánico inmiscible en agua tiene una solubilidad en agua de hasta 20 g/l a 20 °C, más preferiblemente de hasta 5 g/l y en particular de hasta 0.5 g/l.

Normalmente, el disolvente orgánico inmiscible en agua tiene un punto de ebullición superior a 100 °C, preferiblemente superior a 150 °C, y en particular superior a 180 °C.

25

En una forma preferida, el núcleo de la microcápsula puede comprender hasta 10 % en peso, preferiblemente hasta 5 % en peso, y en particular hasta 1 % en peso del disolvente orgánico inmiscible en agua.

En una forma más preferida, el núcleo de la microcápsula puede comprender menos del 1 % en peso, preferiblemente menos del 0,5 % en peso, y en particular menos del 0,1 % en peso del disolvente orgánico inmiscible en agua. En otra forma más preferida, el núcleo de la microcápsula está libre del disolvente orgánico inmiscible en agua.

30

El núcleo de las microcápsulas puede comprender disolventes adicionales, por ejemplo, hasta 30 % en peso, preferiblemente hasta 15 % en peso, en base a la cantidad total de todos los disolventes en el núcleo. En otra forma preferida, el núcleo de la microcápsula está libre del disolvente adicional. Otros disolventes pueden ser agua o disolventes miscibles en agua. El disolvente orgánico miscible en agua puede tener una solubilidad en agua de al menos 0,5 g/l a 20 °C, más preferiblemente desde al menos 5 g/l y en particular de al menos 20 g/l.

35

En una forma más preferida, el núcleo de la microcápsula puede comprender menos del 1 % en peso, preferiblemente menos del 0,5 % en peso, y en particular menos del 0,1 % en peso de un disolvente orgánico. En otra forma más preferida, el núcleo de la microcápsula está libre del disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos apropiados son el disolvente orgánico inmiscible en agua y el disolvente adicional.

40

El núcleo de la microcápsula puede comprender al menos 90 % en peso, preferiblemente al menos 95 % en peso, y en particular al menos 99 % en peso de la suma de la pendimetalina, opcionalmente el disolvente orgánico inmiscible en agua, y opcionalmente el disolvente adicional. En otra forma, el núcleo de la microcápsula puede consistir en la pendimetalina, opcionalmente el disolvente orgánico inmiscible en agua, y opcionalmente el disolvente adicional. En otra forma más, el núcleo de la microcápsula puede consistir en la pendimetalina.

45

En una forma preferida, el núcleo de la microcápsula puede comprender al menos 90 % en peso, preferiblemente al menos 95 % en peso, y en particular al menos 99 % en peso de la pendimetalina.

La composición puede ser una composición acuosa, que puede comprender una fase acuosa (por ejemplo, una fase acuosa continua). La composición acuosa puede comprender al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 25 % en peso, y en particular al menos 35 % en peso de agua. Usualmente, las microcápsulas se suspenden en la fase acuosa de la composición acuosa.

50

Preferiblemente, la composición es una composición acuosa y la fase acuosa comprende un lignosulfonato. Los lignosulfonatos que son apropiados son las sales de metales alcalinos y/o sales de metales alcalinotérreos y/o sales

de amonio, por ejemplo las sales de amonio, sodio, potasio, calcio o magnesio del ácido lignosulfónico. Las sales de sodio, potasio y/o calcio se usan de manera muy particularmente preferible. Naturalmente, el término lignosulfonatos también abarca sales mixtas de diferentes iones, tales como lignosulfonato de potasio/sodio, lignosulfonato de potasio/calcio y similares, en particular lignosulfonato de sodio/calcio.

- 5 El lignosulfonato se puede basar en ligninas kraft. Las ligninas Kraft se obtienen en un procedimiento de pulpa de ligninas con hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. Las ligninas kraft se pueden sulfonar para obtener el lignosulfonato.

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

El lignosulfonato suele ser soluble en agua (por ejemplo, a 20 °C), por ejemplo al menos 5 % en peso, preferiblemente al menos 10 % en peso, y en particular al menos 20 % en peso.

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

- 15 La composición (por ejemplo, la composición acuosa) contiene usualmente al menos 1 % en peso de pendimetalina encapsulada, preferiblemente al menos 3 % en peso y en particular al menos 10 % en peso.

20 La composición puede comprender un pesticida no encapsulado además de la pendimetalina encapsulada. Este pesticida no encapsulado puede estar presente en forma disuelta, o como una suspensión, emulsión o suspoemulsión. Puede ser idéntico o diferente al pesticida en el núcleo. La composición acuosa puede comprender el pesticida no encapsulado en la fase acuosa. La composición acuosa contiene usualmente al menos 1 % en peso de pesticida no encapsulado, preferiblemente al menos 3 % en peso y en particular al menos 10 % en peso.

25 El término pesticida usualmente se refiere a al menos una sustancia activa seleccionada del grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, protectores, biopesticidas y/o reguladores del crecimiento. Los pesticidas preferidos son fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Los pesticidas especialmente preferidos son los herbicidas. También se pueden usar mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El trabajador calificado está familiarizado con tales pesticidas, que se pueden encontrar, por ejemplo, en el Pesticide Manual, 16th Ed. (2013), The British Crop Protection Council, London. Los insecticidas apropiados son insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosforados, insecticidas organoclorados, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemicinas, análogos de hormonas juveniles, halogenuros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acarizadas METI, e insecticidas tales como cloropicrina, pimetrozina, flonicamid, clofentezin, hexitiazox, etoxazol, diafentiurón, propargita, tetradifon, clorofenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluacripirim, rotenona, o sus derivados. Los fungicidas apropiados son fungicidas de las clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzotriazoles, benzotriazinonas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácido carboxílico, cloronitrilos, oxima de cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidias, dihidrodioxazinas, dinitrofenil crotonatos, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxil-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfollinas, N-fenilcarbamatos, oxazolidinedionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirrol, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidias, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolinas, quinonas, sulfamidas, sulfamoiltriazoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifeniltinas, triazinas, triazoles. Los herbicidas apropiados son herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotriadinazonas, bupiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difenil éter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidias, oxadiazoles, oxazolidinedionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolinonas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidinedionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriazolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas

- 55 La composición también puede contener una sal inorgánica soluble en agua, que puede resultar de la preparación de las microencapsulas o que se puede agregar después de eso. Si está presente, la concentración de la sal inorgánica soluble en agua puede variar desde 1 a 200 g/l, preferiblemente desde 2 a 150 g/l y especialmente desde 10 a 130 g/l. La solubilidad en agua de la sal significa una solubilidad en agua de al menos 50 g/l, en particular al menos 100 g/l o incluso al menos 200 g/l a 20 °C.

- Tales sales inorgánicas se seleccionan preferiblemente de sulfatos, cloruros, nitratos, mono y dihidrógeno fosfatos de metales alcalinos, los sulfatos, cloruros, nitratos, mono y dihidrógeno fosfatos de amonio, cloruros y nitratos de metales alcalinotérreos y sulfato de magnesio. Los ejemplos incluyen cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, monohidrógeno fosfato de sodio, monohidrógeno fosfato de potasio, dihidrógeno fosfato de sodio, dihidrógeno fosfato de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, sulfato de magnesio, cloruro de amonio, sulfato de amonio, monohidrógeno fosfato de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio y similares. Las sales inorgánicas preferidas son cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, sulfato de amonio y sulfato de magnesio, prefiriéndose especialmente el sulfato de amonio y el sulfato de magnesio.
- 5
- 10 En otra realización, la composición no contiene o contiene menos de 10 g/l en particular menos de 1 g/l de la sal inorgánica soluble en agua.
- La composición puede comprender un glicol, tal como etilenglicol, propilenglicol. La composición puede comprender desde 1 a 250 g/l, preferiblemente desde 10 a 150 g/l y especialmente desde 30 a 100 g/l del glicol.
- 15 La composición puede comprender auxiliares adicionales fuera de las microcápsulas, por ejemplo, en la fase acuosa de la composición acuosa. Ejemplos de auxiliares apropiados son surfactantes, dispersantes, emulsionantes, humectantes, adyuvantes, solubilizantes, potenciadores de penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humectantes, repelentes, atrayentes, estimulantes de alimentación, compatibilizantes, bactericidas, agentes antiespumantes, colorantes, adhesivos y aglutinantes
- 20 Los surfactantes apropiados son compuestos con actividad de superficie, tales como surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros de bloque, polielectrolitos y mezclas de los mismos. Tales surfactantes se pueden usar como emulsionantes, dispersantes, solubilizantes, humectantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores o adyuvantes. Los ejemplos de surfactantes se enumeran en McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. or North American Ed.).
- 25 Los surfactantes aniónicos apropiados son sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y mezclas de los mismos. Ejemplos de sulfonatos son alquilarilsulfonatos, diphenylsulfonates, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil y tridecylbencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Ejemplos de sulfatos son sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos.
- 30 Ejemplos de fosfatos son los ésteres de fosfato. Ejemplos de carboxilatos son los alquil carboxilatos y el alcohol carboxilado o los alquilfenol etoxilatos. El término sulfonatos se refiere a compuestos que son diferentes de los ligninsulfonatos.
- Los surfactantes no iónicos apropiados son alcoxilatos, amidas de ácidos grasos N-sustituidos, óxidos de amina, ésteres, surfactantes a base de azúcar, surfactantes poliméricos y mezclas de los mismos. Ejemplos de alcoxilatos son compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado con 1 a 50 equivalentes. Se puede emplear óxido de etileno y/u óxido de propileno para la alcoxilación, preferiblemente óxido de etileno. Ejemplos de amidas de ácidos grasos N-sustituidos son glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Ejemplos de ésteres son los ésteres de ácidos grasos, los ésteres de glicerol o los monoglicéridos. Ejemplos de surfactantes a base de azúcar son sorbitanos, sorbitanos etoxilados, sacarosa y ésteres de glucosa o alquilpoliglucósidos. Ejemplos de surfactantes poliméricos son los homo o copolímeros de vinilpirrolidona, los vinilalcoholes o el acetato de vinilo.
- 35
- 40
- Los surfactantes catiónicos apropiados son surfactantes cuaternarios, por ejemplo compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Los surfactantes anfóteros apropiados son alquilbetaínas e imidazolininas. Los polímeros de bloque apropiados son polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno, o del tipo A-B-C que comprende alcanol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Los polielectrolitos apropiados son poliácidos o polibases. Ejemplos de poliácidos son sales alcalinas de ácido poliacrílico o polímeros de peine de poliácidos. Ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenaminas.
- 45
- Los adyuvantes apropiados son compuestos, que tienen una actividad plaguicida insignificante o incluso nula por sí mismos, y que mejoran el rendimiento biológico del compuesto I en el objetivo. Ejemplos son los surfactantes, aceites minerales o vegetales y otros auxiliares. Ejemplos adicionales se enumeran en Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5.
- 50
- Los espesantes apropiados son polisacáridos (por ejemplo, goma de xantano, carboximetilcelulosa), arcillas inorgánicas (orgánicamente modificadas o no modificadas), policarboxilatos y silicatos.
- 55 Los bactericidas apropiados son derivados de bronopol e isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzotiazolinonas.

Los agentes antiespumantes apropiados son siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos.

La presente invención también se refiere a un método de preparación de la composición que comprende las etapas de poner en contacto agua, pendimetalina, el diisocianato de tetrametilxilileno y la poliamina. El contacto se puede hacer mezclando los componentes, por ejemplo, a temperaturas desde 20 a 100 °C.

- 5 La presente invención se refiere además a un método de control del crecimiento de plantas no deseadas, en el que la composición según la invención puede actuar sobre el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno.

10 Ejemplos de plantas de cultivo apropiadas son cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avena o arroz; remolacha, por ejemplo, remolacha azucarera o forrajera; fruta de pepita, fruta de hueso y fruta blanda, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas; legumbres, por ejemplo frijoles, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; cultivos oleaginosos, por ejemplo colza, mostaza, 15 aceitunas, girasoles, coco, cacao, semillas de ricino, palmera de aceite, maní o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabaza común/calabaza, pepinos o melones; cultivos de fibras, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, por ejemplo, naranjas, limones, toronjas o mandarinas; plantas vegetales, por ejemplo, espinacas, lechugas, 20 espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, papas, calabaza común/calabaza 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 palmera de aceite; maíz; tabaco; nueces; café; té; plátanos vino (uvas de postre y uvas para vinificación); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; hoja dulce (*Stevia rebaudania*); plantas de caucho y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas, y material de propagación, por ejemplo semillas y productos cosechados de estas plantas.

25 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 procedimiento 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 (esto es, recombinación del material genético). En este documento, uno o más genes se integrarán, como 30 regla, en el material genético de la planta para mejorar las propiedades de la planta. Tales modificaciones recombinantes también comprenden modificaciones postraduccionales de proteínas, oligo o polipéptidos, por ejemplo por medio de glucosilación o polímeros de unión tales como, por ejemplo, residuos prenilados, acetilados o farnesilados o residuos de PEG.

35 El usuario aplica la composición según la invención generalmente desde un dispositivo de predosificación, un pulverizador de mochila, un tanque de pulverización, un plano de pulverización o un sistema de riego. Usualmente, la composición agroquímica se compone con agua, solución reguladora y/o auxiliares adicionales a la concentración de aplicación deseada y se obtiene de este modo 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 40 licor de pulverización listo para usar por hectárea de área agrícola útil.

Se pueden agregar diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes, y pesticidas adicionales (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a las composiciones agroquímicas que los comprenden como premezcla o, si es apropiado, no hasta inmediatamente 45 antes de su uso (mezcla de tanque). Estos agentes se pueden mezclar con las composiciones según la invención en una proporción en peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente desde 1:10 a 10:1.

50 Cuando se emplea en la protección de plantas, las cantidades de sustancias activas aplicadas son, dependiendo del tipo de efecto deseado, desde 0.001 a 2 kg por ha, preferiblemente desde 0.005 a 2 kg por ha, más preferiblemente desde 0.05 a 0.9 kg por ha, en particular desde 0.1 a 0.75 kg por ha. En el tratamiento de materiales de propagación de plantas tales como semillas, por ejemplo, desempolvando, recubriendo o empapando semillas, cantidades de 45 sustancia activa desde 0.1 a 1000 g, preferiblemente desde 1 a 1000 g, más preferiblemente desde 1 a 100 g y más preferiblemente desde 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación de plantas (preferiblemente semillas) generalmente se requieren.

55 La presente invención tiene diversas ventajas: la composición es estable durante el almacenamiento durante mucho tiempo, por ejemplo, incluso a un amplio intervalo de temperatura; la composición se puede aplicar después de la dilución con agua sin obstruir las boquillas de pulverización; la composición es estable después de la dilución con agua; la composición se puede mezclar con diversos otros productos de protección de cultivos; hay una mancha reducida del equipo, los agricultores o la cosecha causada por la pendimetalina coloreada; la volatilidad de la 50 pendimetalina se reduce; la sensibilidad a los rayos UV se reduce; la pendimetalina es más estable después de la aplicación al cultivo.

Los ejemplos a continuación proporcionan una ilustración adicional de la invención, que, sin embargo, no está restringida a estos ejemplos.

Ejemplos

TMXDI: Diisocianato de tetrametil-m-xilileno, CAS 2778-42-9.

TEPA: Tetraetilenpentaamina

Aditivo A: Sal de sodio del condensado de naftaleno sulfonato.

5 Lignosulfonato: Sal de sodio de lignosulfonato, a base de lignina Kraft, peso molecular de aproximadamente 3000 g/mol, soluble en agua, CAS 68512-34-5.

Ejemplo 1

10 La fase oleosa que comprende el pesticida y TMXDI se agregó a 65 °C a la fase acuosa (que comprende lignosulfonato, sulfato de magnesio heptahidratado) y se emulsionó usando un equipo de alto cizallamiento. Después de la emulsión, el dispositivo de emulsión se reemplazó por un agitador de bajo cizallamiento y se agregó la tetraetilenpentaamina (TEPA). Posteriormente, la dispersión se agitó suavemente durante 30-60 minutos a 60 °C. Bajo agitación, la solución de acabado acuosa que comprende el aditivo A, goma de xantano, un antiespumante de silicio y un biocida se agregó a la dispersión de la cápsula y el pH se ajustó a pH 6-8 mediante la adición de ácido acético. El tamaño promedio de las microcápsulas fue de 7,4 µm.

Tabla 1:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TMXDI	14,7
TEPA	5,92
Lignosulfonato	11
Aditivo A	4
Sulfato de magnesio	100
Goma de xantano	0,4
Antiespumante de silicio	0,6
Biocida	2
Agua	A 1,0 l

15

Ejemplo 2

Las microcápsulas se prepararon como en el ejemplo 1. Las cantidades de los componentes se enumeran en la tabla 2. El tamaño promedio de las microcápsulas fue de 8,0 µm.

Tabla 2:

	Cantidad [g/l]
Pendimetalina	455
TMXDI	14,7
TEPA	5,92
Lignosulfonato	11
Aditivo A	5
1,2 propilenglicol	70
Goma de xantano	2,5
Antiespumante de silicio	5

Biocida	2
Agua	A 1,0 l

Ejemplo 3

5 La prueba de obstrucción y tinción se usó para investigar si la formulación de microcápsulas después de la dilución con agua a una concentración pulverizable, se puede usar en pulverizadores estándar sin obstruir los filtros y la tinción de la máquina de pulverización o las boquillas de pulverización.

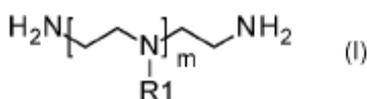
Se preparó un ejemplo comparativo Comp-1 según el ejemplo 1, pero en lugar de 5,92 g de TEPA (tetraetilenpentaamina) se usaron 5,8 g de hexametildiamina.

10 La formulación del ejemplo 1 o el ejemplo comparativo Comp-1 se diluyó con agua dura (CIPAC D) para preparar 1000 ml de una suspensión de microcápsulas que contiene 1 % en peso de la formulación del ejemplo 1, el ejemplo comparativo Comp-1. Esta suspensión de microcápsulas se sometió a un ciclo durante 8 h a través de un cartucho con un tamiz metálico (150 µm). Durante la prueba, la temperatura se mantuvo constante a aproximadamente 10 °C para simular el agua fría del pozo.

15 Después, el tamiz metálico se inspeccionó visualmente en busca de residuos. Cuando se usó el ejemplo 1, solo se encontraron residuos menores. Cuando se usa el ejemplo comparativo Comp-1, claramente grandes cantidades de un residuo pegajoso de color naranja se obstruyeron y mancharon el filtro después de 2 h. La prueba no pudo continuar y el equipo tuvo que limpiarse.

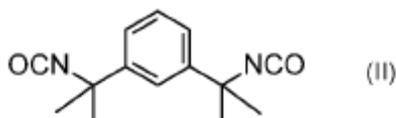
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende microcápsulas, que comprenden una cubierta de poliurea y un núcleo, en la que el núcleo comprende pendimetalina y la cubierta comprende un producto de polimerización de
- c) un diisocianato de tetrametilxilileno, y
- 5 d) una poliamina con al menos tres grupos amina, y
- donde el producto de polimerización comprende menos del 5 % en peso de monómeros de isocianato adicionales en forma polimerizada, en base al peso del diisocianato de tetrametilxilileno.
2. La composición según la reivindicación 1 donde el producto de polimerización está esencialmente libre de monómeros de isocianato adicionales en forma polimerizada.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1 o 2 donde la poliamina es un compuesto de fórmula (I)



donde m es un número entero desde 1 a 8, y R1 es H o metilo.

4. La composición según la reivindicación 3, donde m es un número entero desde 2 a 5, y R1 es H.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el diisocianato de tetrametilxilileno es un compuesto de fórmula (II)
- 15



6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la proporción en peso del núcleo a la cubierta de poliurea está en el intervalo desde 50:1 a 5:1, preferiblemente desde 40:1 a 10:1, y en particular desde 30:1 a 15:1.
- 20 7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la relación molar del diisocianato de tetrametilxilileno a la poliamina está en el intervalo desde en el intervalo desde 0,8:1 a 1:1,5.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la cubierta de poliurea comprende al menos 55 % en peso del diisocianato de tetrametilxilileno.
9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la cubierta de poliurea comprende hasta 45 % en peso de la poliamina.
- 25 10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 donde la composición es una composición acuosa y la fase acuosa comprende un lignosulfonato.
11. La composición según la reivindicación 11 donde el lignosulfonato tiene un peso molecular de hasta 10000 g/mol.
- 30 12. La composición según la reivindicación 10 u 11 donde la composición comprende 0,3 a 3,0 % en peso del lignosulfonato.
13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el núcleo comprende menos del 1 % en peso de un disolvente orgánico inmiscible en agua.
14. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el núcleo comprende menos del 0.5 % en peso de un disolvente orgánico inmiscible en agua.
- 35 15. Un método de preparación de la composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende las etapas de poner en contacto el agua, la pendimetalina, el diisocianato de tetrametilxilileno y la poliamina.

16. Un método de control del crecimiento de plantas no deseadas, en el que se permite que la composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 actúe en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o en las plantas de cultivo y/o en su entorno.