

437015

CONCEDIDA

26 JUL. 1976

Int. Cl. B 015

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: " METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPENSION  
ESTABLE DE MICROCAPSULAS"

-----

A favor de: STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio: WESTPORT, Connecticut (U.S.A.)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

-----

Inventores: HERBERT BENSON SCHER

ROBERT JAMES COCHRAN

OoOoOoOoOoOoOoOo OoOoOo

Ultimamente, son muchos los productos que se han encapsulado con polímeros, especialmente poliureas. Esto es extremadamente importante desde el punto de vista de la seguridad y manejo de materias tóxicas.- Con frecuencia, los productos encapsulados han proporcionado resultados más satisfactorios en las aplicaciones - para las que han sido concebidos.- Un método útil de aplicación de los productos encapsulados, es el de pulverización de dispersiones acuosas.- Se sabe que las suspensiones de productos encapsulados no son estables y tienden a separarse con gran rapidez, incluso cuando se utilizan dispersantes convencionales, dando lugar a una aglutinación o depósito del productos en el interior de la cápsula.

La aplicación de suspensiones que se han segregado, es extremadamente difícil en las condiciones normales de campo abierto, por lo que siempre son de desear suspensiones estables.- La poliurea y los otros productos encapsulados, al separarse y reposar, se depositan en exceso, de forma que las partículas no se redispersan con el equipo normalmente utilizado para las aplicaciones en el campo.- Esto da lugar a deficiencias de aplicación y resultados poco satisfactorios.

Se hace referencia a la Patente de Bélgica

con el nº 796.746, asignada a Stauffer Chemical Company, de Septiembre 14 de 1.973. La citada Patente describe un método para encapsular diversos productos no miscibles en agua, por medio del empleo de un isocyanato orgánico intermediario, para formar una envoltura capsular de la poliurea que contenga el material no miscible en agua disperso en una fase continua acuosa.- La cápsulas que aquí se describen tienen una gran diversidad de usos, entre los que podemos citar, su empleo como recipientes para contener tintes, tintas, reactivos químicos, productos farmacéuticos aromáticos, fungicidas, bacteriocidas, pesticidas del tipo de herbicidas, insecticidas y similares, sustancias todas que pueden estar disueltas, suspendidas o dispersas en las sustancias que van a introducirse en la cápsula de poliurea.- El productos a encapsular puede manejarse en forma de dispersión inicial si es un líquido, o calentado a temperatura superior a su punto de fusión si es un sólido, o disperso o disuelto en los disolventes orgánicos apropiados no miscibles en agua.- Una vez encapsulados, los líquidos o productos en otro estado, se mantienen e conservados hasta el momento de su liberación, que se realiza por medio de instrumentos o sistemas que rompen, trituran, funden, disuelven o eliminan de alguna manera la protección capsular, o bien hasta que se -

5 efectue una difusión liberadora en condiciones apropiadas.- Se puede realizar un encapsulamiento efectivo por polimerización interfacial de un isocyanato orgánico intermedio, en un proceso que utiliza dos líquidos substancialmente inmiscibles, uno de los cuales se denomina fase acuosa y el otro, fase orgánica, según el cual se establece una dispersión física de la fase orgánica en la fase acuosa. Dicha fase orgánica contiene el isocyanato intermedio para la envoltura externa de la cápsula de poliurea. La polimerización interfacial, que es como se denomina el sistema, lleva consigo la hidrólisis de un isocyanato monómero, para formar una amina, la cual a su vez reacciona con otro isocyanato monómero para formar la envoltura de poliurea. Durante la hidrólisis del isocyanato monómero, se libera dióxido de carbono. Las cápsulas así formadas pueden oscilar entre 0,5 y 100 micrones.

20 Se ha descubierto que las formulaciones fluidas microcapsulares acuosas, de productos introducidos en cápsulas de poliurea, pueden estabilizarse por la adición de cloruro aluminico hexahidrato o de cloruro férrico hexahidrato, con ajuste del pH de la solución para formar los respectivos hidróxidos que proporcionan una dispersión estable, en la que 25 las microcápsulas no se segregan ni depositarán aglu

5 tinados. Ambos hexahidratos son fácilmente añadidos en la fase de formulación, sin posteriores adiciones o mezclas, antes de su utilización real en el campo. Para conseguir una estabilidad física óptima, los hidróxidos de aluminio o férrico deben usarse en unión con agentes seduestrantes o inhibidores y de un segundo agente de suspensión, que describiremos más adelante. La clase de los productos encapsulados y la naturaleza de misma envoltura de protección externa, ejercen poco o ningún efecto sobre la aplicabilidad o utilidad del sistema de suspensión-tampón aquí descrito para las formulaciones fluidas encapsuladas en poliurea. - El sistema aquí descrito, evitará que cualquier sistema microcapsular se segregue y deposite en forma aglutinado.

15 Cuando se formulan microcápsulas de paredes de poliurea, según la práctica general de los técnicos en la materia, se pueden originar suspensiones poco estables. Las microcápsulas pueden tender a depositarse y aglutinarse. A consecuencia de esto, se producirán formulaciones poco adecuadas y de uso difícil en las condiciones reales de utilización en el campo. - Cuando se producen éstos estados de depósito y aglutinación, no se puede emplear de manera satisfactoria el material de pulverización y mezclado.

25 Por lo tanto, el objetivo principal de este invento es producir un sistema de suspensión estable,

para productos microencapsulados. Mas especificamente este invento proporciona un sistema de suspensión estable para productos microencapsulados en poliureas.

5 Otro de sus objetivos, es evitar el depósito y aglutinación del producto microencapsulado. Más específicamente, evitar el depósito y aglutinación de los productos microencapsulados en poliureas.

10 Se ha descubierto ahora, que los productos microencapsulados en poliurea, se convierten en soluciones estables, formulándoles con hidróxido férrico o hidróxido aluminico como agentes tenpones y de suspensión, con un segundo agente de suspensión y con un agente inhibidor o secuestrante. La formulación de las microcápsulas de poliurea resultantes, elimina de ésta  
15 forma substancialmente, las dificultades de depositado y aglutinación dando lugar a formulaciones fluidas altamente satisfactorias.

20 Para conseguir esto, se añade cloruro férrico o cloruro aluminico, como hexahidratos o en solución, a la suspensión acuosa de microcápsulas de poliurea. El pH del sistema se ajusta desde alrededor de un pH 9'0, a cerca de un pH 12'0, con solución de hidróxido sódico. Esto permite la formación de hidróxido aluminico o hidróxido férrico, in situ. Así se consigue  
25 una estabilización efectiva y una menor aglutinación de la fórmula.

La formación de hidróxido aluminico o hidróxido férrico, permite que el sistema actue tambien como un tampón. Durante la producción de microcápsulas de poliurea a partir de intermediarios de isocyanato, queda un pequeño residuo de éste producto. Este isocyanato residual, cuando reacciona con agua da lugar a la formación de dióxido de carbono. Si el valor del pH del sistema, varía hasta debajo de 8'0, se producirá una tensión o presión del dióxido de carbono en todo el sistema. Los sistemas suspensión-tampón citados en éste invento, son en realidad amortiguadores de alta capacidad, que permiten que todo el dióxido de carbono originado a partir del isocyanato que no haya reaccionado, se transforme en iones carbonatos o bicarbonatos, sin que se eleve el valor del pH del sistema hasta valores excesivamente altos. Por tanto, merced a la presencia del amortiguador o tampón, el pH se mantiene dentro de los límites considerados mas adecuados que son pH 9'0 y pH 12'0.

Los agentes secuestrantes o inhibidores que quelifican o componen los iones metálicos en una reacción reversible, para formar una molécula compleja soluble. El ión metal, queda así eliminado eficazmente del sistema. El complejo resultante excluye los efectos iónicos normales y las características del ión metálico original. En estos sistemas, se pueden utilizar

agentes muy diversos para secuestrar los iones metálicos, así por ejemplo: ácidos policarboxílicos, tales como ácido poliacrílico y los diversos poly hidrolizados (metil vinyl eter / anhídrido maléico ); ácidos aminopoly-carboxílicos, tales como el ácido N-hidroxietiliminodiacético, el ácidonitrilitriacético, ácido - N,N,N', N'- etilenediaminotetacético, el ácido N-hidroxietyl-N,N'- etilenediaminotriacético y el ácido N,N,N', N', N'- dietilenetriaminopentaacético; ácidos - hidróxy, tales como el ácido cítrico, el ácido tartárico y el ácido glucónico; ortofosfatos, tales como el fosfato trisódico, el fosfato disódico y el fosfato monosódico; fosfato condensados tales como el tripolyfosfato sódico, el pirofosfato tetrasódico, el hexametafosfato sódico y el tetrapolyfosfato sódico; la 5-sulfo-8-hidroxiquinolina; y el 3,5-disulfopirecatecol. Su función primaria en el sistema, es secuestrar o inhibir el ión metal, es decir, los iones férricos o aluminicos, permitiendo así una gradual precipitación de los hidróxidos férricos o aluminico dentro de la gama de pH básicos antes citada. El precipitado así formado, queda en un estado de suspensión. Los agentes secuestrantes preferidos son, el tripolyfosfato sódico y los poly hidrolizados (metil vinyl éter / anhídrido maléico ) (Gantrez AN 119).

Para conseguir un estabilidad física adicional, se usa el hidróxido aluminico o el hidróxido fé-

rrico, en unión de un segundo agente de suspensión, tal como el Attagel 40 (R) (reactivo) o el Biopolímero XB-23 (R).- Un agente de suspensión es una sustancia que ayuda a suspender el material encapsulado. Estos agentes están indicados para hacer la suspensión de sólidos finamente divididos, en agua. Para llevar a cabo una suspensión satisfactoria del material encapsulado, se pueden utilizar muchos productos, como por ejemplo: minerales coloidales, tales como el sílice (SiO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), arcillas de montmorillonita y arcillas de atapulgita; agentes de suspensión tipo polimérico, tales como gomas naturales, como guar, goma xanthan, goma arábica; alginatos y carragenes; derivados de la celulosa, como la carboximetil celulosa y la hidroxietil celulosa; interpolímeros de ácidos poliacrílicos; y poly hidrolizados de alto peso molecular (metil vinyl éter/ anhídrido maléico). Tales agentes de suspensión pueden actuar con acción espesante o acción gelificante y similares. Los agentes de suspensión mas indicados para su uso en el presente invento, son agentes gelificantes pseudoplásticos y mejor aún, el Biopolímero XB-23 (R) y el Attagel 40 reactivo. El primero de ellos es una goma xanthan, que no es sino un heteropolisacárido aniónico producido por la fermentación de un carbohidrato por la acción de la bacteria denominada Xanthomonas campestris

5

10

15

20

25

El Attagel 40 (R) es obtenido a partir de la attapulgi-  
ta. Es un mineral coloidal acicular, que químicamente  
puede ser descrito como un silicato aluminico magnési-  
co hidratado (  $3 \text{ MgO} - 1'5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  ).

5 Los sistemas de suspensión microcapsular es-  
table a que se refiere este invento, contienen por lo  
general y preferentemente, entre un 0'1 y un 5'0 %  
en peso de una sal férrica o aluminica, como el tri-  
cloruro aluminico hexahidrato o el cloruro férrico -  
10 hexahidrato; entre un 0'1 y un 5'0 % en peso de un -  
agente secuestrante; y entre un 0'01 y un 5 % en peso,  
de un segundo agente de suspensión. En los casos en -  
que es necesario, se puede usar tambien una cantidad  
variable (porcentajes en peso) de productos inertes,  
15 para mejorar las características de las suspensiones  
resultantes.

Los ejemplos específicos que se citan con-  
tinuación, ilustran sobre el invento pero no son li-  
mitativos en esencia. Todas las composiciones están  
referidas en partes en peso. Las microcápsulas se -  
20 prepararon según el proceso descrito en la Patente -  
de Bélgica nº 796.746 publicada el 14 de Septiembre  
de 1.973.

#### EJEMPLO I

25 Se fabricaron microcápsulas conteniendo  
48'0 partes de Sutan (R) s-etyldiisobutiltiocarbamato)  
y 3'9 partes de poliurea, en 41'75 partes de agua,

1'0 partes de Gantrez AN119, 0'2 partes de Tergitol 15-S-7 (un emulsionante alcohol ethoxilato lineal ) y 0'1 partes de despumador. Luego se añadió a la mi crocápsula tripolyfosfato sódico (2'0 partes ), Atta gel 40 ( 0'5 partes ) y Dowcide G ( 0'05 partes ) -  
5 (pentaclorophenato sódico) y se dispersó todo bien con un dispersor mecánico. El pH de la dispersión se ajustó a un 9'5 con hidróxido sódico 50 %. A continuación se añadió a la dispersión  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  ( 0'5 partes), dispersándose bien con el dispersor mecánico.  
10 co.

Se almacenó un recipiente de la formulación antes descrita, durante dos meses en condiciones ambientales. Al final del periodo de dos meses, el recipiente se invirtió dos veces. La formulación seguía  
15 siendo homogénea y se vertía fácilmente desde el recipiente. Nose observó aglutinación en depósitos ni apelotonamiento. La dispersión de la formulación se realizó con la mayor facilidad incluso en agua helada (0° C ).  
20

#### EJEMPLO II

Se fabricaron microcápsulas conteniendo 36'0 partes de Vernam® (S-propyldipropylthiocarbamato), 3'0 partes de N,N-dialydicloroacetamida (un herbicida antidoto) y 3'2 partes de poliurea, en 53'95 partes de agua, 1'0 partes de Gantrez An119, 0'2 partes de Tergitol 15-S-7 y 0'1 partes de despumante.  
25

Luego se añadió a la dispersión microcapsular, tri-  
polyfosfato sódico (0'8 partes), Attagel 40(R) (1'0  
partes) y Dowcide G (0'05 partes) dispersándose todo  
bien con un dispersor mecánico. A continuación se aña-  
dió a la dispersión  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0'7 partes) en solu-  
ción acuosa al 64 % dispersándose bien con el disper-  
sor mecánico. El pH de la dispersión se elevó hasta  
11'0 con hidróxido sódico 50 %.

Se almacenó un recipiente de la formulación  
antes descrita durante tres meses y medio en condicio-  
nes ambientales. Al final del periodo de tres meses y  
medio, el recipiente se invirtió dos veces. No se ob-  
servaron depósitos de aglutinación en el mismo y el  
contenido se pudo mezclar con facilidad. Las paredes  
del recipiente una vez vaciado este, estaban limpias.

### EJEMPLO III

Se fabricaron microcápsulas conteniendo  
48'0 partes de Sutan(R) (S-etylidiisobutylthiocarbamato)  
2'0 partes de N,N-dialyldicloroacetamida (un herbici-  
da antídoto) y 4'05 partes de poliurea, en 44'12 par-  
tes de agua, 1'0 partes de Gantrez AN119 y 0'2 partes  
de Tergitol 15-S-7. Luego se añadió a la dispersión  
microcapsular tripolyfosfato sódico (0'03 partes),  
Biopolímero Goma Xantham XB-23 ( 0'05 partes) y Dow-  
cide G (0'05 partes), dispersándose todo bien con un  
dispersor mecánico. A continuación se añadió a la dis-  
persión  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0'5 partes) en forma de solución

acuosa al 64 % y manteniendo el pH entre 4'5 y 5'0 con hidróxido sódico, dispersándose el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  resultante, con un dispersor mecánico.

5 Se almacenó un recipiente de la formulación antes descrita durante tres meses en condiciones ambientales. Al final del periodo de tres meses, el recipiente se invirtió dos veces y el contenido vertido fuera. No se apreció ningún depósito de aglutinación ni anillos residuales en las paredes del mismo. La formulación fué fácilmente dispersable en agua fría. Al pulverizarse a través de boquillas revestidas con mallas de paso del 50, no se produjeron obstrucciones de las boquillas permaneciendo las mallas de paso limpias.

#### EJEMPLO IV

15 Se fabricaron microcápsulas conteniendo 44'7 partes de Dyfonato<sup>(R)</sup> (O-etyl-S-fenil etylfosfano ditioato) y 7'9 partes de poliurea, en 42'55 partes de agua, 1'0 partes de Gantrez AN119, 0'2 partes de Tergitol 15-S-7 y 0'1 partes de despumante. Luego se añadió a la dispersión microcapsular tripolyfosfato sódico (2'0 partes), Attagel 40<sup>(R)</sup> (0'5 partes) y Dowcide G (0'05 partes), dispersándose todo bien con un dispersor mecánico. Al continuación se añadió a la dispersión  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1'0 partes) en forma de solución acuosa al 50 %, dispersándose bien con un dispersor

20

25

mecánico. El pH de la dispersión se elevó luego a 11'0 con hidróxido sódico 50 %.

5 Se almacenó un recipiente de la formulación antes descrita durante tres meses en condiciones ambientales. Al final del periodo de tres meses, el recipiente se invirtió dos veces. No se observaron depósitos de aglutinación en el fondo del recipiente. El contenido se pudo mezclar con toda facilidad.

10 El sistema de suspensión estable para formulaciones fluidas microencapsuladas, se ha descrito con referencias a unos ejemplos ilustrativos que emplean ingredientes encapsulados específicos. Se han expuesto también ciertas modificaciones y otras serán patentes para aquellos versados en la materia. Cualquiera de dichas modificaciones se entiende que quedan incluidas dentro del espíritu y alcance del invento, según se determina en las reivindicaciones anexas.

20 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere sustancialmente sus características fundamentales.

25 Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes

REIVINDICACIONES

5

1\*) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPENSION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", que comprender la adición de un agente secuestrante o inhibidor y un agente de suspensión y tampon seleccionados de un grupo en el que entra a formar parte, cloruro aluminico y cloruro férrico, y un segundo agente de suspensión, y ajustando la suspensión a un pH de entre 9'0 y 12'0, para formar hidróxido aluminico y hidróxido férrico, in situ.

10

15

2\*) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPENSION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindicación 1\*, en el que dicho agente secuestrante es elegido de entre un grupo en el que entran a formar parte, ácidos polycarboxílicos, ácidos aminopolycarboxílicos, ácidos  $\Delta$  - hidroxxy, ortofosfatos, fosfatos condensados, - 5-sulfo-8-hidroxiquinolina y 3,5-disulfopirocatecol, y que el segundo agente de suspensión es elegido entre un grupo en el que entran a formar parte minerales coloidales y agentes de suspensión de tipo polimérico.

20

25

3\*) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPENSION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindicación 1\*, en el que dicho segundo agente de suspensión es elegido de entre un grupo en el que entra a formar parte, el sílice, la alúmina, las arcillas de Montmorillonite, la arcilla de attapulgita, la goma guar, la goma Xan-

than, la goma arábica, los alginatos, los carrageenes, la carboximetyl celulosa y la hidroxietyl celulosa.

5 4ª) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPEN-  
SION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindica-  
ción 1ª, en el que se utiliza hidróxido sódico para -  
ajustar el pH del sistema.

10 5ª) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPEN-  
SION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindica-  
ción 1ª, en el que dicho agente secuestrante se elige  
de entre un grupo en el que entra a formar parte, el  
tripolyfosfato sódico y los poly hidrolizados (metyl  
vinyl éter / anhídrido maléico), y dicho segundo agen-  
te de suspensión se elige entre un grupo en el que -  
se incluye la goma xanthan y la attapulgita coloidal:  
15 un silicato aluminico magnesico hidratado.

20 6ª) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPEN-  
SION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindica-  
ción 1ª, en el cual dichas microcápsulas contengan un  
herbicida.

7ª) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPEN-  
SION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindica-  
ción 1ª, en el que dichas microcápsulas contengan un  
insecticida.

25 8ª) "METODO DE PREPARACION DE UNA SUSPEN-  
SION ESTABLE DE MICROCAPSULAS", según la reivindica-  
ción 1ª, en el que dichas microcápsulas contengan un  
herbicida y antídoto.

