

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	476.060	
	12 FECHA DE PRESENTACION	
	15 Diciembre 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria conjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 57 017.8	21 Diciembre 1977	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B013	

64 TITULO DE LA INVENCION

**"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PARTICULAS DE POLIURETANO-POLIUREA RESISTENTES A LA PRESION PARA EL ENCAPSULADO DE SUSTANCIAS ACTIVAS"**

71 SOLICITANTE (S)

**HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana**

72 INVENTOR (ES)

1) Dr. Rudolf Heinrich 1) a 3) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-1957).  
 2) Dr. Heinz Franck  
 3) Dr. Konrad Albrecht

73 TITULAR (ES)

**La misma solicitante**

74 REPRESENTANTE

**Dr. PARLO ARIDO OBERSON**

**BAD ORIGINAL**

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PARTICULAS DE POLIURETANO-  
POLIUREA RESISTENTES A LA PRESION, PARA EL ENCAPSULADO DE SUS  
TANCIAS ACTIVAS".

Memoria descriptiva

El objeto del invento es un procedimiento para la  
obtención de nuevas partículas de poliuretano-poliurea resis-  
tentes a la presión, con masa interior estructurada y propie-  
dades ventajosas de ello resultantes en cuanto a técnica de  
5 aplicación para el micro-encapsulado de sustancias activas,  
sobre todo para la protección de las plantas.

La técnica del micro-encapsulado ha adquirido en  
los últimos años importancia creciente, ya que este método  
hace posible encerrar materias de estados de agregación dis-  
tintos en una cápsula no reactiva. Numerosos procedimientos  
10 mecánicos y químicos para la elaboración de cápsulas han si-  
do ya descritos y aplicados (compárese a este respecto: I.E.  
Vandegaer, "Microencapsulation", Plenum-Press, Nueva York -  
Londres; 1974). En cuanto a la utilización de las micro-cáp-  
15 sulas como portadores para una multitud de diversas sustan-  
cias, tales como, por ejemplo, tintas, colorantes, sustancias  
clorosas o aromáticas, preparados farmacéuticos, reactivos  
químicos, etc., se ha ensayado ya también varias veces emplear  
agentes fitosanitarios en microcápsulas.

20 De especial importancia es, por ejemplo, el encapsulado de productos fitosanitarios tóxicos, desde el punto de vista de la seguridad de manejo. Otra ventaja del encapsulado de sustancias activas radica en la posibilidad de combinar entre sí sustancias no miscibles e incompatibles entre sí.

25 Igualmente ventajoso puede ser el encapsulado de sustancias activas para disminuir las molestias para el olfato de sustancias activas de olor intenso. Otra ventaja importante del encapsulado consiste en que con ello se puede conseguir una liberación de la sustancia activa gobernada en el tiempo y

30 cuantitativamente (efecto de acción retardada). Gracias a este efecto de "slow-release" se puede aprovechar mejor la sustancia activa, limitar el número de las aplicaciones necesarias y, con ello, reducir la cantidad total de sustancia activa a aplicar. Ahora bien, una disminución de las aplicaciones

35 necesarias significa, debido al mejor aprovechamiento de las sustancias, además de una disminución del gasto de trabajo, una carga menor del medio ambiente por residuos de productos fitosanitarios. Unido a la liberación gobernada de la sustancia activa, resulta también una protección mejor de las

40 plantas de cultivo ante daños fitotóxicos.

Si el aprovechamiento de esta técnica del micro-encapsulado no ha alcanzado en el sector de la protección de las plantas todavía la importancia práctica que le corresponde, se debe sobre todo al hecho de que en la mayoría de

45 los casos no es suficiente la estabilidad mecánica de las partículas, o a que como consecuencia de partes monómeras residuales fitótoxicas, que no han sido transformadas totalmente en la elaboración de las cápsulas, resultan las dificultades correspondientes.

50 Es conocido ya obtener poliureas o poliuretanos a partir de di- o poliisocianatos o sus prepolímeros, con di- o poliaminas como componentes prolongadores de cadena, y aprovechar esta reacción para la elaboración de micro-cápsulas.

55 Así, por ejemplo, se describe en la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.519.853 la elaboración de cápsulas oleosas a partir de una fase hidrofoba de bajo peso molecular con contenido de grupos isocianatos, y de una fase hidrófila con contenido de agua, díoles o aminas. Ahora bien, debido a su pequeño grueso de pared, no son las cápsulas producidas suficientemente estables mecánicamente para su aplicación práctica en calidad de sustratos para productos fitosanitarios. Era por lo tanto necesario un refuerzo adicional de las paredes de las cápsulas, que ha sido descrito, entre otros, en la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.817.316. Este proceso discurrante  
60 en varias etapas es oneroso y proporciona paredes de cápsulas después de cuyo deterioro se libera la sustancia activa encerrada asimismo de manera inmediata y total.

65

La solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 2.043.556 describe un procedimiento para la elaboración

70 ción de micro-cápsulas, en el que los materiales filodógenos  
contenidos en gotitas de aceite se desplazan a la superficie  
de estas gotitas de aceite, originando allí la estructuración  
del material de la pared. También estas cápsulas, de manera  
similar a las obtenidas conforme a la solicitud de patente  
75 alemana publicada nº 2.109.335, son mecánicamente poco estables  
y relativamente sensibles a la presión.

La solicitud de patente alemana publicada nº  
2.242.910, así como la nº 2.251.381, describen asimismo micro-  
cápsulas que se obtienen a partir de prepolímeros de isocia-  
80 natos. Los dos procedimientos emplean como agente prolongador  
de cadena poliaminas utilizables tan solo condicionada-  
mente para el sector de la protección de plantas, debido a  
la fitotoxidad.

De acuerdo con la solicitud de patente alemana pu-  
85 blicada nº 2.311.712 se hace reaccionar el producto de la  
reacción de un di-c poliol con fosgeno o un di-c poliisocia-  
nato, con poliaminas, poliésteres, poliéteres, poliésterales  
o polioles. Con ello se producen asimismo cápsulas con pe-  
redes delgadas, que son relativamente sensibles a la presión  
90 y, al dañarse, liberan su contenido de sustancia activa de  
manera rápida y completa.

Algo similar ocurre con el procedimiento descrito  
en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.312.059,  
que tiene por objeto la elaboración de cápsulas de poliuretano

95 con paredes en extremo delgadas.

En la solicitud de patente alemana publicada nº 2.404.538 se describe un procedimiento continuo para la obtención de polvo de poliuretano/poliurea mediante poliadicción de interfases. Estas partículas, que pueden contener encerradas también otras sustancias, se obtienen pulverizando un polisisocianato o un prepolímero en una fase consistente en di o poliamina gaseosa. La poliadicción de interfases para la obtención del poliuretano/poliurea tiene lugar aquí en la fase volátil del isocianato o del prepolímero de isocianato pulverizado. Se conoce también otro procedimiento (solicitud de patente alemana publicada nº 2.557.407), por el que se pueden producir perlas huecas de poliuretano/poliurea a partir de un polisisocianato o de un prepolímero de isocianato mediante poliadicción con una di o poliamina en la fase gaseosa, perlas cuya cáscara consiste, en una variante especial del procedimiento, en poliurea por fuera, y poliuretano por dentro.

Todas las micro-cápsulas elaborables por los procedimientos ya conocidos, mencionados anteriormente, adolecen para la aplicación práctica en el sector de protección de las plantas de los inconvenientes de insuficiente estabilidad mecánica y/o de un contenido molesto de partes monómeras residuales, en especial aminas, de efecto fitotóxico.

Estos inconvenientes habían de ser orillados por

125 las micro-cápsulas elaboradas de acuerdo con el invento.

La finalidad del invento fué por consiguiente la elaboración de cuerpos de partículas no fitotóxicas, resistentes a la presión, destinados al encapsulado de sustancias activas, en especial para la protección de plantas, y que al ser aplicados en el campo con ayuda de aparatos esparcidores, permanezcan lo más incólumes posible, o que respectivamente, en caso de un eventual deterioro mecánico, no pierden sus propiedades de aplicación específicas, en especial su capacidad de cesión lenta y controlada de la sustancia activa. Al mismo tiempo deben los productos fitosanitarios empleados ser encerrados de tal modo en la partícula portadora, que las dispersiones de las partículas producidas en su elaboración, o bien el polvo obtenido por su secado, puedan ser empleados en la protección de las plantas sin necesidad de procedimientos adicionales de limpieza.

140 Respects a los problemas señalados, fueron por consiguiente de especial importancia para el invento los aspectos siguientes:

145 Como muchas di- o poliaminas presentan efectos fitotóxicos más o menos fuertes, hubo de prescindirse de las diaminas utilizadas usualmente en la mayoría de los casos para la formación de las paredes de micro-cápsulas. En su lugar se procedió a la transformación del componente isocianato con agua.

Para evitar pérdidas de sustancia activa que even-

150

tualmente haya de ser encerrada, como consecuencia de su posible reacción con los componentes isocianatos precisos para la formación de la partícula portadora, se emplearon prepolímeros de isocianatos de reacción relativamente lenta. Como tales son apropiadas, por ejemplo, productos de

155

la reacción de di- o poliisocianatos con compuestos que contengan varios grupos  $\text{OH}$ , tales como, por ejemplo, di- o polioles, empleándose los di- o poliisocianatos en exceso, de modo que los productos de la reacción obtenidos contengan todavía una cantidad suficiente de grupos isocianatos libres, que pueden reaccionar como poliisocianatos

160

(véase H. Vieweg, H. Nüchtgen, "Kunststoff Handbuch", tomo VII, páginas 54 y siguientes, editorial Carl Hanser, Munich 1966).

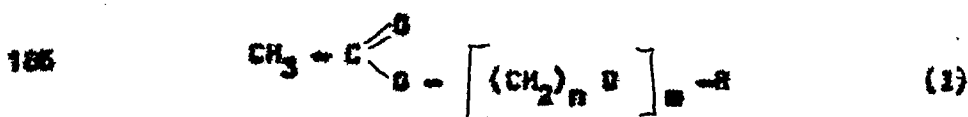
165

Es, por lo tanto, objeto de la invención, el procedimiento para la obtención de nuevas partículas de poliuretano-poliurea, resistentes a la presión, para el encapsulado de sustancias activas, con una fase interior estructurada a base de una fase líquida, no miscible con agua, que contiene disolventes orgánicos, prepolímeros de isocianato y, eventualmente, sustancias activas o mezclas

170

de sustancias activas, mediante dispersión en una fase acuosa bajo reacción de los grupos isocianatos a temperaturas de entre 20 y 95°C, procedimiento que está caracterizado:

175 a) porque la fase orgánica líquida que ha de ser disuelta,  
contiene como prepolímeros de isocianato productos de la  
reacción de di-*o* poliisocianatos alifáticos, aromáticos,  
cicloalifáticos o aralifáticos, utilizados estequiométricamente  
en exceso, con di-*o* polioles, secundiéndose el peso  
180 molecular medio de estos productos de la reacción a aproxima-  
damente 300 hasta 10.000, así como un alcohol y/o alca-  
xilalcoholacetato de la fórmula (I)



en la que

$m = 0, 1$  ó  $2$ , con preferencia  $0$  ó  $1$ ,

$n = 1$  hasta  $4$ , con preferencia  $2$ , y

190  $\text{R} =$  alcoholio ( $\text{C}_1 - \text{C}_5$ ), y

b) porque la fase acuosa contiene un coloidal protector, así  
como eventualmente un agente tensioactivo.

De acuerdo con el invento se eligen y se coordinan  
los componentes para la obtención de la mezcla de prepolímero  
de isocianato de tal modo, que quede garantizada una elasticidad  
195 óptima de los cuerpos de partículas, al mismo tiempo que  
una capacidad de reacción todavía suficiente de la mezcla de  
prepolímero de isocianato con agua. Como componentes isocianatos  
deben considerarse a este respecto los di-*o* poliisocianatos

200 alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos o aralifáticos en sí  
conocidos, en especial, por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluidiisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato y homólogos superiores, polimetileno-  
nilisocianato técnicamente puro (<sup>(R)</sup>PAPI), 1,4-tetrametileno-  
diisocianato y 1,6-hexametilendiisocianato. Como di- o polioles  
205 pueden considerarse los di- o polioles alifáticos en sí conoci-  
dos, sus productos de reacción con óxidos alcohólicos, tales  
como óxido de etileno u óxido de propileno, alcoholes poliva-  
lentes, así como poliglicoles de alcoholeno, en especial, por  
ejemplo, glicol de etileno, glicoles de butileno, hexandi-  
210 1,6, trimetilolpropano, glicerina, hexantriol, poliglicoles de  
etileno y de propileno.

Resultados especialmente buenos se obtienen, por ejem-  
plo, con una mezcla de prepolímeros de isocianato, que se obtie-  
ne mediante la reacción de 2 a 3 moles de hexantriol-(1,2,6)  
215 y/o (1,1,1)-trimetilolpropano, 1 mol de butandi-ol-(1,3) y 1  
mol de poliglicol de propileno 1000, con 8 moles de toluen-  
diisocianato, existiendo una clara carencia estequiométrica de  
polioles empleados. Como disolvente para el prepolímero de isocianato es apropiada especialmente una mezcla de etilenglicol  
220 acetato y xilol en una relación de pesos de 5 : 1 hasta 1 : 5.

La fase orgánica líquida que no es miscible con agua y  
que ha de emplearse de acuerdo con el procedimiento del presente  
invento, contiene la mezcla de prepolímeros de isocianato por lo  
general en cantidades de 10 a 40% en peso, con preferencia de 12 a

225 30 % en peso. Esta cantidad no está limitada, sobre todo hacia  
arriba, por los valores indicados, de modo que la cantidad de  
prepolímeros de isocianato puede ascender hasta 70 % en peso.  
Ahora bien, siendo las cantidades de prepolímeros de isocia-  
nato demasiado pequeñas, ya no se alcanza desde luego total-  
230 mente la estabilidad mecánica deseada de las partículas pro-  
ducidas. Además de la mezcla de prepolímeros de isocianato y  
de la sustancia activa que eventualmente haya de ser encapsu-  
lada, la fase orgánica líquida no miscible con agua contiene  
2 a 85, en especial 4 a 50 % en peso de un alcohol y/o alcoxial  
235 cohilacetato de la fórmula (I).

Si se emplean alcoholacetatos, su parte en peso es  
con preferencia  $>10$  % en peso.

Compuestos de la fórmula (I) son, por ejemplo:

240 Etilacetato, n ó i-propilacetato, n ó i-butilaceta-  
to, 2-etoxietilacetato, 3-metoxi-n-butilacetato o n-butildig-  
licolacetato, siendo preferidos el etilacetato y/o el 2-etg-  
xililacetato.

245 El resto hasta 100 % en peso de la fase orgánica líquida  
no miscible con agua, que se va a dispersar consiste en otros  
disolventes químicamente inertes frente a isocianatos, agua y la  
sustancia activa que eventualmente haya de ser encapsulada. Como  
tales disolventes pueden citarse, por ejemplo, hidrocarburos  
aromáticos o alifáticos, así como también ésteres, éteres y  
cetonas, en especial, por ejemplo, tolueno, xiloles, metilnaf

250 talinas, dimetilnaftalinas, aceites de parafina, ciclohexano, 4-nitil-ciclohexano, éster benzoico del ácido benzoico, éster difenílico, isoforona.

255 La sustancia activa que eventualmente haya de ser encapsulada puede, por ejemplo, dispersarse en la fase orgánica a una temperatura de por encima de su punto de fusión, en el caso de no ser en sí soluble en los componentes disolventes de la fase orgánica, pudiendo agregarse a ella en la disolución correspondiente.

260 La sustancia activa, que preferentemente es una sustancia activa pesticida, pero que puede ser igualmente, por ejemplo, un fármaco o desinfectante, una sustancia alargada o aromática u otro producto químico que no reaccione con isocianato ni con agua, puede estar contenida en la fase orgánica líquida que se va a dispersar, en proporciones cuantitativas de 0,1 a 80 % en peso, con preferencia de 1 a 60, y en especial de 5 a 40 % en peso.

270 La fase acuosa contiene 0,5 a 10 % en peso de un coloidal protector, que con preferencia puede consistir, por ejemplo, en derivados de la celulosa que sean hidrosolubles o dispersables en agua, tales como, por ejemplo, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o carboximetilhidroxietilcelulosa, polialcohol vinílico y/o goma arábiga. Ahora bien, se pueden agregar también sustancias tensioactivas no iónicas, aniónicas o catiónicas, en cantidades de 0,1 a 5 % en peso. La cantidad

275            agregada de las materias aquí citadas, depende del tipo y de la  
                 composición de la fase orgánica que ha de ser dispersa, del peso  
                 molar de la sustancia activa que se vaya a encapsular, del tam-  
                 ño de partícula pretendido, de la temperatura y tiempo de la  
                 reacción, del tiempo y velocidad de agitado, y puede ser de-  
280            terminada fácilmente para cada caso individual mediante ensa-  
                 yos previos.

                 En la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo  
                 con el invento, por ejemplo, para el encapsulado de una  
                 sustancia activa, se mezcla previamente la solución de la mez-  
285            cla de prepolímeros de isocianato, con la sustancia activa que  
                 eventualmente se pretende encapsular y con los disolventes adi-  
                 cionales precisos, y esta mezcla se incorpora a la fase acuosa,  
                 teniendo lugar esta incorporación ventajosamente en una zona de  
                 alta turbulencia. Para la formación de esta zona de alta tur-  
290            bulencia se sirve uno de los dispositivos técnicos generalmen-  
                 te usuales. Figuran entre ellos, por ejemplo, calderas con  
                 agitador intensivo, así como también reactores de forma tubu-  
                 lar con los dispositivos agitadores apropiados para ello. La  
                 adición puede efectuarse de manera discontinua o, empleando  
295            grupos correspondientes, también de manera continua. Pueden  
                 ser ventajosos también dispositivos de homogeneización monta-  
                 dos detrás. El tiempo de agitado asciende a unos 2 a 30 minu-  
                 tos, dependiendo de la clase de dispositivo agitador y de la  
                 reactividad de la mezcla de prepolímeros. Mediante esta forma

300 de procedimiento se produce la dispersión de la fase orgánica en la fase acuosa, en la que las gotitas producidas se encuentran en el tamaño seleccionable deseado, según la intensidad de agitado. Esta gama de tamaños oscila por lo general entre diámetros de las gotitas de 1 a 100  $\mu$ m, con preferencias  
305 de 5 a 20  $\mu$ m. Ahora bien, para fines especiales es posible también producir partículas con un diámetro mayor, de 1 a 10 mm. En tal caso basta con elegir correspondientemente los dispositivos técnicos.

La fase orgánica líquida que ha de dispersarse puede ascender, por ejemplo, a 20 a 70 % del volumen total de la reacción, siendo preferida una proporción de 30 a 55 % en volumen.

La temperatura del sistema de encapsulado puede mantenerse constante durante todo el proceso, pero también  
315 puede variarse al cabo de determinados lapsos de tiempo, debiendo estar comprendida en la gama de 0° a 95°C, con preferencia de 20° a 60°C. Una ligera elevación de la temperatura hacia el final del curso de la reacción, puede ser ventajosa.

Si resulta ser deseable y conveniente ajustar en  
320 la elaboración un valor pH determinado, puede realizarse esto durante o después de la dispersión de la fase orgánica. Esta medida puede ser ventajosa en los casos en que se trata de tener una formación de espuma y el aumento de volumen a ella inherente, con las perturbaciones consiguientes. Ahora bien,

325 además de por medio del valor pH, se puede impedir también la formación de espuma mediante la adición de agentes antiespumantes, tal como, por ejemplo, el triisobutilfosfato, lo que puede ser ventajoso en el caso de sustancias activas de reacción ácida o que reaccionan con bases.

330 Ante la natural sorpresa se producen por el procedimiento de obtención de acuerdo con el invento partículas de poliuretano-poliuresa materialmente homogéneas, que por lo general poseen una forma esférica y una superficie exterior lisa, estando llenas en el interior de una masa estructurada  
335 formada por reacciones de reticulación. Por esta masa interior se mejora la elasticidad de las partículas hasta tal punto, que las partículas conforme al invento poseen una alta resistencia a la presión, no alcanzada hasta ahora, así como propiedades ventajosas en cuanto a técnica de aplicación y específicas de empleo.  
340

Las estructuras internas de los cuerpos de partículas obtenidos de acuerdo con el invento pueden variarse en una amplia gama de dimensiones, según las condiciones de elaboración (clase del alcohol o alcohalcoholesetato empleado).  
345 Pueden existir -tal como muestran fotografías con microscopios electrónicos o respectivamente observaciones microscópicas- conformados en una gama de tamaños próxima a la de dispersiones moleculares, en forma de micelas gelatinosas, o bien en una gama de tamaños microscópicos, en forma esponjosa

350 hasta de células de espuma, y pueden también colarse con  
estructuras porosas hasta macroscópicamente visibles. Prefe-  
ribles como portadoras sobre todo para productos fitosanita-  
rios con las partículas estructuradas a manera de esponja o  
de células de espuma en la gama microscópica de tamaño, tal  
355 como se producen, por ejemplo, al obtenerse empleando 2-etg  
xililacetato y/o etilacetato (compárense los ejemplos 1 a 8).

Su estabilidad mecánica (en especial la resistan-  
cia a la presión) fue medida en partículas obtenidas conforme  
al ejemplo 1 si bien por motivos prácticos fueron utilizadas  
360 partículas con diámetros de 500 a 1250  $\mu$ m. En estas mediciones  
se registró el curso de la fuerza al aumentar la carga de los  
cuerpos de partículas mediante un macho. El diámetro máximo  
de superficie de contacto macho/partícula ascendió a una ve-  
locidad de carga de 1 mm/minuto en cada caso a la mitad del  
365 diámetro de la partícula en estado no cargado.

Las fuerzas deteriorantes que eventualmente pudieran  
originar la rotura de las partículas conforme al invento,  
fueron en todos los ensayos de deformación por presión de por  
encima del límite del intervalo de mediciones de 40 N  $\pm$ ), a  
370 manera de comparación se midieron en las cápsulas obtenidas  
según la solicitud de patente alemana publicada nº 1,518,653,  
ejemplo 1, fuerzas deteriorantes medias originadoras de la  
rotura de la cápsula de ton solo 0,1 N  $\pm$ ).

Para la utilización de los cuerpos de partículas

375 de acuerdo con el invento en calidad de portadores de sustan-  
cias activas en el campo de la proteccion de las plantas, es  
de importancia asimismo que ninguna parte de las particulas  
tenga accion fitotoxica indeseada. Las particulas portadoras  
de la sustancia activa pesticide pueden formularse bien tambien  
380 despues de secas, lo que puede realizarse por metodos conoci-  
dos, ventajosamente, por ejemplo, mediante secado por pulveri-  
zacion, o bien tambien empleando agentes deshidratantes. Su  
aplicacion en el campo puede realizarse sin dificultades. La  
masa interior estructurada de los cuerpos de particulas pro-  
porciona, entre otras cosas, el retardo deseado de la cesion  
385 de la sustancia activa, y con ello un efecto mejorado de de-  
posito de las sustancias activas encapsuladas.

El invento sera explicado a base de los ejemplos  
siguientes.

390 +) N = Newton (1 Newton = 0,102 Kilopondios)

Ejemplo 1:

395 Para la obtencion de la fase acuosa 2 g de (R) Dowiol  
4-88 +), asi como 2 g de (R) Dowiol 18-88 ++), se disuelven en  
100 g de agua. Para la obtencion de la fase organica se mez-  
clan 50 g de dioctilftalato, en calidad de producto quimico a  
incorporar, con 10 g de 2-etoxietilacetato, agregandose 30 g  
de la solucion al 50% de un prepolimero obtenido mediante la  
reaccion de 8 moles de toluilendisocianato (relacion de isome

ros 2,4 : 2,6 = 80 : 20) con hexantriol-1,2,6, butendiol-1,3,  
400 así como poliglicol propilénico 1000 en cantidades molares de  
3:1 : 1. Como disolvente para la mezcla del prepolímero sirve  
una mezcla de 2-etoxietilacetato y xilol en la relación de  
pesos de 2 : 3.

A la fase acuosa, que se encuentra en un matraz de  
405 500 ml, se le agrega lentamente a 30°C la fase orgánica, agi-  
tando vigorosamente con un aparato agitador intensivo (R) Ultra-  
Turrax. Se forma con ello una distribución fina de gotitas de  
aceite en la fase acuosa. El tamaño resultante de las gotitas  
depende esencialmente de las fuerzas del cizallamiento del  
410 agitador, y oscila aproximadamente entre 1  $\mu$ m y 20  $\mu$ m. Una vez  
alcanzado el tamaño de partícula deseado, ya no hace falta más  
que un movimiento débil del material de la reacción. Al cabo de  
30 minutos se eleva la temperatura a 50°C, temperatura que se  
mantiene durante 3 a 4 horas. Mientras la formación de la peli-  
415 cula exterior de las partículas da comienzo inmediatamente, no  
se forman las estructuras internas hasta la postreacción. Es  
conveniente seguir agitando la dispersión producida todavía  
durante unas cuantas horas a temperatura ambiente. Mediante  
el siguiente secado por pulverización de la dispersión, se  
420 aislan seguidamente las partículas producidas.

Se obtienen 85 g de un polvo fluido como la arena,  
con un peso o densidad aparente de 28,7 g y 33,9 respectivamen-  
te por 100 ml, polvo que contiene encerrados 57 % en peso de

425 dioctilftalato. El contenido de humedad asciende a aproximada-  
mente 0,3 a 0,8 % en peso. Los diámetros de las partículas osci-  
lan entre 1 y 20  $\mu$ m.

430 +) (R) Resin 4-88 = polialcohol vinílico como producto de sa-  
ponificación de poliacetato vinílico (grado de saponifi-  
cación:  $87,7 \pm 1,0$  %); viscosidad (con relación a una  
solución acuosa al 4 %):  $4 \pm 0,5$  cP.

+\*) (R) Resin 18-88 = polialcohol vinílico como producto de sa-  
ponificación de poliacetato vinílico (grado de saponifi-  
cación:  $87,7 \pm 1,0$  %); viscosidad (con relación a una  
solución acuosa al 4 %):  $18 \pm 1,5$  cP.

#### 435 Ejemplo 2

Se lleva a cabo como se ha indicado detalladamente  
en el ejemplo 1, si bien con la diferencia de que a la fase  
orgánica se le agrega una solución de 50 g de Heptenophos +)  
en 18 g de metilnaftalina (mezcla técnica de isómeros), en lu-  
gar de la solución de dioctilftalato.

440 Mediante secado por pulverización se obtienen 90 g  
de un polvo fluido como la arena, con un peso o densidad apa-  
rente de 36,5 y respectivamente 40,5 g por 100 ml, polvo que  
contiene encerrados 51 % en peso de Heptenophos.

445 +) Heptenophos = 7-cloro-biciclo [3,2,0] hepta-2,6-dien-6-yl-di-  
metilfosfata.

#### Ejemplo 3

De manera análoga al ejemplo 1, se forma la fase

450 acuosa a partir de 2 g de (R) Dowiol 4-88, así como de 2 g de (R) Dowiol 18-88 en 80 g de agua. La fase orgánica consiste en 50 g de Heptenophos en 15 g de etilacetato, así como 40 g de una solución al 50 % de un prepolimero de isocianato de acuerdo con el ejemplo 1.

455 Como disolvente para el prepolimero de isocianato sirve etilacetato. La adición de la fase orgánica a la fase acuosa se efectúa en las condiciones indicadas en el ejemplo 1, y comienza el reacondicionamiento de la mezcla de la reacción.

460 Se obtienen 153 g de un polvo fluido como la arena, con un peso o respectivamente una densidad aparente de 35,0 g y respectivamente 39,3 g por 100 ml, polvo que contiene encerradas 45 % en peso de Heptenophos.

#### Ejemplo 4

465 De manera análoga al ejemplo 1, se forma la fase acuosa a partir de 2 g de (R) Dowiol 4-88, así como de 2 g de (R) Dowiol 18-88 en 80 g de agua. La fase orgánica consiste en 40 g de Heptenophos en 25 g de etilacetato, así como 40 g de una solución al 50 % de un prepolimero de isocianato, que se obtuvo mediante la reacción de 8 moles de toluilendiisocianato (relación de isómeros 2,4 + 2,6 = 80 : 20) con 5 moles de hexatriol-1,2,6. Como disolvente para el prepolimero de isocianato sirve etilacetato. La adición de la fase orgánica a la fase acuosa se efectúa en las condiciones indicadas en el ejemplo 1. Se obtienen 189 g de una dispersión acuosa de

470

475 micro-cápsulas, dispersa finamente, cuya proporción de Heptá  
nophes encapsulado asciende a 21 % en peso.

Ejemplo E

De manera análoga al ejemplo 1, se forma la fase  
acuosa a partir de 2,5 g de <sup>(R)</sup> Rosiol 18-86, 05 g de políster  
glicólico de aceite de ricino, sustancia tensioactiva no ióni  
ca, con 40 unidades de AEU, y 100 g de agua.

480 La fase orgánica consiste en 30 g de Endosulfan <sup>\*)</sup>  
en 30 g de metilnaftaleno (mezcla técnica de Iederson), así  
como 45 g de una solución al 50 % del prepólimero obtenido eg  
diante la reacción de 8 moles de talulendiosuccinato (relación  
485 de Iederson 2,4 : 2,5 = 80 : 20) con (1,1,1)-trimetilpropa  
no, butandiol-1,3, así como políglicol propilénico 1000 en  
cantidades molares de 3 : 1 : 1. Como disolvente sirve una  
mezcla de 2-etoxietilacetato y xilol en una relación de pesos  
de 2 : 1.

490 La adición de la fase orgánica a la fase acuosa se  
efectúa en las condiciones indicadas en el ejemplo 1.

Se obtienen 200 g de una dispersión acuosa de micro  
cápsulas, finamente dispersa, cuya proporción de Endosulfan  
encapsulado asciende a 14 % en peso

495 <sup>\*)</sup> Endosulfan = ácido de 8,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,9a-tg  
trehidro-5,9-éstero-2,4,8-benzo-dioxatiazina-3.

Ejemplo F

De manera análoga al ejemplo 1, se forma la fase

500 acuosa a partir de 2 g de <sup>(R)</sup>Noviol 4-88 y 2 g de <sup>(R)</sup>Noviol  
18-88 en 80 g de agua. La fase orgánica consiste en 64 g de  
Dinosebacetat \*) en 10 g de 2-etoxietilacetato, así como 40 g  
de una solución al 50 % del prepólimero, como en el ejemplo 1.  
505 Como disolvente para el prepólimero de isocianato sirve una  
mezcla de 2-etoxietilacetato y xilol en una relación de pesos  
de 2 : 3. La adición de la fase orgánica a la fase acuosa se  
efectúa en las condiciones indicadas en el ejemplo 1, y así-  
mismo el reacondicionamiento de la mezcla de la reacción.

Se obtienen 105 g de un polvo fluido como la arena,  
con un peso aparente y respectivamente una densidad aparente  
510 de 41,6 g y respectivamente 51,4 g por 100 ml, que contiene  
encerrados 56 % en peso de Dinosebacetat.

\*) Dinosebacetat = 2-sec.-butil-4,6-dinitrofenil-acetato.

#### Ejemplo 7

515 De manera análoga al ejemplo 1, se forma la fase  
acuosa a partir de 4,5 g de <sup>(R)</sup>Noviol 4-88 y 4,5 g de <sup>(R)</sup>Noviol  
18-88 en 200 g de agua. La fase orgánica consiste en 125 g  
de Pyrazophos \*) y 2 g de epiclorhidrina en 50 g de xilol,  
así como 85 g de una solución al 50 % de la mezcla de prepóli-  
520 meros como en el ejemplo 1. Como disolvente para la mezcla de  
prepómeros sirve igualmente una mezcla de 2-etoxietilacetato  
y xilol en la relación de pesos 2 : 3. La adición de la fase  
orgánica a la fase acuosa se efectúa en las condiciones indi-  
cadas en el ejemplo 1. Al cabo de un tiempo de reacción de

825 4 a 5 horas a 50°C, así como de una postreacción de 10 a 12 horas a temperatura ambiente, se pasan las partículas por pulverización.

830 Se obtienen 230 g de un polvo fluido como la arena, con un peso aparente y una densidad aparente de 36 g y respectivamente 42,5 g por 100 ml, que contiene encerrados 47 % en peso de Pyrazophos.

\*<sup>1</sup>) Pyrazophos = 2-(0,0-diáltilionofosforil)-5-etil-6-carboxi-  
xi-pirazole-[1,5g]-pirimidina.

#### Ejemplo 8

835 De manera análoga al ejemplo 1, se forma la fase acuosa a partir de 3 g de goma arábiga, 1,5 g de (R) Nosiol 1B-85 y 100 g de agua. La fase orgánica consiste en 125 g de Triazophos \*<sup>1</sup>) y 2 g de epíclorhidrina en 30 g de 2-etoxietilacetato, así como 50 g de una solución al 50 % de la mezcla de prepolímeros como en el ejemplo 1, que se disolvió igualmente  
840 en 2-etoxietilacetato y xilol en la relación de pesos de 2:3. La adición de la fase orgánica a la fase acuosa se efectúa en las condiciones citadas en el ejemplo 1, en el mismo tiempo de reacción.

845 Se obtienen 311,5 g de una dispersión acuosa de micro-cápsulas, distribuida finamente, cuya proporción de Triazophos encapsulado asciende a 40 % en peso.

\*<sup>1</sup>) Triazophos = 0,0-diáltil-(1-fenil-1,2,4-triazol-3-il)-tióng  
fosfato.

REIVINDICACIONES

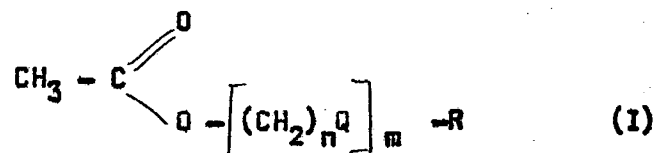
850

1). Procedimiento para la obtención de partículas de poliuretano-poliurea resistentes a la presión, para el encapsulado de sustancias activas, con masa interna estru- turada, a partir de una fase líquida no miscible con agua, que contiene disolventes orgánicos, prepolímeros de isocia- nato y, eventualmente, sustancia activa o mezclas de sustan- cias activas, mediante dispersión en una fase acuosa a temp- raturas de entre 00 y 95°C, caracterizado

855

a) Porque en la fase orgánica líquida que ha de ser dispersa, se emplean como prepolímeros de isocianato productos de la reacción de di- o poliisocianato alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, utilizados estequiométrica- mente en exceso, con di- o polioles, ascendiendo el peso mo- lecular medio de estos productos de la reacción a, aproxi- madamente 300 hasta 10.000, así como un alcohol-y/o alcoh- olalcoholacetato de la fórmula (I)

865



870

en la que

m = 0, 1 ó 2, con preferencia 0 ó 1,

n = 1 a 4, con preferencia 2, y

R = a alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), y

875 b) porque en la fase acuosa se emplea un coloide protector, así como eventualmente un agente tensioactivo.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto de la fórmula (I) se emplea 2-stoxistilacetato y/o stilacetato.

880 3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción de compuestos de la fórmula (I) en la fase orgánica asciende a 2 hasta 65 % en peso, con preferencia a 4 hasta 50 %, en peso.

885 4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción de prepolimeros de isocianato en la fase orgánica asciende a 10 hasta 40 % en peso, con preferencia a 12 hasta 30 % en peso.

890 5). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como prepolimero de isocianato se emplea el producto de la reacción de 2 a 3 moles de hexantriol-(1,2,6) y/o (1,1,1)-trimetilolpropano, 1 mol de butan diol-(1,3) y 1 mol de poliglicol propilénico 1000, con 8 moles de toluilendiisocianato.

895 6). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la proporción de sustancia activa en la fase orgánica asciende a 0,1 hasta 80 % en peso, con preferencia a 1 hasta 60 % en peso, y en especial a 5 hasta

40 % en peso.

900 7). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sustancia activa es una sustancia activa pesticida.

8). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la fase acuosa contiene, como coloidal protector, 0,5 a 10 % en peso de un derivado de la celulosa, polialcohol vinílico y/o goma arábiga.

905 9). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la fase acuosa contiene 0,1 a 5 % en peso de sustancias tensioactivas no iónicas, anfóteras o catiónicas.

910 10). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la dispersión de la fase orgánica tiene lugar en una zona de alta turbulencia.

915 11). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la proporción de la fase orgánica oscila entre 20 hasta 70 % en volumen, con preferencia a 30 hasta 55 % en volumen, con relación al volumen total de la reacción.

12). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la dispersión de la fase orgánica tiene lugar a una temperatura de 20 hasta 60°C.

920 13). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

ciones 1 a 12, caracterizado porque el diámetro de las gotitas de la fase orgánica dispersa oscila de 1 hasta 100  $\mu$ m, con preferencia a 5 hasta 20  $\mu$ m.

925 14). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque las partículas de poliuretano-poliurea formadas se afianzan mediante secado por pulverización.

930 15). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PARTICULAS DE POLIURETANO-POLIUREA RESISTENTES A LA PRESION, PARA EL ENCAPSULADO DE SUSTANCIAS ACTIVAS".

Esta memoria consta de 25 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Diciembre de 1.978

