

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	477361	20 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		1 Febrero 1979	

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

PATENTE DE INVENCION

A1

477.361

790701

B01J

13/02

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	P 28 05 106.1	7 Febrero 1979	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

64 TITULO DE LA INVENCION
 PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE MICROCAPSULAS DE POLIALCOHOL VINILICO CON MATERIAL DE RELLENO LIQUIDO Y NO HIDROSOLUBLE.

71 SOLICITANTE (ES)
 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -

73 INVENTOR (ES)
 1) Dr. Heinz Franck, 1) a 3) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57).
 2) Dr. Rudolf Heinrich.
 3) Dr. Konrad Albrecht.

75 TITULAR (ES)
 La misma solicitante.

74 REPRESENTANTE
 D. Pablo Agudo Obregón

CADUCADO

BAD ORIGINAL

*** PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE MICROCAPSULAS DE POLI-
ALCOHOL VINILICO CON MATERIAL DE RELLENO LIQUIDO Y NO HIDRO-
SOLUBLE*.**

Sumaria descriptiva.

Objeto del presente invento es un procedimiento para la elaboracion de microcapsulas que contienen material de relleno liquido y no hidrosoluble, con envolturas de las capsulas a base de polialcohol vinilico hidrosoluble.

La técnica del microencapsulamiento ha adquirido cada vez más importancia en los últimos años, puesto que este método hace posible encerrar en capsulas no reactivas materiales de distintos estados de agregación, diversos procedimientos mecánicos y químicos para la elaboracion de las capsulas han sido ya descritos y aplicados (compárese I.E. Vandeguer "Microencapsulation", Plenum Press, Nueva-York-Londres, 1974).

Con respecto a la utilización de microcapsulas como sustratos para una gran variedad de sustancias distintas, tales como, por ejemplo, tintas y colorantes, productos farmacéuticos, reactivos químicos, etcétera, se ha intentado ya también repetidas veces aplicar productos fitosanitarios en microcapsulas.

De especial importancia es el encapsulamiento, por ejemplo, para productos fitosanitarios y respectivamente org.

20 ductos antiparasitarios tóxicos, desde el punto de vista de la seguridad de manejo.

Otra ventaja especial del encapsulamiento de sustancias activas radica en la posibilidad de, gracias a ello, combinar entre sí sustancias activas no miscibles unas con
25 otras, o bien que se menoscaban reciprocamente. Así, por ejemplo, se pueden encapsular por separado sustancias activas diferentes que se modifiquen reciprocamente, o bien también como consecuencia de influencias externas, tales como, por ejemplo, hidrólisis u oxidación, y después mezclarse unas con
30 otras. Frecuentemente había que prescindirse hasta ahora de combinar sustancias activas incompatibles entre sí, o bien se tenían que producir estas combinaciones después de algunas ensayos por separado, mezclándose justamente en el momento antes de la aplicación, por ejemplo, en el caso de productos fitosanitarios, en el propio depósito del aparato pulverizador.
35 Por otra parte puede consistir una ventaja del encapsulamiento en que con él se puede conseguir también una liberación retardada de la sustancia activa con el fin de alcanzar un efecto a manera de depósito. Ahora bien, en muchos casos es deseable o respectivamente preciso que las sustancias activas o materias encapsuladas puedan en la aplicación ser liberadas de la manera más sencilla posible, preferentemente mediante agua, en forma rápida y completa. Por consiguiente se propuso al presente invento encontrar una solución apropiada para
40

45 este problema.

La conocido ya encapsular líquidos oleaginosos hidrófobos con un material envolvente a base de gelatino-goma arábiga/carboximetilcelulosa (véase la solicitud de patente alemana publicada nº. 2.027.019). Ahora bien, los ej.
50 crocópulos así producidos son estables en agua, y ceden tan solo lentamente su material de relleno.

Asimismo se describe en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.103.528 la elaboración de cápsulas pequeñas, cuya pared consiste en varias capas, por ejemplo,
55 por dentro en polialcohol vinílico, y por fuera en gelatina. Tampoco estos cuerpos pueden ser desintegrados suficientemente hasta después de un tratamiento de varias horas con agua.

Asimismo se describe en la patente estadounidense nº 3.016.328 la obtención de fórmulas pulverulentas de microcápsulas, que pueden contener un líquido oleaginoso, y que se obtienen mediante secado por pulverización de un líquido filandano en presencia del material de relleno, finamente dividido. Como polímeros formadores de pared se proponen, entre otros, poliacrilatos, resinas de poliésteres y de furano, poliuretanos, poliureas, poliamidas, polímeros de vinilacetato, así como derivados de la celulosa. A excepción de los productos obtenibles a partir de distintos derivados de la celulosa, son todos ellos difícilmente solubles
65

70 en agua fría, e incluso insolubles. Ahora bien, también las
microcápsulas obtenibles a partir de derivados de hidroximetil,
hidroxietil, carboximetil o metilcelulosa, tienen tiempos
muy largos de hinchamiento y de disolución al ser dis-
persas en agua. El hinchamiento de la partícula de celulosa
75 origina además en muchos casos obturaciones de las toberas
de los aparatos pulverizadores en las aplicaciones por pulve-
rización.

Existía por lo tanto el problema de, superando las
dificultades y los inconvenientes conocidos, y mediante un
80 enmascaramiento adecuado, preparar de tal modo sustancias
hidrófobas, insolubles en agua, tales como, por ejemplo,
productos fitosanitarios, en especial los que se modificasen
en presencia de otros agentes o bien como consecuencia de
influencias externas, que por ejemplo, las sustancias activas
85 de los productos fitosanitarios no puedan liberarse hasta
el momento de su aplicación en el campo, por medio de agua
y en un tiempo brevísimo, quedando en forma apropiada para
su uso. Condición previa para ello era por consiguiente la
envoltura de la sustancia activa con una sustancia empíame-
90 te indiferente, filmógena e hidrosoluble en forma suficien-
temente rápida. Se comprobó que a este respecto los deriva-
dos hidrosolubles de la celulosa y del almidón proporcionan
productos que en el agua se disuelven tan solo lentamente,
hinchándose al mismo tiempo, mientras que por el contrario

95 diversos tipos de polialcoholes vinílicos cumplir ante la
natural sorpresa los requisitos exigidos. Se trató por
consecuente de seleccionar entre los tipos conocidos de
polialcoholes vinílicos, aquellas que con relación a espe-
100 cialidad filológica e hidrosolubilidad presentaran cualidades
óptimas, mientras que, por otra parte, no originaran tras-
tornos en la emulsión de la sustancia activa con consecuen-
cia de formación de aglomerados entre las diversas parti-
culas de las cápsulas.

105 Objeto del invento por por la serie microcápsulas
contenedoras de material de relleno líquido y no hidroso-
luble, caracterizadas por el hecho de que las envolturas de
las cápsulas consisten en polialcohol vinílico hidrosoluble.

110 Es asimismo objeto del invento un procedimiento
para elaborar microcápsulas mediante envoltimiento de sus-
tancias líquidas insolubles en agua, mezclas de sustancias y
soluciones de sustancias, que está caracterizado por el hecho
de que la fase líquida, insoluble en agua, se dispersa en
una solución acuosa de polialcohol vinílico, y transforman-
115 do la dispersión o continuación, mediante desecación, en
un producto encapsulado pulverulento.

La dispersión tiene lugar a este respecto prefe-
rentemente a temperaturas de 10 a 60°C, en especial a 20
hasta 50°C.

La desecación tiene lugar preferentemente mediante

120 secado por pulverización de la dispersión, a temperaturas
de entrada del aire de en especial 120 a 150°C. Ahora bien,
se pueden aplicar también otros métodos adecuados de dese-
cación. Los productos de microcápsulas resultantes, sacos,
pulverulentos y fluidos como la arena, pueden de acuerdo
125 con el invento ser redispersados bien en agua, con lo que
el material de relleno encapsulado es liberado en forma dis-
persa, formando dispersiones o emulsiones muy estables, que
pueden poseer un aspecto óptico.

Como material de relleno para encapsular hay que
130 considerar en general todas las sustancias líquidas insolu-
bles en agua, mezclas de tales sustancias o soluciones de
las mismas. Como tales pueden citarse, a manera de ejemplo:
Sustancias activas pesticidas, o mezclas de tales sustancias
activas o sus soluciones en disolventes orgánicos inertes,
135 productos o preparados farmacéuticos, colorantes, tintes,
reactivos químicos, productos de aceites minerales, agentes
auxiliares para el tratamiento de metales, productos anticor-
rosivos. Como material de relleno son preferentes sustancias
activas pesticidas, mezclas de tales sustancias o sus solu-
140 ciones, tal como se emplean, por ejemplo, en la protección
de los cultivos, en la lucha antiparasitaria, o en el sector
de la técnica química.

La fase líquida insoluble en agua que se emplea
conforme al procedimiento de acuerdo con el invento, consig

145 te en las sustancias insolubles en agua que han de ser encapsuladas, tales como, por ejemplo, una sustancia activa o una mezcla de sustancias activas, o bien una solución de ellas, no miscible con agua, en un disolvente inerte, en concentraciones de 1 a 99, con preferencia de 2 a 80, y en especial
150 de 40 a 70 % en peso. Como disolventes hay que considerar aquellos no miscibles con agua, tales como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, alcoholes, éteres, ésteres o cetonas, en especial aquellos cuyos puntos de ebullición son convenientemente más altos
155 que el del agua, lo que es de importancia, por ejemplo, en el secado por pulverización de la dispersión, tales como, por ejemplo, xiloleno, nutilneftalinas, dinutilneftalinas, aceites de parafina, ciclohexanona, 4-nitrociclohexanona, ciclohexanol, 1-octanol, éster heptílico del ácido acético,
160 etilglicolacetato, butildiglicolacetato, isoforona o aceite de colza. En series de sustancias activas pueden servir también, por ejemplo, sustancias activas líquidas, eventualmente como disolvente para otras sustancias activas. La forma líquida, no miscible con agua, puede parte de ésta contener eventualmente también componentes sólidos en forma
165 dispersos finamente, tales como, por ejemplo, sustancias activas o colorantes o pigmentos.

De acuerdo con el invento consiste la fase acuosa en una solución de polialcohol vinílico, en especial con con

170 tonidos de 2 a 50 % en peso, preferentemente de 10 a 30 %
en peso de un polialcohol vinílico (PVA) obtenido mediante
saponificación parcial de poliacetato de vinilo, con un gra-
do de hidrólisis de 72 a 99 % en moles, y una viscosidad de
2 a 18 cP (medida en una solución acuosa al 4 % a 20°C, con
175 forma a la norma DIN 53,015). Preferentemente se emplean
polialcoholes vínicos saponificados parcialmente, con un
grado de hidrólisis de 83 a 99 % en moles y de baja viscosi-
dad, en especial de 3 a 5 cP. Ahora bien, se pueden emplear
también tipos más viscosos de PVA, si bien entonces las pa-
180 redes de las cápsulas elaboradas a partir de ellos se pueden
disolver en agua eventualmente más difícilmente o respecti-
vamente más lentamente que las paredes de cápsulas a base de
tipos menos viscosos de PVA. Sobre todo al emplearse tipos
más viscosos de PVA puede resultar ventajosa la adición de
185 componentes adicionales que pueden modificar las propiedades
de paredes de PVA, tales como, por ejemplo, poliglicoles
de etileno, glicerina o trimetilpropano, en cantidades de
2 a 50, con preferencia de 5 a 10 % en peso, con relación
al PVA.

190 La cantidad y la clase del tipo empleado de PVA,
así como eventualmente los agentes modificantes agregados,
determinan el grueso de pared, la tenacidad y la capacidad
redisolución de las paredes de las cápsulas obtenidas. Al
mismo tiempo hay que tener en cuenta que un sobrecabo de la

195 solubilidad de las especies de polialcohol vinílico puede estar motivada por factores adicionales, tales como, por ejemplo, tratamiento térmico o la acción de determinados ácidos, sales o aldehídos. Así, por ejemplo, se puede reducir notablemente la hidrosolubilidad del PVA por la acción de cloruro
200 amónico, dicromato séptico o amónico, compuestos de boro o aldehídos, tales como, por ejemplo, formaldehído o glicol.

Para la preparación de soluciones de polialcohol vinílico se procede, por ejemplo, a separar el polvo sólido, granuloso de polialcohol vinílico en agua, agitando al mismo
205 tiempo, y calentando hasta la solución completa, eventualmente hasta 80 o 95°C, ya que al subir la temperatura aumenta la velocidad del proceso de disolución.

La puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el invento tiene lugar, por ejemplo, mezclando por lo propio
210 previamente la fase líquida, insoluble en agua, con la solución acuosa de polialcohol vinílico, que eventualmente puede contener otros aditivos. La parte de la fase insoluble en agua puede ascender a este respecto a 20 - 80, con preferencia a 40 - 70 % en volumen de la mezcla total. Para preparar una dispersión, se lleva entonces esta mezcla a una zona de
215 alta turbulencia. Para la formación de una zona de alta turbulencia se puede hacer uso de los dispositivos técnicos generalmente empleados. Entre ellos figuran calderas con agitador intensivo, o bien también reactores tubulares con las unidades

220 agitadoras apropiadas y/o eventualmente unidades homogenizadoras adecuadas para ello. La adición puede tener lugar de manera discontinua o, empleando los grupos correspondientes, también de manera continua. La temperatura durante la dispersión puede mantenerse constante, pero puede también modificarse

225 al cabo de determinados lapsos de tiempo. Convenientemente debe estar comprendida en la gama de 10° a 80° C, con preferencia de 20° a 50°C. Por este procedimiento se puede producir una dispersión de la fase insoluble en agua, en la solución acuosa de polialcohol vinílico, en la que las gotitas producidas poseen un diámetro de 1 a 50, con preferencia de 5 a 10 μ m, según la intensidad del agitado o de la dispersión.

Al agitarse la dispersión, se puede producir una mala formación de espuma. Ahora bien, ésta puede ser contenida mediante la adición de un agente antiespumante apropiado,

235 tal como, por ejemplo, triisobutilfosfato.

Si resultase deseable y conveniente ajustar un valor pH determinado, puede realizarse ésto antes, durante o también después del proceso de dispersión. Ahora bien, en la mayoría de los casos se puede prescindir de esta medida adicional.

240 El aislamiento de las microcápsulas de acuerdo con el invento tiene lugar entonces de modo que en forma apropiada se extrae el agua de la dispersión, con lo que el material envolvente se deposita sobre la superficie de las partículas líquidas, no solubles en agua, de la sustancia que ha de ser

245 encerrada, formando una película uniforme de poliacetal viní
lica. Para ello es apropiada especialmente la atomización de
la dispersión en un chorro de aire caliente, conforme al pro-
cedimiento del secado por pulverización. Ahora bien, hay que
250 tener en cuenta a este respecto que la resolubilidad de la
película de PVA puede verse reducida notablemente por un tra-
tamiento térmico demasiado fuerte. Por ello se trabaja prefe-
rentemente con temperaturas de entrada de 120° a 150°C, y
temperaturas de salida de 40° a 60°C, y se cuida de que el
producto microcapsular seco y listo sea precipitado lo más
255 completamente posible en ciclones, y no sea cargado término-
mente durante un tiempo prolongado en las paredes del grupo
de secado. Para evitar la formación de aglomerados, puede ser
ventajoso agregar cantidades pequeñas de ácido silícico fino
mente disperso, durante el secado por pulverización. Median-
260 te el proceso de secado mencionado anteriormente se puede
extraer el agua del material envolvente de PVA hasta conseguir
un contenido de humedad residual de menos de 0,5 % en peso.
Resultó sorprendente y desde luego inesperado, el que en la
extracción de agua conforme al invento, mediante secado por
265 pulverización, se obtengan exclusivamente productos en forma
de cápsulas, sin que se produzcan coagulos coherentes del
PVA, que originarían pérdidas.

El producto pulverulento así obtenido consiste, según las condiciones de elaboración, en microcápsulas con

270 diámetros de partículas de aproximadamente 1 a 20 μ m, que con-
tienen material de relleno líquido e insoluble en agua. La
fluído como la arena, y la parte de material de relleno en las
microcápsulas asciende con preferencia a 10 hasta 90 % en pe-
so, en especial a 40 hasta 80 % en peso. Puede comprobarse
275 que las propiedades de los productos microcapsulares conforme
al invento permanezcan sustancialmente invariables al cabo de
3 meses de almacenaje a temperatura ambiente y respectivamente
a 50°C.

Ante la natural sorpresa resulta posible transformar
280 por el procedimiento de acuerdo con el invento un especial
también sustancias activas que por los métodos conocidos no
pueden formularse en concentrados estables de emulsiones, o
bien tan solo difícilmente, en formulaciones pulverulentas
de cápsulas, bien manejables y que para la aplicación prácti-
ca de la sustancia activa pueden solvatarse en el transcurso
285 de pocos minutos mediante simple dispersión en agua, pudiendo
formar al mismo tiempo concentrados muy estables de emulsiones,
así como también emulsiones muy estables, listas para su apli-
cación, actuando sorprendentemente el material envolvente di-
suelto como agente emulsor y dispersante o respectivamente
290 emulgente, sin que se precisen agentes emulgentes adicionales.

Ahora bien, es posible también formular de caso en
caso los productos microcapsulares conforme al invento en
forma todavía más específica de aplicación, mediante la

295 adición de otros agentes mojantes, dispersantes y/o emulgentes.

Con ello resulta el procedimiento de acuerdo con el invento apropiado de manera especial para encapsular sustancias activas destinadas al campo de la protección de cultivos y la lucha antiparasitaria, así como también al sector de la técnica química.

300 Confirma al invento hay que considerar por consiguiente para un encapsulamiento, por ejemplo, en especial todas las sustancias activas pesticidas líquidas o solubles en un disolvente orgánico, que o cuyas soluciones no sean miscibles con agua, y cuyos puntos de ebullición sean más altos que el del agua.

310 Como sustancias activas fungicidas pueden citarse, por ejemplo: Benomil, Binapacril, Captafol, Carbendazim, Diclórano, Fentinacetato, Folpet, Metomil, Piracarboloro, Quinocenos, Tiabendazol, Triadimefon, Tridemorfo.

Como sustancias activas herbicidas pueden citarse, por ejemplo: Alaclor, Atrazin, Desmetrin, Diclórprop, Dinosebacetato, Diuron, Ioxinil, Linuron, Monolinuron, Monuron, Quinonamida.

315 Como sustancias activas insecticidas pueden citarse, por ejemplo: Carbaril, Clorpirifos, Diazinon, Diclórofos, Dimetoato, Endosulfan, Heptenofos, Melation, Metilparation, Pirimicarb, Pirazofos, Triazofos.

El invento será ilustrado por los ejemplos siguientes:

320 Ejemplo 1

140 g de un polialcohol vinílico obtenido mediante saponificación parcial de poliacetato de vinilo, con una viscosidad de 3 cP (medida en una solución acuosa al 4 % a 20°C, de manera correspondiente a la norma DIN 53.015), y un grado de hidrólisis de 83 % en moles, se disuelven en 420 g de agua y, agitando vigorosamente, se agrega una solución de 225 g de pirazofos ⁺) en 85 g de metilnaftalina. La mezcla se dispersa durante 2 minutos en un agitador intensivo del tipo [®] Ultra Turrax 45, a aproximadamente 5000 r.p.m., y seguidamente se introduce, a través de una tobera pulverizadora y a efectos de desecación, en un secador por pulverización de laboratorio, con una potencia de evaporación de 3 kg/hora. La pulverización tiene lugar a una presión de 3 atmósferas manométricas. La temperatura de entrada del aire oscila entre 145° y 148°C, la temperatura del aire de salida delante del ciclón, entre 335 50° y 55°C. El consumo de aire asciende a aproximadamente 30 m³/hora.

En el ciclón se recogen 405 g de un polvo microcapsular seco, fluido como la arena, con un diámetro de partícula de 1 - 20 μ m, y un peso aparente o densidad aparente de 33 y respectivamente 38 g/100 ml. El contenido de pirazofos en el producto microcapsular asciende a 45 % en peso, y la humedad residual a \leq 0,5 % en peso.

⁺) Pirazofos = 2-(0,0-dietiltionio-fosforil)-5-metil-6-car

345

hexoxi-pirazole-[1,5a]-piricoidina

Ejemplo 2.

350

140 g de un polialcohol vinílico del tipo citado en el ejemplo 1 se disuelven en 420 g de agua, y en esta solución se dispersa, en las condiciones descritas en el ejemplo 1, la solución de 200 g de endosulfan *) en 120 g de metilnaftalina, calentada a 50°C. Después del secado por pulverización de la dispersión, de manera análoga al ejemplo 1, se obtienen 410 g de un polvo microcapsular seco, fluido como la arena, con un tamaño de partícula de 1 a 20 μ m y un peso aparente o densidad aparente de 29 y respectivamente 35 g/100 ml. El contenido de endosulfan en el producto microcapsular asciende a 42 % en peso, y la humedad residual $\leq 0,5$ % en peso.

355

*) Endosulfan = 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,9a-tetrahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiazin-3-óxido.

360

Ejemplo 3.

365

240 g de un polialcohol vinílico con una viscosidad de 4 cP (medida en una solución acuosa al 4 %, a 20° C, conforme a la norma DIN 53.015) y un grado de hidrólisis de 60 % en peso, se disuelven en 960 g de agua, y en esta solución se dispersa, en las condiciones indicadas en el ejemplo 1, la solución de 280 g de dínocetato *) en 280 g de 4-metilciclohexanona. Después del secado por pulverización de la dispersión, de manera análoga al ejemplo 1, se obtienen

370 555 g de un polvo microcapsular seco, fluido como la arena, con un peso aparente o densidad aparente de 39 y respectivamente 44 g/100 ml. La parte de dinosebocato en el producto microcapsular asciende a 36 % en peso, y la humedad residual a $\leq 0,5$ % en peso.

375 ^{*)} Dinosebocato = 2-sec.-butil-4,6-dinitro-fenilacetato
 Ejemplo 4.

380 210 g de un polialcohol vinílico del tipo citado en el ejemplo 3 se disuelven en 800 g de agua, y en esta solución se dispersa, en las condiciones indicadas en el ejemplo 1, la solución de 300 g de Triazofos ^{*)} en 100 g de metilnaftalina. Después del secado por pulverización de la dispersión, de acuerdo análogo al ejemplo 1, se obtienen 385 550 g de un polvo seco, fluido como la arena, con un peso aparente o densidad aparente de 32 a 37 g/100 ml. La parte de triazofos en el producto microcapsular asciende a 48 % en peso, y la humedad residual a $\leq 0,5$ % en peso.

^{*)} Triazofos = 0,0-diálil-(1-fenil-1,2,4-triazol-3il)-tionofosfato.

REIVINDICACIONES

390 1). Procedimiento para la elaboración de microcapsulas de polialcohol vinílico, con material de relleno líquido y no hidrosoluble envolviendo para ello sustancias líquidas no solubles en agua, mezclas de tales sustancias o solu-

355 ciones de las mismas, caracterizado porque la fase líquida insoluble en agua se dispersa en una solución acuosa de polialcohol vinílico, transformándose a continuación la dispersión, mediante desecado, en un producto capsular pulverulento.

400 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de polialcohol vinílico contiene 2 a 50 % en peso, con preferencia 10 a 30 % en peso, de un polialcohol vinílico obtenido mediante saponificación parcial de poliacetato de vinilo, con un grado de hidrólisis de 72 a 95% en moles y una viscosidad de 2 a 400 10 cP (medida en una solución acuosa al 4 % a 20°C).

410 3). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el polialcohol vinílico posee un grado de hidrólisis de 63 a 66 % en moles y una viscosidad de 3 a 5 cP (medida en una solución acuosa al 4 % a 20°C).

415 4). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución acuosa de polialcohol vinílico contiene adicionalmente, con relación al polialcohol vinílico, 2 a 50 % en peso, con preferencia 5 a 10 % en peso de polietilenglicol, glicerina o triestiloí propano.

5). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diámetro de las cápsu-

las acciones 1 hasta 20 μ m.

420

6). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como material de relleno líquido se incorporan sustancias insolubles en agua, mezclas de tales sustancias o soluciones de las mismas.

425

7). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la parte de material de relleno acciende a 10 hasta 90% en peso, con preferencia a 40 hasta 80 % en peso.

430

8). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la fase insoluble en agua y/o la solución acuosa de polialcohol vinílico contienen adicionalmente agentes aglutinantes, agentes dispersantes y/o agentes emulgentes.

435

9). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la fase insoluble en agua contiene una o varias sustancias activas pesticidas, así como eventualmente disolventes.

440

10). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la parte de fase insoluble en agua de la dispersión acciende a 20 hasta 80 % en volumen, con preferencia a 40 hasta 70 % en volumen.

11). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la temperatura de ebullición de la fase insoluble en agua es superior a la del agua

445 y porque la extracción del agua tiene lugar mediante secado por pulverización.

12). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la dispersión en líquido a seco a temperaturas de 10 a 80°C, con preferencia de 20 a 60°C,

450 13). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el secado por pulverización se efectúa a temperaturas de entrada del aire de 120 a 150°C, eventualmente bajo adición de ácido silícico finamente disperso.

455 14). * PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE DICHA CAPSULAS DE POLIALCOHOL VINILICO, CON MATERIAL DE RELLENO LIQUIDO Y NO HIDROSELUBLE*.

Esta memoria consta de 19 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 1 de Febrero de 1.979

