

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 AI
	483.119	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	3-AGOSTO-1979	

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
930.760	3-8-1978	ESTADOS UNIDOS
042.191	29-5-1979	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01S 2/00 ; A01N 17/06	

54 TITULO DE LA INVENCION

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MICROCAPSULAS SUSTANCIAMENTE EXENTAS DE DISOLVENTE "

71 SOLICITANTE (S)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, Delaware, 19898 - ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR (ES)

Robert Thomas Roche, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 El methomyl y el oxamyl son importantes insecticidas
conocidos. Son conocidos químicamente como S-metil-N-[(me-
tilcarbamoil)oxitioacetamida] (methomyl) y N,N'-dimetil-
5 N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidato de S-metilo (oxamyl).

Estos insecticidas, sin embargo, presentan algunos in-
convenientes. El methomyl controla el gusano de la cápsula
del algodón pero es fitotóxico para el algodón bajo ciertas
condiciones. También el methomyl presenta una actividad
10 residual breve, es decir, se descompone a compuestos no tó-
xicos en unos 3 días; esta es una ventaja desde el punto de
vista de la seguridad ambiental pero un inconveniente por-
que se requieren múltiples aplicaciones para un control efi-
caz de los insectos. Además, el methomyl y el oxamyl son
15 tóxicos para los mamíferos y requieren cuidadosa manipula-
ción y uso.

En la patente estadounidense 3.959.464 se describe una
técnica para reducir la toxicidad para los mamíferos y la
fitotoxicidad y aumentar la actividad residual de los in-
20 secticidas metil y etil-parathion. Esta técnica consiste
en encapsular el insecticida dentro de una pared de poli-
amida-poliurea entrecruzada, emulsionar el insecticida
líquido y el monómero polifuncional (cloruro o isocianato
de ácido) en agua, agregar monómero complementario y de-
25 jar que reaccionen los monómeros para formar la poliamida-

1 poliurea entrecruzada. El tamaño de partícula de las mi-
crocápsulas resultantes oscila aproximadamente entre 30
y 130 micras y contienen una relación ponderal de pesti-
cida a polímero comprendida entre 2:1 y 10:1. La técnica
5 de la patente estadounidense 3.959.464 no es útil para
encapsular el methomyl y el oxamyl debido a que estos ma-
teriales, a diferencia de los parathiones, son sólidos
a la temperatura ambiente. Además, el methomyl y el oxamyl
son sólidos solubles en agua, lo que no permite su emulsi-
10 ficación en fase acuosa.

En el Ejemplo 12 de la patente británica 1.371.179 se
describe la encapsulación de un insecticida sólido por di-
solución de este último en una mezcla de isocianatos en
nafta, adición de esta solución al agua y agitación para
15 formar una emulsión. Una parte del isocianato se hidroliza
a amina que después reacciona con el isocianato para for-
mar una cápsula encapsulante de poliurea. Un inconveniente
de este procedimiento es que la nafta disolvente es encap-
sulada junto con el insecticida, reduciendo la proporción
20 insecticida y creando otros problemas de manipulación,
empaquetado, almacenamiento y uso del producto.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a microcápsulas sustancial-
mente exentas de disolvente, constituidas esencialmente
25 por un núcleo de un insecticida seleccionado entre el gru-

1 po formado por methomyl, oxamyl y mezclas de methomyl con
un insecticida seleccionado entre el grupo formado por
oxamyl,aldicarb, diflubenzuron, chlodimeform, metil-para-
5 thion, etil-parathion, EPN, fenvalerato, permethrin, deca-
methrin, cypermethrin, carbaryl y leptophos, y una pared
encapsulante externa de poliurea entrecruzada, constitu-
yendo la cantidad total de insecticida del 10 al 75 % del
peso de las microcápsulas aproximadamente. Las microcápsu-
las pueden ser preparadas por (a) disolución de methomyl,
10 oxamyl, o mezclas de methomyl con otros insecticidas de
la lista anterior en cloruro de metileno que contiene un
poliisocianato o una mezcla de poliisocianato con diiso-
cianato, (b) emulsificación de la solución para formar una
solución tensoactiva acuosa enfriada, (c) adición de una
15 diamina o una poliamina o una mezcla de ambas para formar
una pared encapsulante de poliurea entrecruzada alrededor
de las gotitas de la solución emulsionada y (d) elimina-
ción del cloruro de metileno.

20 El cloruro de metileno, que se utiliza como disolven-
te en la preparación de las microcápsulas de esta invención,
es más volátil que los ingredientes activos e, inesperada-
mente, atraviesa la pared encapsulante de poliurea sin nin-
gún daño para dicha pared. Así, las microcápsulas insecti-
cidas de esta invención están prácticamente exentas de di-
25 solvente. Los términos "prácticamente exenta de disolvente"

1 y "exentas de disolvente" en el sentido utilizado aquí
significan que las microcápsulas no contienen más del
1 % en peso de disolvente.

5 Un producto exento de disolvente presenta evidentes
ventajas sobre los productos encapsulados de solución
de nafta conocidos en este campo. Las microcápsulas exen-
tas de disolvente contienen una mayor concentración de
ingrediente activo y su empaquetado y manipulación son
más sencillos y seguros. Por lo tanto, existe menos ries-
10 go de toxicidad para el hombre y el producto se aplica
fácilmente a los cultivos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Las microcápsulas de esta invención se preparan por
el siguiente procedimiento:

15 A. Se prepara una solución A en cloruro de metileno
que contiene:

(1) 10-50 % en peso del ingrediente activo, methomyl, oxa-
myl o una mezcla de methomyl y un insecticida selec-
cionado entre el grupo formado por oxamyl, aldicarb,
20 diflubenzuron, chlordimeform, metil-parathion, etil-
parathion, EPN, fenvalerato, permethrin, decamethrin,
cypermethrin, carbaryl y leptophos. El methomyl y el
oxamyl son los preferidos como ingredientes activos.
Puede utilizarse cualquier relación deseada de ingre-
25 dientes activos si se encapsulan mezclas de los mismos.

1 (2) 0-30 % del peso final de la microcápsula de un polímero inerte soluble en cloruro de metileno, v.g. poli(metacrilato de metilo), poliestireno, copolímeros de estireno o copolímeros de metacrilato de metilo, etc.

5 (3) Un poliisocianato o una mezcla de un poliisocianato con un diisocianato. Se prefiere una mezcla de un diisocianato aromático con un poliisocianato y el diisocianato preferido es el 2,4-toluendiisocianato.

10 El término poliisocianato en el sentido utilizado aquí significa un compuesto orgánico que contiene por lo menos tres grupos isocianato funcionales. Son preferidos en esta invención los poliisocianatos aromáticos como:

polimetilen-polifenilisocianato,

también conocido como polimetilen-fenilisocianato

15 PAPI^(R) (Upjohn Co.);

trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

Son ejemplos de diisocianatos adecuados los siguientes:

2,4-toluen-diisocianato

2,6-toluen-diisocianato

20 mezclas de 2,4- y 2,6-toluen-diisocianatos

hexametilen-diisocianato

para-fenilen-diisocianato

meta-fenilen-diisocianato

naftalen-1,5-diisocianato

25 tetracloro-m-fenilen-diisocianato

- 1 diclorodifenilmetano-diisocianato
 4,4-difenil-diisocianato
 bitolilen-diisocianato
 difeniléter-diisocianatos
5 dimetil-difenil-diisocianatos.

 Cuando se emplea un diisocianato, la cantidad de poliisocianato debe ser como mínimo de 10 moles por ciento, calculada sobre el diisocianato. Se prefieren de 10 a 25 moles de poliisocianato por 100 de diisocianato.

- 10 La cantidad total de isocianato (diisocianato más poliisocianato) debe ser tal que la concentración de insecticida en las microcápsulas finales sea alrededor de 10 a 75 % en peso, preferiblemente de 20 a 55 % en peso.

- 15 B. La solución A se agrega a una solución acuosa B enfriada (0-15°C) de un agente tensoactivo adecuado o una mezcla de agentes tensoactivos adecuados, como los alcoholes polivinílicos. El agente tensoactivo emulsiona A en B y mantiene la dispersión mientras se produce la polimerización (Etapa C) para formar las paredes de la microcápsula.
20 La cantidad de agente tensoactivo necesaria puede ser determinada por los expertos en este campo pero debe encontrarse en cantidades suficientes para formar la emulsión deseada. La relación volumétrica de A a B es tal que A constituye el 30-50 % del volumen de A + B. El límite superior del porcentaje en volumen de A está determinado por la necesidad de
25

1 mantener una emulsión de aceite en agua, evitando una
inversión de la emulsión. La mezcla de A y B se agita pa-
ra formar una emulsión que contiene gotitas del tamaño de-
5 seado (5-150 micras); preferiblemente 10-50 micras. También
pueden prepararse gotitas de un tamaño mayor de 150-750 mi-
cras de acuerdo con el uso final de la formulación en micro
cápsulas.

C. A la emulsión de A + B a 0-15°C se agrega una diami-
na (0-100 % del peso total de amina) como etilendiamina,
10 o una poliamina (0-100 % del peso total de amina), como
dietilentriamina, o una mezcla de diamina y poliamina.

El término poliamina en el sentido utilizado aquí se
refiere a una amina alifática que contiene por lo menos
tres grupos amino primarios o secundarios, tales como:

15 dietilentriamina
trietilentetramina
tetraetilenpentamina
pentaetilenhexamina.

El término diamina significa una amina alifática que
20 contiene dos grupos amino primarios o secundarios, tales
como:

etilendiamina
hexametilendiamina
piperazina
25 tetrametilendiamina.

1 Puede utilizarse una poliamina o una diamina pero
se prefiere que el componente amínico contenga 50-100 moles
por ciento de diamina y 0-50 moles por ciento de poliamina.
En la realización preferida de esta invención, el componen
5 te amínico debe contener 75-85 moles por ciento de diamina
y 15-25 moles por ciento de poliamina. Durante la polime-
rización, la temperatura se mantiene a 10-35°C. La amina
puede agregarse tal como está pero es preferible agregarla
en forma de solución acuosa que contiene por lo menos 20 %
10 en peso de amina. La relación de aminas a isocianato es
de 95-300 moles por ciento, preferiblemente 110-200 moles
por ciento. Una vez completada la polimerización, el ex-
ceso de amina puede ser neutralizado a un pH de 5-8 con
un ácido como clorhídrico o fosfórico, para evitar la
15 descomposición básica del methomyl y oxamyl presente en
la fase acuosa.

 D. Por polimerización se obtienen las microcápsulas
insecticidas deseadas que también contienen cloruro de
metileno. En este momento, la pared encapsulante polimé-
20 rica de poliurea está hinchada y es pegajosa y las par-
tículas, es decir las microcápsulas, tienen tendencia a
adherirse entre sí, lo que hace su aislamiento muy difícil.
Por lo tanto, el cloruro de metileno debe ser eliminado de
las microcápsulas y esto puede conseguirse haciendo pasar
25 una corriente de aire o nitrógeno sobre la superficie de

1 la suspensión de la etapa C o aplicando vacío. Bastante
inesperadamente, el cloruro de metileno atraviesa las
paredes de las microcápsulas sin dañar a la poliurea. El
núcleo insecticida permanece intacto dentro de la pared
5 encapsulante.

E. Las microcápsulas, habitualmente de un tamaño de
unas 5-150 micras, pueden ser aisladas por técnicas conven-
cionales, por ejemplo concentración o filtración, y des-
pués lavadas con agua.

10 En algunos casos, puede ser conveniente eliminar la
etapa de aislamiento y utilizar el producto tal como está
o diluido con agua o materiales adicionales, tales como
espesantes, para mejorar las características de la formu-
lación.

15 El methomyl presenta un alto grado de actividad por
contacto cuando se aplica tópicamente a los insectos. Par-
te de esta actividad puede ser perdida si el methomyl es-
tá encapsulado y no esté disponible para ponerse en contac-
to con la superficie externa de un insecto. Por lo tanto,
20 puede ser conveniente mezclar algo de methomyl no encapsu-
lado con la formulación de methomyl microencapsulado para
comunicar la actividad insecticida por contacto. Asimismo,
para comunicar otros efectos insecticidas deseables, pue-
de ser conveniente mezclar las microcápsulas de methomyl
25 con otros insecticidas como diflubenzuron, chlordimeform,

1 fenvalerato, permethrin, decamethrin, cypermethrin o
microcápsulas de metil-parathion (preparadas como descri-
be la patente estadounidense 3.959.464).

5 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de esta in-
vención. Salvo indicación en contrario, todas las partes
se dan en peso y todas las temperaturas en °C.

10 En todos los ejemplos, el agente tensoactivo utilizado
es un alcohol polivinílico, Elvanol^(R) 50-42 (E.I. du
Pont de Nemours & Co.), que se prepara como solución acuosa
al 0,5 % disolviéndolo en agua utilizando una mezcladora
Osterizer.

15 En el sentido utilizado aquí, los términos "poliurea
entrecruzada" y "polímero de poliurea entrecruzada" se re-
fieren a un polímero con grupos ureido repetidos, con li-
gandos entre cadenas poliméricas adyacentes formados por
la reacción de funciones amina e isocianato no utilizadas
en el crecimiento lineal de la cadena. El entrecruzamiento
en la polimerización por condensación se consigue general-
mente utilizando compuestos polimerizables que contienen
20 más de dos grupos funcionales, v.g. triaminas y triisocia-
natos en el caso de las poliureas entrecruzadas.

EJEMPLO 1

Se preparan las siguientes soluciones:

25 A. Fase orgánica que se prepara inmediatamente antes de
su uso:

1 para separar el líquido que sobrenada, lavando con agua y
filtrando. El polvo pardo resultante se deja secar en el
embudo. El polvo aislado, 10,0 g, se tamiza por un tamiz
5 de 60 mallas. El análisis del azufre elemental indica una
concentración de methomyl del 53,5 %, estando constituido
el resto por el polímero de poliurea entrecruzada. La can-
tidad presente de cloruro de metileno, determinada por
análisis de cloro elemental, es inferior al 0,2 %. El tama-
ño de partícula de las microcápsulas es de 30-70 micras,
10 determinado por examen microscópico.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se agrega a la fase orgánica un polí-
mero inerte, poli(metacrilato de metilo), Elvacite^(R) 2010
(E.I. du Pont de Nemours and Co.). Se preparan las siguien-
15 tes soluciones:

A. Fase orgánica

20 ml	cloruro de metileno
4,2 g	Elvacite ^(R) 2010
17 g	methomyl
20 2,6 ml	2,4-toluen-diisocianato
1,8 g	PAPI ^(R)

B. Fase acuosa

50 ml	Elvanol ^(R) 50-42 acuoso al 0,5 %
-------	--

C. Solución amínica de

25 10 ml	agua
----------	------

1 Se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1
para obtener 16,0 g de microcápsulas aisladas cuyo análisis de azufre indica que contiene 27,8 % de methomyl y el análisis de cloro elemental indica que contiene menos de
5 0,2 % de cloruro de metileno. El tamaño de partícula es de 30-70 micras, determinado por examen microscópico.

EJEMPLO 4

Se preparan las siguientes soluciones:

A. Fase orgánica

10 90 ml cloruro de metileno
 90 g methomyl
 46,2 ml 2,4-toluen-diisocianato
 21,6 g PAPI^(R)

B. Fase acuosa

15 290 ml Elvanol(R) 50-42 acuoso al 0,5 %

C. Solución amínica de

 50 ml agua
 40,8 ml etilendiamina
 16,6 ml dietilentriamina

20 En un calderín de resina provisto de tabiques, de 50 ml de capacidad, se introducen 290 ml de solución B. Después de enfriar a 15°C en un baño de hielo, se agrega con fuerte agitación la fase orgánica, solución A. Después de agitar durante 2 minutos, se disminuye la velocidad de
25 agitación y se agrega la solución C previamente enfriada.

1 La temperatura de la mezcla asciende rápidamente a 32°C y se enfría lentamente durante un periodo de 30 minutos. Se retira el baño de hielo y se hace pasar una corriente de aire sobre la superficie de la suspensión durante 6 horas para eliminar el cloruro de metileno.

5 Las microcápsulas se aíslan por centrifugación para separar el líquido que sobrenada, redispersión en 150 ml de agua, filtración y secado al aire para obtener 149,0 g de un polvo pardo que contiene 41,9 % de methomyl con una gama de tamaños de partícula de 10-40 micras y un tamaño medio de 21 micras, determinado mediante el contador Coulter.

EJEMPLO 5

15 En este ejemplo se utiliza como diisocianato una mezcla 80/20 en peso de 2,4- y 2,6-toluen-diisocianato, Hylene^(R) TM (E.I. du Pont de Nemours & Co.). Se preparan las siguientes soluciones.

A. Fase orgánica

20 15 ml cloruro de metileno
15 g methomyl
5,2 ml mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-toluen-diisocianato
1,4 g PAPI^(R)

B. Fase acuosa

25 50 ml Elvanol^(R) 50-42 acuoso al 0,5 %

1 C. Solución amínica de

10 ml agua
7,2 ml etilendiamina
2,8 ml dietilentriamina.

5 En un calderín de resina provisto de tabiques, de 500 ml de capacidad, se introducen 50 ml de solución B. Después de enfriar a 10°C en un baño de hielo, se agrega agitandó fuertemente la fase orgánica, solución A. Después de agitar durante 45 segundos se reduce la velocidad de
10 agitación y se agrega la solución C previamente enfriada. Después de agitar la suspensión resultante durante 30 minutos, se pasa una corriente de aire sobre la superficie durante 2 horas para eliminar el cloruro de metileno.

15 Las microcápsulas se aislan como en los ejemplos anteriores para obtener 13,2 g de un polvo pardo que contiene 44,9 % de methomyl por cromatografía de líquidos. El tamaño medio de partícula es de 18-20 micras, determinado por examen microscópico.

Formulación

20 Pueden prepararse formulaciones útiles de las microcápsulas descritas en los ejemplos anteriores en forma de polvos mojables o de suspensiones acuosas, por los métodos convencionales. Estas formulaciones atomizables pueden ser
25 diluídas con medios adecuados y utilizadas a volúmenes de atomización de algunas pintas a varios centenares de galones

1 por acre. Las composiciones de gran concentración se uti-
 lizan fundamentalmente como intermediarios para nuevas for-
 mulaciones. En términos amplios, las formulaciones contie-
 nen alrededor de 10 a 99 % en peso de microcápsulas y por
 5 lo menos uno de los siguientes ingredientes: (a) alrededor
 de 1 a 20 % de uno o varios agentes tensoactivos y (b) alre-
 dedor de 9 a 99 % de uno o varios diluyentes inertes sóli-
 dos o líquidos. Más específicamente, contienen estos ingre-
 dientes en las siguientes proporciones aproximadas:

10

	Porcentaje en peso*		
	<u>Microcápsulas</u>	<u>Diluyente(s)</u>	<u>Agente(s) tensoactivo(s)</u>
Polvos mojables	19-99	0-80	1-19
Suspensiones acuosas	10-60	30-89	1-20

15 * El peso de las microcápsulas más por lo menos uno de los
 agentes tensoactivo o diluyente es igual a 100 % en peso.

Algunas veces es conveniente emplear mayores relacio-
 nes de agente tensoactivo a ingrediente activo y se consiguen
 mediante la incorporación a la formulación o por mezclado
 en tanque.

20 Los diluyentes sólidos típicos están descritos en la
 obra de Watkins y colaboradores, "Handbook of Insecticide
 Dust Diluents and Carriers", segunda edición, Dorland Books,
 Caldwell, N.J. Se prefieren los diluyentes más finamente
 divididos para los polvos mojables de esta invención. El
 25 agua es el diluyente líquido preferido pero puede contener

1 otros materiales solubles en agua como alcoholes, glicos-
les o cetonas para comunicar mayor resistencia a la con-
gelación, por ejemplo metanol, etanol, propilenglicol,
acetona o similares. En la obra de McCutcheon "Detergents
5 and Emulsifiers Annual", McCutcheon Division, MC Publishing
Co., Ridgewood, New Jersey, así como en la de Sisely and
Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical
Publ. Co., Inc., New York, 1964, se encuentran listas de
agentes tensoactivos y de sus aplicaciones recomendadas.
10 Todas las formulaciones pueden contener pequeñas cantida-
des de aditivos para reducir la formación de espuma, el
apelmazamiento, la corrosión, el crecimiento microbiológi-
co, etc o para regular el pH.

Los métodos de preparación de estas composiciones
15 son muy conocidos. Las composiciones sólidas finas se pre-
paran por mezclado.

Pueden obtenerse directamente suspensiones acuosas
a partir de la suspensión de encapsulación sin aislar las
microcápsulas secas, calentando suavemente y/o pasando
20 aire o nitrógeno a través de la suspensión para separar
el cloruro de metileno. Después puede agregarse cualquier
diluyente o agente tensoactivo adicional deseado.

Los expertos en el campo de la formulación observa-
rán que las formulaciones anteriores son solamente ejemplos
25 de las formulaciones representativas y son posibles otras

1 formas de producto.

En los siguientes ejemplos, las proporciones de los ingredientes se dan en peso.

EJEMPLO 6

5

Polvo mojable

Microcápsulas de methomyl	40 %
Dioctilsulfosuccinato sódico	1,5 %
Ligninsulfonato sódico	3 %
Metilcelulosa de baja viscosidad	1,5 %
10 Atapulgita	54 %

Los ingredientes se mezclan bien y se tamizan a través de un tamiz del n° 50 de las Normas de Estados Unidos (aperturas de 0,3 mm) antes de empaquetar. Si se desea, todos los ingredientes excepto las microcápsulas pueden ser molidos en un molino de martillos o de energía fluf-
15 da para reducir el tamaño de partícula de estos componentes. Después las microcápsulas pueden mezclarse con esta premezcla molida.

EJEMPLO 7

20

Polvo mojable

Microcápsulas de methomyl	96 %
Alquilnaftalensulfonato sódico	2 %
Ligninsulfonato sódico	2 %

25

Los ingredientes se mezclan bien y se tamizan a través de un tamiz del n° 50 de las Normas de Estados Unidos

1 (aperturas de 0,3 mm) antes de empaquetarlos.

Uso

5 Las microcápsulas de esta invención son útiles en agricultura para el control de los insectos y nematodos que son controlados por el methomyl, el oxamyl y mezclas de methomyl con otros insecticidas citados anteriormente. Como ponen de manifiesto los siguientes ejemplos, se obtiene una mayor actividad insecticida y nematocida residual así como menor fitotoxicidad con las microcápsulas de methomyl de liberación controlada.

10 Los insectos son controlados por aplicación de las microcápsulas al lugar de la infestación, al área que ha de ser protegida o a las propias pestes. Para el control de los insectos sobre cultivos agrícolas, las microcápsulas se aplican generalmente al follaje o a otras partes de la planta que están infectadas o que tienen que ser protegidas. Las cantidades eficaces a aplicar dependen del compuesto específico utilizado, de la especie a controlar, de su fase vital, de su tamaño y situación, de la cantidad de lluvia, de la época del año, de la humedad, temperatura, tipo de aplicación, separación entre las plantas y otras variables. En general, pueden ser necesarios de 0,05 a 10 kg de ingrediente activo por hectárea para el control de los insectos en agricultura, siendo habitualmente suficientes unas proporciones de 0,15 a 5 kg/Ha. En

1 las operaciones en campo a gran escala, generalmente se
utilizan unas proporciones del orden de 0,25 a 3 kg/Ha.

5 Los nematodos son controlados aplicando las microcápsulas al lugar de la infestación, al área que se desea proteger o a la propia peste. Para el control de los nematodos en los cultivos agrícolas, generalmente se aplica una formulación de microcápsulas de esta invención a una parte de la planta o al terreno circundante que está infestado o que se desea proteger. Las cantidades efectivas a aplicar dependen de la especie a controlar, de su fase vital, de su tamaño y situación, de la cantidad de lluvia, de la época del año, de la humedad, temperatura, tipo de terreno, porcentaje de superficie tratada, tipo de aplicación y otras variables. En general, pueden ser necesarios de 3 a 30 kg de ingrediente activo por hectárea para el control de los nematodos en agricultura, siendo habitualmente suficientes en muchas situaciones unas proporciones de 5 a 10 kg/Ha.

15 Las microcápsulas de methomyl presentan notables ventajas sobre los compuestos de la técnica anterior. Por ejemplo, su mayor actividad insecticida y nematocida residual puede reducir la necesidad de aplicaciones múltiples muy próximas, dando lugar a una mayor economía para el agricultor y a la diseminación de menos pesticida al medio. También existen menos oportunidades de que el pesticida aplicado de esta forma dañe a las plantas. Una ventaja específica

1 ca de este tipo es la reducción de los efectos secunda-
rios sobre el algodón. Las hojas tratadas permanecen ver-
des y no enrojecen, lo que puede ocurrir cuando los mismos
pesticidas se aplican en otras formas.

5 Las microcápsulas de esta invención pueden mezclarse
con fungicidas, bactericidas, acaricidas así como otras ne-
matocidas, insecticidas u otros compuestos biológicamente
activos para conseguir los resultados deseados con un gas-
to mínimo de tiempo, esfuerzo y material. Las cantidades de
10 estos materiales biológicamente activos agregadas por ca-
da parte en peso de la composición de esta invención pue-
den variar entre 0,05 y 25 partes en peso.

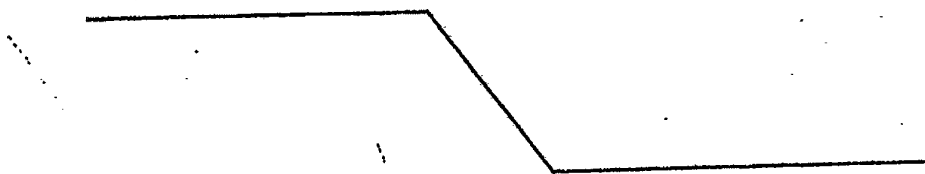
15 Las microcápsulas de esta invención también pueden
mezclarse con methomyl, oxamyl u otro insecticida o nema-
tocida no encapsulados, para obtener un efecto potencia-
do, inmediatamente después de la aplicación, junto con la
actividad insecticida o nematocida residual mejorada pro-
porcionada por la encapsulación. Estas mezclas pueden en-
contrarse en forma de productos combinados en un solo pa-
20 quete o pueden realizarse en el tanque rociador, mediante
mezclado en tanque. La relación de ingrediente activo no
encapsulado a encapsulado puede variar dentro de amplios
límites pero habitualmente es de 1:10 a 10:10.

EJEMPLO 8

25 El follaje de unas plantas de frijol rojo en la fase

1 de 2 hojas se rocía hasta chorrear con dispersiones de
microcápsulas de esta invención a diversas concentracio-
nes. Las dispersiones se preparan diluyendo cantidades
5 adecuadamente pesadas de las microcápsulas hasta 100 ml
con agua conteniendo un agente tensoactivo, laurilsulfa-
to sódico (Duponol^(R) C) (E.I. du Pont de Nemours & Co.)
a 1:5000. Después de secas, las plantas se colocan bajo
luz artificial en un recinto mantenido a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ y $54 \pm 5\%$
de humedad relativa. Dos días después, se cortan las hojas
10 de las plantas y se colocan en placas Petri de 10 cm, pro-
vistas de tapa, junto con papel de filtro húmedo para mante-
nerlas frescas. Se colocan en cada placa 10 larvas de la
esciara del sur. Los ensayos se realizan por duplicado.
Las unidades se mantienen en un recinto mantenido a $25 \pm$
15 2°C y $54 \pm 5\%$ de humedad relativa. Los resultados de la
mortalidad se registran dos días después. Siete días des-
pués de haberse secado las plantas y haberlas introducido
en el recinto de alta humedad relativa, se cortan nuevas
hojas de las plantas y se ensayan de la misma manera que
20 las cortadas al cabo de 2 días.

25



Formulación de microcápsulas	Concentración de ingrediente activo* en la rociada, %	% de larvas muertas	
		2 días	7 días
Ejemplo 1	0,01	100	100
Ejemplo 2	0,005	85	95
	0,01	100	100
Ejemplo 3	0,005	90	95
	0,01	100	-
Ejemplo 4	0,005	95	-
	0,01	100	100
Ejemplo 5	0,005	100	100
	0,01	100	100
Control no tratado	-	0	0
Methomyl no encapsulado	0,01	5	0

* El término ingrediente activo se refiere a la concentración de methomyl en la rociada.

EJEMPLO 9

Unas plantas de algodón de unos 30 cm de altura y con 5 hojas verdaderas, colocadas en tiestos, se rocían hasta chorrear con dispersiones acuosas de las siguientes formulaciones de microcápsulas de esta invención a 500 ppm. Las rociadas contienen un agente tensoactivo (Duponol^(R) C) a una concentración de 1:500. Otra serie de plantas se trata con methomyl de forma similar.

1 Después de secas, las plantas se mantienen en un invernadero para su observación.

	<u>Formulación de micro-cápsulas (500 ppm I.A.)¹</u>	<u>Clasificación² (8 días)</u>
5	<u>Ensayo A</u>	
	Ejemplo 1	0
	Ejemplo 3	3R
	Methomyl no encapsulado	5R
	Control no tratado	0
10	<u>Ensayo B</u>	
	Ejemplo 2	0,2R
	Methomyl no encapsulado	4R
	Control no tratado	0
15	<u>Ensayo C</u>	
	Ejemplo 4	0
	Methomyl no encapsulado	3R
	Control no tratado	0
20	<u>Ensayo D</u>	
	Ejemplo 5	0,25R
	Methomyl no encapsulado	4R
	Control no tratado	0

1 IA - ingrediente activo (methomyl)

2 "R" indica el efecto típico del methomyl, es decir, enrojecimiento de las hojas más viejas, ligero arrugamiento y picaduras negras de las hojas más jóvenes. La clasificación se realiza sobre la base de 0 a 10, donde 10 indica que toda la superficie de la hoja está implicada.

25

1 En resumen, la Patente de Invención que se solli-
cita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la preparación de
microcápsulas sustancialmente exentas de disolvente, cons-
tituidas esencialmente por un núcleo de un insecticida
seleccionado entre el grupo formado por methomyl, oxamyl
y mezclas de methomyl y un insecticida seleccionado entre
10 el grupo formado por oxamyl, aldicarb, diflubenzuron,
chlordimeform, metil-parathion, etil-parathion, EPN, fen-
valerato, permethrin, decamethrin, cypermethrin, carbaryl y
leptophos, dentro de una pared encapsulante de poliurea
entrecruzada, constituyendo el insecticida por lo menos
del 10 al 75 % del peso de las microcápsulas, cuyo pro-
15 cedimiento comprende:

(a) disolver methomyl, oxamyl, o una mezcla de
methomyl y un insecticida seleccionado entre el grupo for-
mado por oxamyl, aldicarb, diflubenzuron, chlordimeform,
metilparathion, etil-parathion, EPN, fenvalerato, perme-
20 thrin, decamethrin, cypermethrin, carbaryl, y leptophos en
cloruro de metileno que contiene un poliisocianato o una
mezcla de un poliisocianato y diisocianato;

(b) emulsionar la solución en una solución acuosa
fría de un agente tensoactivo;

25 (c) hacer reaccionar la emulsión procedente de

1 la etapa anterior con una diamina, una poliamina o una
mezcla de ambas para producir una poliurea entrecruzada
que forma una cáscara encapsulante alrededor de las go-
titas de la solución emulsionada; y

5 (d) eliminar el cloruro de metileno.

2.- Un procedimiento según la Reivindicación
1, donde la solución en cloruro de metileno de la etapa
(a) contiene diisocianato además de poliisocianato y se
agrega una mezcla de diamina y poliamina a la emulsión
10 de la etapa (c).

3.- Un procedimiento según la Reivindicación
2, donde la concentración de poliisocianato es alrededor
de 10 a 25 moles por ciento, calculada sobre el diisocia-
nato y la concentración de poliamina es alrededor de 15-
15 25 moles por ciento, calculada sobre la amina total.

4.- Un procedimiento según la Reivindicación
3, donde tanto el diisocianato como el poliisocianato
son isocianatos aromáticos.

5.- Un procedimiento según la Reivindicación
20 4, donde el diisocianato es 2,4-toluen-diisocianato.

6.- Un procedimiento según la Reivindicación
5, donde el poliisocianato es polimetilen-polifenil-iso-
cianato.

7.- Un procedimiento según la Reivindicación
25

1 6, donde la diamina es etilendiamina y la poliamina es
dietilentriamina.

5 8.- Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de
reacción es de 0 a 35°C.

9.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde las microcápsulas contienen de 20 a 55 % en
peso de insecticida.

10 10.- Un procedimiento según las Reivindicacio-
nes 1 y 9, donde las microcápsulas tienen un tamaño medio
de partícula de 5 a 150 micras.

11.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1 y 9, donde el insecticida es methomyl.

15 12.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1 y 9 donde el insecticida es oxamyl.

13.- Un procedimiento según la reivindicación
11 donde las microcápsulas contienen de 20 a 55 % en peso de
methomyl y tienen un tamaño medio de partícula de 5 a 150
micras.

20 14.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde el núcleo de las microcápsulas contiene un polí-
mero inerte soluble en cloruro de metileno en una propor-
ción de hasta aproximadamente el 30 % del peso total de la
microcápsula..

25

1 15.- Un procedimiento según la reivindicación
14, donde el polímero inerte está seleccionado entre el
grupo formado por poli(metacrilato de metilo) y poliesti-
reno.

5 16.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-
cita: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MICROCAP-
SULAS SUSTANCIALMENTE EXENTAS DE DISOLVENTE ".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de treinta
páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de Agosto de 1979

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15 

20

25