


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-101013- -00000-0000

 Fecha: 2007-09-27 16:47:55 Dep. 2020 NULCREACIONE
 Tra. 11 PATENTLIYII Eje: 379 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 154

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**
SOLICITUD DE:

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania.	IDENTIFICACIÓN	
	Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania	C.C. ☐ C.E. ☐	NIT ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____

3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN	
		C.C. ☒ C.E. ☐	NIT ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 438.019 T.P. 31.929

4 INVENTOR (ES) (72)	1. Robin DEXTER 541 Freedom Drive, Yardley, Pennsylvania 19067, Estados Unidos de América	2. Michael J. TOMASIK 26 Davis Drive, 27709 Research Triangle Park, Carolina del Norte, Estados Unidos de América
	3. Terrance M. CANNAN 9009 Hometown Drive, Raleigh, Carolina del Norte 27615, Estados Unidos de América	

5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2006/060359</u> Fecha: <u>1 de marzo de 2006</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2006/092409 A3</u> Fecha: <u>8 de septiembre de 2006</u>
--

6 Título (54) PRODUCTOS DE MICROCAPSULA DE LIBERACION RAPIDA

7 Clasificación Internacional (51) <u>B01J 013/016</u> // <u>ACIN 25/28</u>
--

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>US</u>	(32) Fecha <u>1 de marzo de 2005</u>	(31) Número de Solicitud <u>60/656.895</u>

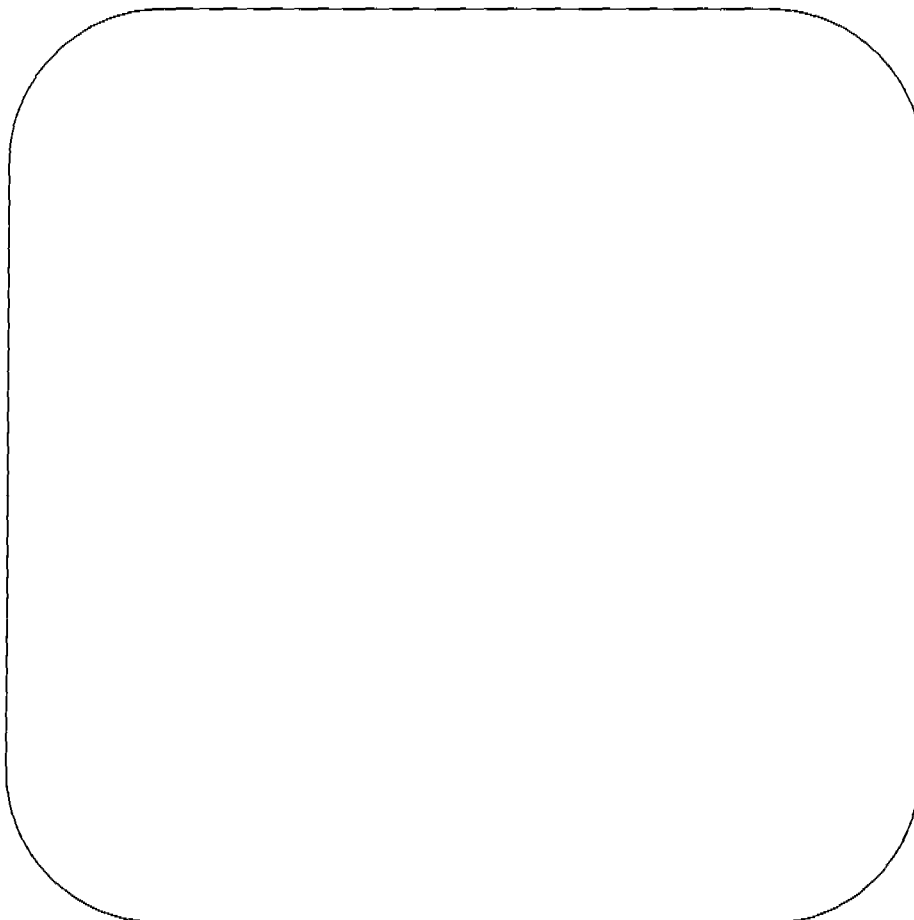
9 Comprobante de pago No.: <u>07-74.944</u> Fecha: <u>17 de septiembre de 2007</u>
--

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JGG

63

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/092409 A3

Descripción:

Páginas 30 en el idioma original

Páginas 55 en español

Reivindicaciones: Número (s) 17

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

4. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen)

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado (s) en Ludwigshafen, República

Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11510; y EMILIO FERRERO, tpa. 31920; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-33, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma

ppa. Welzel

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11510; und EMILIO FERRERO, tpa. 31920; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-33, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt worden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fällen der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder kolumbianischen Konsul im Ausland; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir erteilen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs-, streitigem Verwaltungs-, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sammel-, Defensive- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtsmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandats erregen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989

in D-6700 Ludwigshafen

Unterschrift

ppa. Richters

1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
bezeichneten Herren:

1. Dr. Gunther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,

2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



[Handwritten signature]

Th. Walter

als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Friedrich Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

[Handwritten signature]

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,- DM



LUZ ARRIAGA DE RIVERA
DIRECTORA GENERAL
17.03.89
1407/89

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0077

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt am Main, República Federal de Alemania, vistos los documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas;
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal
Regional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. ~~WELZEL~~
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) ~~del~~
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representante(s)
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el contenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main, el seis de Abril de mil novecientos ochenta y ocho.

Frankfurt a. M. 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Sum \$45.62 de los E. E. U. U.



Nº - 0077

[Signature]
Martina Núñez de Obando
Cónsul General de Colombia

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá No. 8506
12 ABR. 1989
HACE CONSTAR
Que el señor Cartha Niño
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeña en esa fecha
las funciones allí indicadas

Cartha Niño
MIGUEL E. MOSCOSO ACUÑA
Jefe de Oficina General
de Asesoría Jurídica

1

86

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

X
x

LEA LAS INSTRUCCIONES
ACOMPAÑADAS CON TODOS LOS

ESTE FORMULARIO
CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C 15
SUCURSAL CORPORATIVA

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:

BOGOTA

Código

0,3

2 Teléfono

2120100

3 Documento de Identificación (marque X)

C.C. y T.L. ☐ ☐

NIT. ☐ ☒ No.

860041367

D.V.

3

4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (incluyendo 150 caracteres)

CAVELIER ABOGADOS

5 C.C. y T.L. ☐ ☒

NIT. ☐ ☐ No.

19' 301.629

D.V.

6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (incluyendo 150 caracteres)

FORERO ROCHA JAIME

7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)

Cra. 4a. No. 72-35

Municipio

BOGOTA

Departamento

CUNDINAMARCA

8 Número de identificación de la transacción

1

9 Relación entre el tipo de documento(s) indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción

TIEMPO TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

CDLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DIRECCION DE ASUNTOS CONSULARES
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago

Nombre
C.C. No. 19301629

PAGO EN BANCOS
FORNIA VALORES
VP
VS
IM
TD

CONTRIBUYENTE

CON PAGO

DEM-91-V-00

1 037
750.00

TRADUCCIÓN OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, BON-
ZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados
en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por
la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en
Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas
ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en
Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.

19

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizer y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve

10
10

El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Regulación No. 599 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO DEL OFICIO DE SANTAFE DE
BOGOTA, RA. (QUE VAN QUE LO(S) ANTERIORES) ME
MA(S) PUESTA(S) FOLIA

Luz Arriaga de Herber

IDENTIFICACION CON C.C. NO. (S)

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTA

NOTARIA SEXTO
BLOMENDEZ
BOGOTA

CON ENCARGO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
No. 78 ABR. 1989
HACE CONSTAR
Que el señor LUIZ DE HERRERA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Encargado
Division Consular
Generales

RECEIVED
2000 APR 28 1989

L

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

GERMAN CAVELIER
BOGOTÁ 8, COLOMBIA
CARRERA 49, No. 72-35

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 96 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

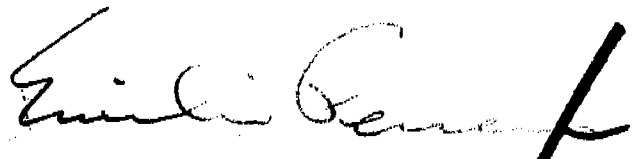
Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:


EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-comparecio, el Doctor SMILIO FERNANDEZ

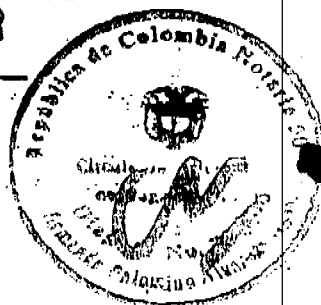
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 472991
expedida en 1/Ago 84 y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: R.D. MUÑOZ (MEXICANO)
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-comparecio, el Doctor 69mm

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2072724
expedida en 26 y la tarjeta profesional
número 937 del Ministerio de Justicia, con

el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C. 01 OCT. 1993

AUTORIZO LA ANTERIOR



h

1212

BJ

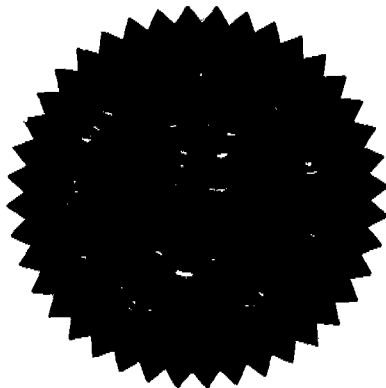
APOSTILLE

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

1. COUNTRY: UNITED STATES OF AMERICA
2. THIS PUBLIC DOCUMENT HAS BEEN SIGNED BY:
MICHAEL J MANNING
3. ACTING IN THE CAPACITY OF:
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
4. BEARS THE SEAL/STAMP OF:
MICHAEL J MANNING, NOTARY

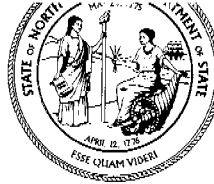
CERTIFIED

5. AT TRENTON, NEW JERSEY
6. THE 15TH DAY OF JUNE 2006
7. BY: Bradley Abelow, NEW JERSEY TREASURER
8. NO. A262620
9. SEAL/STAMP:
10. SIGNATURE



Bradley Abelow

STATE OF NORTH CAROLINA



Department of The
Secretary of State

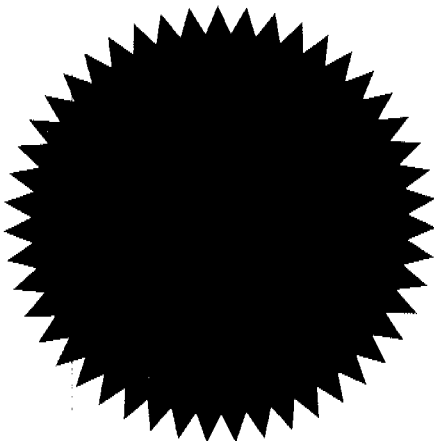
APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by JANET MORGAN
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 8TH DAY OF JUNE, 2006
7. by Secretary of State or Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 13837
9. Seal/Stamp
10. Signature



by:

Haley H. Montgomery
Haley H. Montgomery
Deputy Secretary of State

Elaine J. Marshall

Secretary of State



Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

STATE OF NORTH CAROLINA

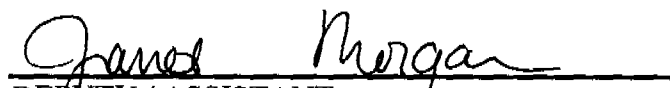
WAKE COUNTY

**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT SHIRLEY H. GRINSTEAD WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 26TH DAY OF MAY, 2006.


REGISTER OF DEEDS


DERUTY / ASSISTANT

(SEAL)

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

productos de
Microcapsula de liberación
Rápida

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Robin Dexter
541 Freedom Drive, Yardley, PA, 19067
United States of America
Citizen of United States of America

Michael J. Tomasik
26 Davis Drive, 27709 Research Triangle Park, NC
United States of America
Citizen of United States of America

Terrance M. Cannan
9009 Hometown Drive, . Raleigh, North Carolina 27615
United States of America
Citizen of United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Fast-Release Microcapsule Products

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

Dado y firmado hoy

Given and signed this

Firma

Signature

Robin Dexter

Robin Dexter

Michael J. Tomasik

Michael J. Tomasik

Terrance M. Cannan

Terrance M. Cannan

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

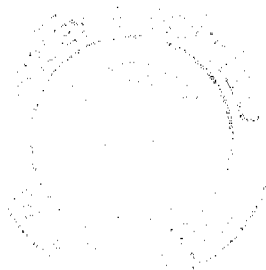
CO Assignment Form 01 11/98

A circular notary seal for Shirley H. Grinstead. The outer ring contains the text "SHIRLEY H. GRINEAD" at the top and "WAKE COUNTY, N.C." at the bottom. The inner circle contains the word "NOTARY" at the top, "PUBLIC" at the bottom, and three small stars in the center.

Witness my hand and official seal
this 21 day of April 2006.

My Commission Expires 7-8-2006

State of North Carolina)
) ss.:
County of Durham)



I, Shirley H. Grinstead, a Notary Public for said County and State, do hereby certify that **TERRANCE M. CANNAN** personally appeared before me this day and acknowledged the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this 18 day of April 2006.

Shirley H. Grinstead
Signature of Notary Public

My Commission Expires 7-8-06

Shirley H. Grinstead

10
21

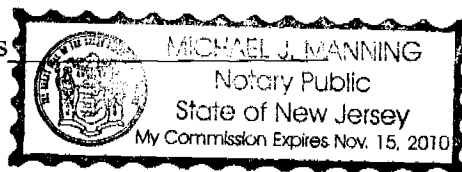
State of New Jersey
~~Commonwealth of Pennsylvania~~)
) ss.:
County of *Mercer*)

I, *Michael J. Manning*, a Notary Public for said County and Commonwealth, do hereby certify that **ROBIN DEXTER** personally appeared before me this day and acknowledged the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this *9th* day of *May* 2006

Michael J. Manning
Signature of Notary Public

My Commission Expires



14
20

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 08.15/07a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión marcado con el número 0000056388 por medio de la cual los inventores relacionados en la misma transfieren todos sus derechos sobre la invención titulada "*Productos de microcápsula de liberación rápida*" a favor de **BASF Aktiengesellschaft**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania y domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania.

Firmas de Robin Dexter, Michael J. Tomasik y Terrance M. Cannan.

Estado de Carolina del Norte)
) Declaración Juramentada:
Condado de Durham)

Yo, Shirley H. Grinstead, Notario Público de dicho Condado y Estado, por el presente certifico que **MICHAEL J. TOMASIK** compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida suscripción del anterior instrumento.

TESTIFICA mí firma y sello oficial

Hoy 21 de Abril de 2006.

Firma Ilegible
Firma del Notario Público
Shirley H. Grinstead

Mí Comisión Vence 7-8-2006

Estado de Carolina del Norte)
) Declaración Juramentada:
Condado de Durham)

Yo, Shirley H. Grinstead, Notario Público de dicho Condado y Estado, por el presente certifico que **TERRANCE M. CANNAN** compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida suscripción del anterior instrumento.

TESTIFICA mi firma y sello oficial

Hoy 18 de Abril de 2006.

Firma Ilegible

Firma del Notario Público
Shirley H. Grinstead

Mi Comisión Vence 7-8-2006

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE
CONDADO DE WAKE

CERTIFICADO DEL REGISTRADOR DE ESCRITURAS INDICANDO QUE EL
NOTARIO PÚBLICO ERA EN NOTARIO EN EJERCICIO
AL MOMENTO DE FIRMAR

YO, LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS DEL MENCIONADO
CONDADO Y ESTADO, POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE SHIRLEY H. GRINSTEAD
ERA AL MOMENTO DE FIRMAR EL ANTERIOR (O ANEXO) CERTIFICADO, UN
NOTARIO PÚBLICO DEBIDAMENTE COMISIONADO Y CALIFICADO EN Y PARA EL
CONDADO DE WAKE, ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, Y COMO TAL A SUS ACTOS
OFICIALES SE LE DEBEN OTORGAR PLENA FE Y CRÉDITO; Y ADICIONALMENTE
QUE SU FIRMA EN EL PRESENTE ESTÁ HECHA DE SU PROPIO PUÑO Y LETRA.
EN TESTIMONIO DE LO CUAL, AL PRESENTE HE FIRMADO Y FIJADO MÍ SELLO
DE OFICIO HOY 26 DE MAYO DE 2006.

(SELLO)



Firma Ilegible
REGISTRADOR DE ESCRITURAS

Firma Ilegible
SUPLENTE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por JANET MORGAN

3. actuando en calidad de REGISTRADOR DE ESCRITURAS SUPLENTE

LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS

4. lleva el sello/estampilla de CONDADO DE WAKE, CAROLINA DEL NORTE

CERTIFICADO

5. En Raleigh, Carolina del Norte

6. El 8 DE JUNIO DE 2006

7. por el Suplente del Secretario de Estado, Estado de Carolina del Norte

8. No. **13837**

9. Sello/estampilla:

10. Firma



Firma Ilegible

Por: Haley H. Montgomery
Secretario Suplente de Estado

Firma Ilegible
Secretario de Estado

Estado de Nueva Jersey

Condado de *Mercer*

)
) Declaración Juramentada:
)

Yo, *Michael J. Manning*, Notario Público de dicho Condado y Estado, por el presente certifico que **ROBIN DEXTER** compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida suscripción del anterior instrumento.

TESTIFICA mi firma y sello oficial

Hoy 9 de Mayo de 2006

Firma Ilegible
Notario Público

Mí Comisión Vence

MICHAEL J. MANNING
Notario Público
Estado de Nueva Jersey
Mi Comisión Vence Nov. 15 de 2010

Diego Felipe
Cruz Zamora

H

223

APOSTILLA

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTUBRE 1961)

- 1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
- 2. ESTE DOCUMENTO PÚBLICO HA SIDO FIRMADO POR:
MICHAEL J MANNING
- 3. ACTUANDO EN CALIDAD DE:
NOTARIO PÚBLICO DE NUEVA JERSEY
- 4. LLEVA EL SELLO/ESTAMPILLA DEL:
MICHAEL J MANNING, NOTARIO

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
701 AGO 21 A 10:42
BOM
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

CERTIFICADO

- 5. En TRENTON, NUEVA JERSEY
- 6. EL 15 DE JUNIO DE 2006
- 7. POR: Bradley I. Abelow, TESORERO DE NUEVA JERSEY
- 8. NO. A262620
- 9. SELLO/ESTAMPILLA
- 10. FIRMA

645595
DIEGO I. VARGAS
SECRETARÍA DE ESTADO
RELACIONES EXTERIORES
TRENTON



Firma ilegible

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-9089/WPCL002G/COLO 00361-841-174-2

Diego I. Vargas

Diego Felipe
Cody & Zhenya

18

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
8 September 2006 (08.09.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/092409 A3

(51) International Patent Classification:
B01J 13/16 (2006.01) *A01N 25/28* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2006/060359

(22) International Filing Date: 1 March 2006 (01.03.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/656,895 1 March 2005 (01.03.2005) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **DEXTER, Robin** [US/US]; 541 Freedom Drive, Yardley, PA 19067 (US). **TOMASIK, Michael J.** [US/US]; 26 Davis Drive, 27709 Research Triangle Park, NC (US). **CANNAN, Terrance M.** [US/US]; 9009 Hometown Drive, Raleigh, North Carolina 27615 (US).

(74) Common Representative: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
22 March 2007

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: FAST-RELEASE MICROCAPSULE PRODUCTS

(57) Abstract: The present invention provides a process for the preparation of microcapsule compositions, methods for using those microcapsule compositions, compositions containing those microcapsule compositions and microcapsules prepared by the process of the present invention. A water absorbant is added to the core of the microcapsules in order to improve the storage of the microcapsules. The microcapsules contain herbicides, insecticides and fungicides.

WO 2006/092409 A3

24
25

Fast-Release Microcapsule Products

The present invention provides a process for the preparation of microcapsule compositions, methods for using those microcapsule compositions, compositions containing those microcapsule compositions and microcapsules prepared by the process of the present invention.

The preparation of microcapsule compositions by interfacial polymerization is well known in the art (see, for example, U.S. 3,577,515; U.S. 4,280,833; and U. S. 5,310,721). In those patents, microcapsule compositions are prepared in a similar fashion by reaction an emulsion containing various emulsifiers, a first wall forming component, material to be encapsulated and water with a complementary second wall forming component.

Although those processes are useful for the preparation of certain microcapsule compositions, there still is a need in the art for fast release microcapsules and a process to prepare such microcapsule compositions.

The achievement of a preferred balance of storage stability with bioactivity requires careful control of the shell wall properties. A thick, non-permeable wall will provide good storage stability for capsule suspensions or spray-dried powders produced from capsule suspension but may have very poor bioactivity.

In actual application conditions in the field, the release rate is dependent on ambient conditions: weather, soil temperature, wetting and drying, direct sunlight and mechanical treatment, all of which can cause a change in release rate or cause rupture of the capsules. Such a dependency can cause variability of the bioactivity under some conditions that may limit the usefulness of the product.

In certain applications it is desirable to have a storage-stable product provided as a microcapsule dispersion in an aqueous based formulation or spray-dried powder derived from the microcapsule dispersion, which will release the active ingredient more rapidly on application, i.e. dilution in water, so that variability is minimized.

It is the object of this invention to describe processes and compositions of microcapsules which have storage stability (with wall compositions similar to normal capsules) but which are modified so as to release the active ingredient more rapidly on dilution in water.

Normal capsules and their preparation process have been described (US Patents 5,910,314, 5,705,174 to BASF) wherein salts are incorporated into the external aque-

ous phase of the microcapsule suspension but these microcapsules leave room for improvement, for example regarding fast release properties.

It is also an object of the present invention to provide fast release microcapsules.

5

It is also an object of the present invention to provide a process for the preparation of stable microcapsule compositions that in agronomical use exhibit fast-release properties.

10 Furthermore, it is desirable to provide new formulations for the treatment of seeds, since seed treatment provides the farmer a convenient way to protect seed from fungal or insecticidal infestation. Herein, it is furthermore desirable to modify the release profile such that the active ingredient can be made bioavailable shortly after sowing.

15 It is therefore also an object of the present invention to provide a formulation suitable for seed treatment.

In the microencapsulated products of the invention, bioactive materials are contained in a wall or shell. The shell is designed with a chemical composition and thickness that
20 allows for adequate long-term storage stability together with sufficiently rapid release of the active ingredient to provide the required bioactivity.

The procedure for incorporating ingredients that modify the behavior of the capsules when diluted in water is also an embodiment of this invention.

25 Accordingly, this invention relates to a microcapsule composition that is stable on storage and allows fast release of the capsule contents at the time of application.

Another embodiment of this invention relates to the process for making the microcapsule composition.

30

Yet another embodiment of the invention relates to the use of the microcapsule compositions of the invention to control undesired plants.

The present invention relates to a storage stable microcapsule composition wherein the
35 active ingredient and finely divided material, present as either a suspension or emulsion, that will take up water upon dilution are contained within the microcapsule.

The invention also relates to the process for making such a microcapsule composition. In particular, the invention relates to a process for the preparation of a microcapsule
40 composition which process comprises:

- (1.1) mixing a water immiscible solvent and/or at least one water immiscible active ingredient and a water immiscible surfactant or a mixture of water immiscible surfactants;
- 5 (1.2) adding to this mixture a water absorbant component, and
- (1.3) homogenizing the mixture yielding a dispersion with a medium particle size of the dispersed particles of less than 2 μm , yielding mixture (I)
- 10 (2) subsequently combining mixture (I) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (II);
- (3) combining mixture (II) with an aqueous phase comprising water soluble salt and a water soluble emulsifier mixture (IV) and
- 15 (4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2.

After step (4), an anti- settling agent can be added.

- 20 The homogenizing of step (1.3) can be performed, for example via sufficiently high shear mixer (such as produced by Waring, IKA or Ross). The combining of step (2), can be performed for example under agitation (for example under low shear mixing conditions such as low speed agitation or static mixers). The combining of step (3), can be performed for example under mechanical high shear agitation or sonication. The
- 25 combining of step (4), can be performed for example under low speed agitation via mechanical agitation or static mixers.

The term "at least one water immiscible active ingredient" means that either one or a combination of at least two water immiscible active ingredients can be used.

- 30 Another embodiment of the above-mentioned process is characterized in that after step (1.3), a further step is introduced, in which mixture (I) is combined with at least one water immiscible active ingredient (I), yielding mixture (II). The combining can be performed for example under low shear agitation or static mixer.

- 35 The water immiscible active ingredient (or water immiscible active ingredients) of step 1.3 can be either identical with the water immiscible active ingredient (or water immiscible active ingredients) of step 1.4 or different from the water immiscible active ingredient (or water immiscible active ingredients) of step 1.3. In a preferred embodiment,
- 40 the water immiscible active ingredient (or water immiscible active ingredients) of step 1.3 is (are) identical with the water immiscible active ingredient (or water immiscible active ingredients) of step 1.4.

In the process of the present invention, the water adsorbant component is added in the form of

- (a) an aqueous solution of the water adsorbant component;
- 5 (b) a suspension of the water adsorbant component in a water immiscible solvent;
- (c) a dispersion of water adsorbant component in water.

In one embodiment of the present invention, the process comprises the following step

- 10 (1) Combining under agitation an internal phase water absorbing component (I),
(which is a phase comprising a water adsorbing component) obtainable by
(1.1) mixing a water immiscible solvent and/or a portion of a water immiscible ac-
tive ingredient and water immiscible surfactants or emulsifiers,
(1.2) adding to this mixture an aqueous solution of the water adsorbant compo-
15 nent, and
(1.3) homogenizing the mixture yielding an emulsion with a medium particle size
of the emulgated particles of less than 2 μm ;
(1.4) with an internal phase comprising an active ingredient, yielding a mixture
(II),
20 (2) subsequently combining under agitation mixture (II) with a microcapsule wall
forming monomer 1 yielding mixture (III);
(3) combining mixture (III) under agitation with an aqueous phase comprising water
25 soluble salt and emulsifier yielding mixture (IV) and
(4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2 and option-
ally subsequently with an anti-settling agent.

- 30 In a preferred embodiment, 15% by weight-100% by weight, more preferably 35% by
weight-100% by weight, most preferably 100% by weight from the total amount of the
water immiscible active ingredient(s) is used in step 1.1 (respectively step (A) la)); and
0% by weight-85% by weight, more preferably 0% by weight-65% by weight, most
preferably 0% by weight from the total amount of the water immiscible active ingredi-
35 ent(s) in step 1.4 (respectively step (A) lc); wherein the sum of the portions of the water
immiscible active ingredient(s) is 100% by weight.

- 40 The process of the invention can be conducted at various temperature ranges. It may
be advantageous to perform the process of the present invention at elevated tempera-
ture ranges. For example, the process may be conducted at a temperature from 20°C
to 95°C, preferably from 35°C to 85°C.

The microcapsules are formed in an aqueous salt solution using interfacial polymerization.

- 5 The internal phase of the microcapsules is processed differently than with the known process to prepare microcapsules, so as to incorporate within it finely divided materials, which will take up water, in general by an osmotic process ("internal phase water absorbing component (I)").

10 Microcapsules made in this way are stable and do not swell.

The water adsorbant component can be selected from the group consisting of salts, such as inorganic or organic salts, or mixtures of salts, or a low molecular organic compound and water attracting materials (e.g. polymers).

15 As set forth above, the the water adsorbant component is added in the form of

- (a) an aqueous solution of the water adsorbant component, wherein preferably, the water adsorbant is a salt or a low molecular organic compound, more preferably a salt such as inorganic or organic salts, or mixtures of salts;
- 20 (b) a suspension of the water adsorbant component in a water immiscible solvent; , wherein preferably, the water adsorbant is a salt or a low molecular organic compound, more preferably a salt such as inorganic or organic salts, or mixtures of salts; or
- 25 (c) a dispersion of water adsorbant component in water, wherein the water adsorbant component is a water attracting material (or swelling material).

In these embodiments, the following materials water adsorbant materials are generally used:

- 30 1. (b) Dispersions (suspensions (c)) of a solid (water adsorbant component) which is soluble in water but not in a nonpolar organic solvent. For example salts, such as inorganic or organic salts, or mixtures of salts, for example salts, which comprise as cationic component alkaline metals such as sodium, potassium; or earth alkaline metals such as calcium or magnesium and as anionic component a halogen,
- 35 for example-fluoride, chloride, bromide or anions of anorganic acids such as borate, carbonate, bicarbonate, nitrate, aluminate, silicate, monophosphate, biphenylphosphate, triphosphate, monosulfate, bisulfate, formate, acetate, propionate, citrate, lactate, preferably salts, which comprises as cationic component alkaline metals such as sodium, potassium or earth alkaline metals such as magnesium,
- 40 and as anionic component chloride, sulfate, carbonate or bicarbonate for example sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, sodium bicarbonate, potassium carbonate, most preferably sodium chloride, magnesium sulfate, sodium

bicarbonate and potassium carbonate can be finely milled and incorporated in the core. Alternatively, also low molecular organic compounds such as propylene glycol, ethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, ethoxylated glucose, propoxylated glucose, ethoxylated glycerine, hydrogenated starch hydrolysate, glucose glutamate monnitol, sorbital and glycerinmannitol, sorbital or glycerin can be used. Preferably, a salt is used.

2. (a) (Aqueous) Solutions of salts, such as inorganic or organic salts, or mixtures of salts, for example salts, which comprise as cationic component alkaline metals such as sodium, potassium; or earth alkaline metals such as calcium or magnesium and as anionic component a halogen, for example-fluoride, chloride, bromide or anions of anorganci acids such as borate, carbonate, bicarbonate, nitrate, aluminate, silicate, monophosphate, biphosphate, triphosphate, monosulfate, bisulfate, formate, acetate, propionate, citrate, lactate, preferably salts, which comprises as cationic component alkaline metals such as sodium, potassium or earth alkaline metals such as magnesium, and as anionic component chloride, sulfate, carbonate or bicarboante for example sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, sodium bicarbonate, potassium carbonate, most preferably sodium chloride, magnesium sulfate, sodium bicarbonate and potassium carbonate can be emulsified into the capsule core. Alternatively, also solutions of low molecular organic compounds such as propylene glycol, ethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, ethoxylated glucose, propoxylated glucose, ethoxylated glycerine, hydrogenated starch hydrolysate, glucose glutamate monnitol, sorbital and glycerin, mannitol, sorbital or glycerin can be used. Preferably, a salt is used.

The use of carbonates as salts is effective because as well as the osmotic effect of swelling by water transfer, at low pH there is a more rapid swelling possibly produced by evolution of carbon dioxide gas. Thus, for options 1 (b) and 2 (a) especially preferred salts are those which comprise as cationic component sodium, potassium, calcium or magnesium and as anionic component carbonate or bicarbonate- for example sodium bicarbonate, potassium carbonate

Further it is also possible to incorporate other water absorbing or swelling materials as internal phase water absorbing component, wherein said water adsorbing or swelling materials are used in the process of the present invention in form of a dispersion of water adsorbant component in water. Examples of e.g. polymers, preferably crosslinked organic polymers, for instance polyacrylamide or polyvinyl pyrrolidone, pyrrolidone copolymers, polydextrose and cellulosic materials.

These usually do not dissolve in the water transferred but absorb the water and swell.

In either case the internal phase water absorbing component (I) (as dispersion or emulsion of the water soluble material in the core material) is prepared as a separate phase prior to microencapsulation.

- 5 The diameter of the emulsified droplets or dispersed particles must be smaller than the intended microcapsule diameter, preferably the medium particle size of said emulsified droplets or dispersed particles is less than 2 μm most preferably less than 1 μm median in diameter.
- 10 The process of dispersion or emulsification requires usually the use of water-immiscible dispersing agents or emulsifiers, which do not interfere with the chemical reactions during microencapsulation.

- Water-immiscible solvents may be included in the core material for convenience in preparing the dispersion or emulsion of the water absorbing substance.
- 15

- Examples of water-immiscible surfactants (dispersing agents or emulsifiers) are known to the expert, disclosure can be found in the examples and in US 5,705,174 enclosed to this application by reference. Examples of water-immiscible dispersing agents or emulsifiers include, but are not limited to fatty acid esters, fatty acid polyethylene glycol esters such as 12-Hydroxystearic acid, polyethylene glycol copolymers amide ester surfactants, C10 to C16 amides, sorbitan polyethylene glycol esters, alkylpolyglycosides, alkyl ether citrates. A preferred water-immiscible surfactant is a 12-Hydroxystearic acid, polyethylene glycol copolymer.
- 20

- Examples of water-immiscible solvents are known to the expert, disclosure can be found in the examples and in US 5,705,174 enclosed to this application by reference. Examples for said solvents are aromatic and/or aliphatic hydrocarbons, e.g. those as described in the examples of the instant application.
- 25

- Water immiscible solvent means that every solvent, which has a water solubility of less than 50%, preferably less than 25%, more preferably less than 10% and most preferably less than 5% and which do not react undesirably with any of the ingredients used in the invention process.
- 30

- For example, the following water immiscible solvents can be used:
- 35 salt water-immiscible hydrocarbons, aromatic chlorinated hydrocarbons, chlorinated maleic hydrocarbons, ketones, long chain esters and mixtures thereof, for example C8 to C11 aromatic petroleum derivatives (aromatic hydrocarbons) with a solubility in water < 0.1% (w/w) and a distillation range from 130°C to 300°C (commercial available
- 40 under the following brand names: Solvesso 100, Solvesso 150, Solvesso 200, Solvesso 150ND, solvesso 200ND, Aromatic 150, Aromatic 200, Hydrosol A 200,

- Hydrosol A 230/270, Caromax 20, Caromax 28, Aromat K 150, Aromat K 200, Shellsol A 150, Shellsol A 100, Fin FAS-TX 150, Fin FAS-TX 200), Xylene, Cyclohexane, Cyclopentane, Pentane, Hexane, Heptane, 2-Methylpentane, 3-Methylpentane, 2-Methylhexane, 3-Methylhexane, 2-Methylbutane, 2,3-Dimethylbutane, Methylcyclopentane, Methylcyclohexane, 2,3-Dimethylpentane, 2,4-Dimethylpentane, Benzene, 1-Pentene, 2-Pentene, 1-Hexene, 1-Heptene, Cyclohexen, 1-Butanol, Ethylvinylether, Propylether, Isopropylether, Butylvinylether, Butylethylether, 1,2-Epoxybutane, Furan, Tetrahydropyran, 1-Butanal, 2-Methylpropanal, 2-Pentanone, 3-Pentanone, Fluorbenzene, Hexafluorbenzene, Ethylformate, Propylformate, Isopropylformate, Ethylacetate, Vinylacetate, Isopropylacetate, Ethylpropionate, Methylacrylate, Ethylacrylate, Methylmethacrylate, Chlorethane, 1-Chloropropane, 2-Chloropropane, 1-Chlorbutane, 2-Chlorobutane, 1-Chloro-2-methylpropane, 2-Chloro-2-methylpropane, 1-Chloro-3-methylbutane, 3-Chloropropene, Dichlormethane, Trichlormethane, Tetrachlormethane, 1,1-Dichloroethane, 1,2-Dichloroethane, 1,2-Dichloropropane, 1,1,1-Trichloroethane, 1,1-Dichlorethylene, 1,2-Dichlorethylene, Trichlorethylene, Brommethane, 1-Bromopropane, 2-Bromopropane, 1-Bromobutane, 2-Bromobutane, 2-Bromo-2-methylpropane, Bromomethylene, Iodomethane, Iodoethane, 2-Iodopropane, Trichlorofluoromethane, Dichlorofluoromethane, Dibromofluoromethane, Bromchlormethane, Bromochlorfluoromethane, 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane, 1,1,2,2-Tetrachlorodifluoroethane, 1,2-Dibromotetrafluoroethane, 1,2-Dibromo-1,1-Difluoroethane, 1,1-Dichloro-2,2-Difluoroethylene, Propionitrile, Acrylonitrile, Methacrylonitrile, Triethylamine, carbon disulfide, 1-Butanethiole, Methylsulfide, Ethylsulfide and Tetramethylsilane
- 25 Examples of suitable anti settling agents or thickener are known to the expert, examples are polysaccharides or organic layer materials such as Xanthan Gum (Kelzan® of Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) or Veegum® (R.T. Vanderbilt) or Attaclay® (Engelhardt).
- 30 Examples of suitable water soluble emulsifiers are known to the expert, examples are In particular, emulsifiers such as ethoxylated lignosulfonic acid salts, lignosulfonic acid salts such as alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of lignosulfonic acid, oxidized lignins, lignin salts, salts of styrene-maleic anhydride copolymers, salts of partial esters of styrene-maleic anhydride copolymers, partial salts of polyacrylic acid
- 35 terpolymers, wehre in sodium, potassium, magnesium, calcium and ammonium salts are generally preferred; naphthalenesulfonic acid, phenolsulfonic acid, dibutyl naphthalenesulfonic acid, alkylarylsulfonates, alkyl sulfates, alkylsulfonates, fatty alcohol sulfates, fatty acids and sulfated fatty alcohol glycol ethers, furthermore condensates of sulfonated naphthalene and naphthalene derivatives with formaldehyde, condensates
- 40 of naphthalene or of naphthalenesulfonic acid with phenol and formaldehyde, polyoxyethylene octylphenol ether, ethoxylated isooctylphenol, octylphenol, nonylphenol, alkylphenol polyglycol ethers, tributylphenyl polyglycol ether, tristearylphenyl polyglycol

- ether, alkylaryl polyether alcohols, alcohol and fatty alcohol ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers, ethoxylated polyoxypropylene, lauryl alcohol polyglycol ether acetal, sorbitol esters, lignosulfite waste liquors and methylcellulose; preferably ethoxylated lignosulfonic acid salts, and oxidized lignins,
- 5 more preferably ethoxylated lignosulfonic acid salts being more preferred most preferred the sodium salt of ethoxylated acid being.

Examples of water-soluble salts that can be used in step (3) are known to the expert, examples are

- 10 alkali metal salts of halogens such as chloride, fluoride, bromide preferably chloride or of or of the anionic component of anorganic acids such as sulfates, nitrates, hydrogen sulfates, phosphates, mono hydrogenphosphates, dihydrogenphosphates, for example lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, lithium nitrate, sodium sulfate, potassium sulfate, sodium monohydrogen sulfate, potassium monohydrogen sulfate,
- 15 sodium dihydrogen phosphate, potassium dihydrogen phosphate; earth alkaline metal salts of halogens such as chloride, fluoride, bromide preferably chloride or of the anionic component of inorganic acids such as sulfates and nitrates, for example such as magnesium chloride, calcium chloride, magnesium nitrate, calcium nitrate, magnesium sulfate; and ammonium salts of halogens such as chloride, fluoride, bromide preferably
- 20 chloride or of the anionic component of inorganic acids such as sulfates, phosphates, monohydrogenphosphates or dihydrogenphosphates, for example ammonium chloride, ammonium sulfate, ammonium monohydrogen phosphate, ammonium dihydrogen phosphate; preferably sodium chloride, potassium chloride, calcium chloride and magnesium sulfate, most preferably magnesium sulfate.

- 25 The following microcapsule wall forming monomer 1 can be used: polyisocyanate, a polyacid chloride, a polychloroformate or a polysulfonyl chloride Preferred is a polyisocyanate. Polyisocyanates which are suitable for use include di- and triisocyanates where the isocyanate groups are attached to an aliphatic or aromatic group. Suitable
- 30 polyisocyanates include tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenylene isocyanate, 2,4,4'-diphenyl ether triisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 4,4',4''-triphenylmethane triisocyanate and the like with poly-
- 35 polymethylene polyphenylene isocyanate being preferred.

The following microcapsule wall forming monomer 2 can be used: a polyamine or a polyol. Preferred is a polyamine.

- 40 Polyamines suitable for use in the process of the present invention include ethylenediamine, propylene-1,4-diamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepent-

34

tamine, pentaethylenehexamine, 4,9-dioxadodecane-1,12-diamine, 1,3-phenylenediamine, 2,4- and 2,6-toluenediamine, 4,4'-diaminodiphenylmethane and the like with 1,6-hexamethylenediamine being preferred. Hydrochloride salts of those polyamines may also be used in the process of the present invention.

5

Active ingredients that can be used in the microcapsule compositions of the invention include herbicides, insecticides, acaricides, nematocides, fungicides, safeners, algicides, molluscicides, mildewicides, ectoparasiticides and the like, which are liquid at process temperature and/or soluble in a water immiscible (which is a non-polar) solvent.

10

Thus, the term "water immiscible ingredient" within the meaning of the invention refers at least one compound selected from the group consisting of fungicides, insecticides, nematocides, herbicide and/or safener

15

For example, the following list of pesticides together with which the compounds according to the invention can be used, is intended to illustrate the possible combinations, but not to impose any limitation:

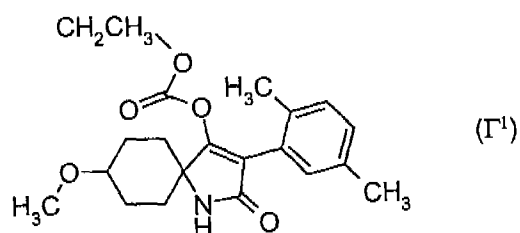
A.1. Organo(thio)phosphates: azinphos-methyl, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorfenvinphos, diazinon, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malathion, methidathion, methyl-parathion, oxydemeton-methyl, paraoxon, parathion, phenthoate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, sulprophos, tetrachlorvinphos, terbufos, triazophos, trichlorfon;

A.2. Carbamates: alanycarb, bendiocarb, benfuracarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, furathiocarb, methiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, thiodicarb, triazamate;

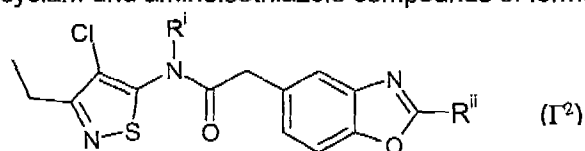
A.3. Pyrethroids: allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyphenothrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, zeta-cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, imiprothrin, lambda-cyhalothrin, permethrin, prallethrin, pyrethrin I and II, resmethrin, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin;

A.4. Growth regulators: a) chitin synthesis inhibitors: benzoylureas: chlorfluazuron, cyramazin, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazole, clofentazine; b) ecdysone antagonists: halofenozide, methoxyfenozide, tebufenozide, azadirachtin; c) juvenoids: pyriproxyfen, methoprene, fenoxycarb; d) lipid biosynthesis inhibitors: spiroticlofen, spiromesifen, a tetroneic acid derivative of formula Γ^1 ,

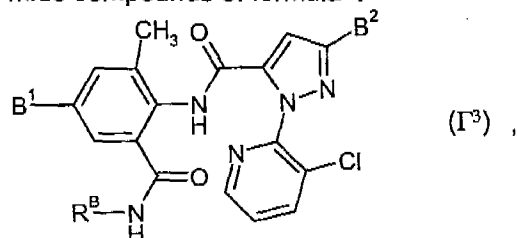
35



- A.5. Nicotinic receptor agonists/antagonists compounds: clothianidin, dinotefuran, thiacloprid;
- 5 A.6. GABA antagonist compounds: acetoprole, endosulfan, ethiprole, fipronil, vaniliprole;
- A.7. Macrocyclic lactone insecticides: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad;
- A.8. METI I acaricides: fenazaquin, pyridaben, tefufenpyrad, tolfenpyrad;
- 10 A.9. METI II and III compounds: acequinocyl, fluacyprim, hydramethylnon;
- A.10. Uncoupler compounds: chlorfenapyr;
- A.11. Oxidative phosphorylation inhibitor compounds: cyhexatin, diafenthiuron, fenbutatin oxide, propargite;
- A.12. Moulting disruptor compounds: cryomazine;
- 15 A.13. Mixed Function Oxidase inhibitor compounds: piperonyl butoxide;
- A.14. Sodium channel blocker compounds: indoxacarb, metaflumizone;
- A.15. Various: benclothiaz, bifentazate, flonicamid, pyridalyl, pymetrozine, sulfur, thio-
- 20 cyclam and aminoisothiazole compounds of formula Γ^2 ,



wherein Rⁱ is -CH₂OCH₂CH₃ or H and Rⁱⁱ is CF₂CF₂CF₃ or CH₂CH(CH₃)₃, anthranila-



- 25 wherein B¹ is hydrogen or a chlorine atom, B² is a bromine atom or CF₃, and R^B is CH₃ or CH(CH₃)₂, and malononitrile compounds as described in JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, or JP 2004 99597, N-R'-2,2-dihalo-1-R''cyclo-propanecarboxamide-2-(2,6-dichloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolyl)hydrazone or N-R'-2,2-di(R''')propionamide-2-(2,6-dichloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-

hydrazone, wherein R' is methyl or ethyl; halo is chloro or bromo, R'' is hydrogen or methyl and R''' is methyl or ethyl;

Fungicide such as

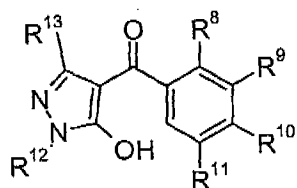
- 5 1. Strobilurins such as
 Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, Orysastrobin, (2-Chlor-5-[1-(3-methyl-benzyloxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, (2-Chlor-5-[1-(6-methyl-pyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethyl ester, 2-(ortho-((2,5-Dimethylphenyl-oxymethylen)phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester;
- 10 2. Carboxamides such as
 - Carbonsäureanilide: Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Pen-
 15 thiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-brom-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-trifluor-methyl-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-chlor-3'-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-di-chlor-4-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure (2-cyano-phenyl)
 20 amid;
 - Carbonsäuremorpholide: Dimethomorph, Flumorph;
 - Benzoessäureamide: Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide;
 - Sonstige Carbonsäureamide: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-methansulfonylamino-3-
 25 methyl-butyramid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-ethansulfonylamino-3-methyl-butyramid;
3. Azoles such as
 - Triazoles: Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenoconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutriafol,
 30 Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazole, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;
 - Imidazoles: Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
 - Benzimidazole: Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole;
 35 - varous: Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole;
4. Nitrogenous heterocyclyl compounds such as
 - Pyridines: Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-pyridin;
 - Pyrimidines: Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Mepanipyrim, Nuarimol,
 40 Pyrimethanil;
 - Piperazine: Triforine;
 - Pyrrole: Fludioxonil, Fenpiclonil;

- Morpholine: Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
- Dicarboximide: Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- varous: Acibenzolar-S-methyl, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Diclomezine, Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Othilinone, Probenazole,
- 5 Proquinazid, Quinoxifen, Tricyclazole, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 2-Butoxy-6-iodo-3-propyl-chromen-4-on, 3-(3-Brom-6-fluoro-2-methyl-indol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-sulfonsäuredimethylamid;
- 5. Carbamate und Dithiocarbamate
 - - Carbamates: Diethofencarb, Flubenthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, 3-(4-Chlor-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-propionsäure-methylester, N-(1-(1-(4-cyanophenyl)ethansulfonyl)-but-2-yl) carbaminsäure-(4-fluor-phenyl)ester;
- 10 6. Other fungicides such as
 - organometallic compounds: fentin salts;
 - 15 - sulfur-containing heterocycliyl compounds: isoprothiolane, dithianon;
 - organophosphorus compounds: edifenphos, fosetyl, fosetyl-aluminum, iprobenfos, pyrazophos, tolclofos-methyl,
 - organochlorine compounds: thiophanate-methyl, chlorothalonil, dichlofluamid, tolylflu-anid, flusulfamide, phthalide, hexachlorbenzene, pencycuron, quintozene;
 - 20 - nitrophenyl derivatives: binapacryl, dinocap, dinobuton; Thiophanate Methyl,
 - others: spiroxamine, cyflufenamid, cymoxanil, metrafenone

Herbicides such as

- 25 b1) lipid biosynthesis inhibitors such as z.B. Chlorazifop, Clodinafop, Clofop, Cyhalo-fop, Ciclofop, Fenoxaprop, Fenoxaprop-p, Fenthiaprop, Fluazifop, Fluazifop-P, Haloxy-fop, Haloxyfop-P, Isoxapyrifop, Metamifop, Propaquizafop, Quizalofop, Quizalofop-P, Trifop, Butoxydim, Cycloxydim, Profoxydim, Sethoxydim, Tepraloxymid, Tralkoxydim, Butylate, Cycloate, Diallat, Dimepiperat, EPTC, Esprocarb, Ethiolate, Isopolinate, Methi-obencarb, Molinate, Orbencarb, Pebulate, Prosulfocarb, Sulfallat, Thiobencarb, Thio-carbazil, Triallat, Vernolat, Benfuresat, Ethofumesat and Bensulid;
- 30 b2) ALS inhibitors such as Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron, Chlorimuron, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron, Flaza-sulfuron, Flupyralsulfuron, Foramsulfuron, Halosulfuron, Imazosulfuron, Iodosulfuron,
- 35 Mesosulfuron, Metsulfuron, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron, Prosulfuron, Py-razosulfuron, Rimsulfuron, Sulfometuron, Sulfosulfuron, Thifensulfuron, Triasulfuron, Tribenuron, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron, Tritosulfuron, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Cloransulam, Diclosulam, Florasulam, Flumetsulam, Metosulam, Penoxsulam, Bispyribac, Pyriminobac, Propoxycarbazone,
- 40 Flucarbazone, Pyribenzoxim, Pyriftalid und Pyriothiobac; sofern der pH Wert < 8 ist Verbindungen, die die Photosynthese inhibieren wie Atraton, Atrazine, Ametryne, A-ziprotryne, Cyanazine, Cyanatryn, Chlorazine, Cyprazine, Desmetryne, Dimethametry-

- ne, Dipropetryn, Eglinazine, Ipazine, Mesoprazine, Methometon, Methoprotryne, Procyazine, Proglinazine, Prometon, Prometryne, Propazine, Sebuthylazine, Secbumeton, Simazine, Simeton, Simetryne, Terbumeton, Terbutylazine and Terbutryne;
- b4) protoporphyrinogen-IX oxidase inhibitors such as Acifluorfen, Bifenox, Cchlo-
- 5 methoxyfen, Chlornitrofen, Ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen, Fluoronitrofen, Fomesafen, Furyloxyfen, Halosafen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Pyraflufen, Cinidon-ethyl, Flumiclorac, Flumioxazin, Flumipropyn, Fluthiacet, Thidiazimin, Oxadiazon, Oxadiargyl, Azafenidin, Carfentrazone, Sulfentrazone, Pentoxazone, Benzfendizone, Butafenacil, Pyraclostrobin, Proflumazone, Flufenpyr, Flupropazone, Nipyraclofen and Etnipromid;
- 10 b5) bleacher herbicides such as Metflurazon, Norflurazon, Flufenican, Diflufenican, Picolinafen, Biflufenican, Fluridone, Flurochloridone, Flurtamone, Mesotrione, Sulcotrione, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Benzofenap, Pyrazolynate, Pyrazoxyfen, Benzobicyclon, amitrole, clomazone, Aclonifen, 4-(3-trifluormethylphenoxy)-2-(4-
- 15 trifluoromethylphenyl)pyrimidin, und 3-heterocyclyl-substituierte Benzoylderivate der Formel (vgl. WO-A-96/26202, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117 und WO-A-97/41118)



- 20 in which the variables R^8 to R^{13} are as defined below:

R^8, R^{10} are hydrogen, halogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -haloalkyl, C_1 - C_6 -alkoxy, C_1 - C_6 -haloalkoxy, C_1 - C_6 -alkylthio, C_1 - C_6 -alkylsulfinyl or C_1 - C_6 -alkylsulfonyl;

- 25 R^9 is a heterocyclic radical selected from the group consisting of such as thiazol-2-yl, thiazol-4-yl, thiazol-5-yl, isoxazol-3-yl, isoxazol-4-yl, isoxazol-5-yl, 4,5-dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-dihydroisoxazol-4-yl and 4,5-dihydroisoxazol-5-yl, where the nine radicals mentioned may be unsubstituted or mono- or polysubstituted, e.g. mono-, di-, tri- or tetrasubstituted, by halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -haloalkoxy or C_1 - C_4 -alkylthio;
- 30

R^{11} is hydrogen, halogen or C_1 - C_6 -alkyl;

R^{12} is C_1 - C_6 -alkyl;

35

R^{13} is hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl, if the pH is < 8 ;

b9) mitose inhibitors such as Benfluralin, Butralin, Dinitramine, Ethalfluralin, Fluchloralin, Isopropalin, Methalpropalin, Nitratin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamine,

- Profluralin, Trifluralin, Amiprofos-methyl, Butamifos, Dithiopyr, Thiazopyr, Propyzamide, Chlorthal, Carbetamide, Chlorpropham and Propham;
- b10) VLCFA inhibitors such as Acetochlor, Alachlor, Butachlor, Butenachlor, Delachlor, Diethatyl, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethenamid-P, Metazachlor, Metolachlor, S-
- 5 Metolachlor, Pretilachlor, Propisochlor, Prynachlor, Terbuchlor, Thenylchlor, Xylachlor, CDEA, Epronaz, Diphenamid, Napropamide, Naproanilide, Pethoxamid, Flufenacet, Mefenacet, Fentrazamide, Anilofos, Piperophos, Cafenstrole, Indanofan und Tridiphan; Inhibitoren für die Biosynthese von Cellulose wie Dichlobenil, Chlorthiamid, Isoxaben and Flupoxam;
- 10 b12) decoupler herbicides such as dinofenat, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen and medinoterb;
- b13) various herbicides such as : Benzoylprop, Flamprop, Flamprop-M, Bromobutide, Chlorflurenol, Cinmethylin, Methyldymron, Etobenzanid, Pyributicarb, Oxaziclomefone,
- 15 Triaziflam und Methyl bromide.
- safeners such as
- benoxacor, cloquintocet, cyometrinil, dicyclonon, dietholate, fenchlorazole, fenclorim, flurazole, fluxofenim, furilazole, isoxadifen, mefenpyr, mephenate, naphthalic anhydri-
- 20 de, 2,2,5-trimethyl-3-(dichloroacetyl)-1,3-oxazolidine (R-29148), 4-(dichloroacetyl)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane (AD-67; MON 4660) und oxabetrinil.
- Particularly suitable herbicides (which represents preferred herbicides) for the micro-
- capsules of the invention are herbicidal compounds including dinitroaniline compounds
- 25 for example pendimethalin and trifluralin, acetanilide compounds such as alachlor, metolachlor, dimethenamide, acetochlor, metazachlor, propanil and propachlor, bromoxynil esters, 2,4-D esters, MCPA esters, triclopyr esters or mixtures of the above., Preferably, in the process of the present invention, the herbicide is a dinitroaniline compound and/or chloracetanilide, wherein most preferably the dinitroaniline com-
- 30 pound is pendimethalin and the chloroacetanilide is dimethenamide or dimethenamide P.
- Insecticidal compounds especially suitable for use in the present invention (which represents preferred insecticides) include phosphoric acid ester compounds such as
- 35 terbufos, malathion, chlorpyrifos, diazinon and profenofos, and pyrethroid compounds such as cypermethrin, alpha-cypermethrin, permethrin hydromethylon, azinphos-methyl, endosulfan, monochlorophos, triazemate and phorate.
- Fungicidal compounds especially suitable for use in the present invention (which
- 40 represents preferred fungicides) include cyprodinil, dinocap, dodemorph, dodemorph-acetate, fenpropidin, fenpropimorph, flusilazole, imazalil, myclobutanil, nitrothalisopro-

pyl, penconazol, propamocarb, pyraclostrobin, spiroxamin, trifloxystrobin and propiconazol.

5 The present invention also comprises microcapsule composition prepared by the process according to the present invention. Optionally, the water based dispersions of microcapsules obtained by the process of the present invention can be dried or separated and/ or dried or directly used. Dried microcapsules can be suspended in a solvent, preferably water.

10 The microcapsules according to the present invention comprise a core, which comprises a continuous phase consisting of water immiscible solvent and/or a water immiscible active ingredient and water immiscible surfactants or a mixture of water immiscible surfactants, wherein in said continuous phase the water adsorbant component is dispersed and wherein the core is surrounded by a shell wall.

15 In the core, the water adsorbant component may be present in form of an dispersion of solid particles or in form of an aqueous solution or dispersion, which is emulsified in the continuous phase of the core material. Preferably, the water adsorbant component is present in form of an aqueous solution, which is emulsified in the continuous phase of the core material.

20 The microcapsule compositions prepared by the process of the present invention preferably contain 5% to 50%, more preferably 20% to 50%, by weight of the salt water-immiscible material (which is the water immiscible active ingredient) and 5% to 40% by weight, more preferably 10% to about 40% of the dispersion or solution of the water
25 adsorbant component in the core material.

The water-absorbing component of the entire microcapsule composition is from 0.1 to 10% by weight of the composition, preferably from 0.2 to 5% by weight of the composition.

30

An example, how the process of the present invention can be performed with an water immiscible active ingredient , which provides fast release microcapsules of the invention is as follows:

35

1. Provide a mixture of water-immiscible solvent and/or a portion of the water-immiscible active ingredient and a water-immiscible surfactant yielding mixture (1).
- 40 2. Add to (1) an aqueous solution of materials which form the internal phase water absorbing component (e.g. salt or other water absorbing material, as set forth above) and water soluble additive yielding mixture (2).

3. Homogenize (2), yielding an emulsion or dispersion (3) having a diameter of the emulsified droplets or dispersed particles smaller than the intended microcapsule diameter, preferably having a medium particle size of said emulsified droplets or dispersed particles less than 2 μm most preferably less than 1 μm median in diameter.
4. Add active ingredient in liquid form (e.g. molten pendimethalin) under agitation to (3) yielding mixture (4).
5. Add microcapsule wall forming monomer 1 (e.g. diisocyanate polymer) to (4) yielding mixture (5).
6. Add (5) under agitation to an aqueous solution of a water soluble salt (e.g. magnesium sulfate) and an emulsifier yielding emulsion or dispersion (6).
7. Add microcapsule shell forming monomer 2 (e.g. 1,6-hexamethylenediamine) to (6) and stir, yielding mixture (7).
8. Add thickening or anti-settling agent (e.g. Kelzan®).

Examples of water soluble additives, of microcapsule wall forming monomer 1, of microcapsule wall forming monomer 2 and examples of thickening or anti-settling agents are known to the expert, disclosure can be found in the examples and in US 5,705,174 enclosed to this application by reference and are listed above

Parts of the procedure for the preparation of the fast release microcapsules composition of the invention are described in more detail as follows

1. Preparation of the aqueous phase.
- The aqueous phase is prepared as set forth for the standard procedure

More precisely, a water-soluble salt and an emulsifier are dissolved in water. Optionally, an antifoaming agent may be added. As explained above, this operation can be conducted at various temperature ranges. For example, the mixture can be heated, e.g. if pendimethalin is used in a molten status up to 60°C. For better dissolving, the mixture may be stirred e.g. using a mixer at low speed.

In a preferred embodiment, the external aqueous phase comprises a) from 30 to 95% by weight water, b) from 1 to 10% by weight of emulsifier and c) from 1 to about 20% by weight of salt.

42

2. Preparation of internal phase water-absorbing components (Steps 1 to 3 of the above general method).

- 5 To water-immiscible solvent or to a portion of the water immiscible active ingredient there is added water immiscible surfactants or emulsifiers to make a solution (Step (A) la)). Next, there is added an aqueous solution of a salt (e.g. NaCl, Mg SO₄, NaHCO₃ more suitable salts are mentioned above), K₂CO₃ (more suitable salts are mentioned above) or other water absorbing or water soluble additive (see above), (Step (A) lb)) and the mixture is homogenized until a water-in-oil emulsion is formed(Step (A) lc)).
- 10 The particle size of the emulsion is preferably less than about 2 microns, more preferably less than about 1 micron median in diameter. As explained above, this operation can be conducted at various temperature ranges. For example, this operation can be conducted at ambient temperature and the emulsion is subsequently heated to 60°C. The amount of salty water or water absorber solution, and the salt or water absorber
- 15 type are in general important to the effectiveness of the formulation. Sufficient salt water must in general be incorporated to promote rapid uptake of water and swelling of the capsules. However, large amounts of salt water will in general reduce the amount of space available in the formulation for the active ingredient.
- 20 From 1 to 50% of the organic phase weight can be incorporated as salty water. Of this, the salt portion can comprise from about 5 to about 50% by weight. The amount of salt depends on its solubility in water.

3. Mix internal phase (e.g. molten pendimethalin) with water-absorbing components

- 25 For example a molten component can be used. However, also liquid a.i.'s or a.i.'s dissolved in an organic solvent, which is not water miscible can be used. Examples of a.i.'s are given above (see my remarks above) The hot (if heating was necessary) internal phase is in general stirred into the emulsion of water-absorbing components or alternatively, the water-absorbing components are stirred into the hot internal phase.
- 30 When mixed thoroughly, the shell forming monomer 1, e.g. polyisocyanate, is added (step B) and mixed. Other suitable monomers can be used as those set forth above.

4. Microcapsule formation

- The so prepared internal phase is added to the aqueous phase (step C) stirred at 8000
- 35 rpm using the mixer. However, also other ways of combining (see above, homogenizer incorporating high shear mixing) and other mixing speeds are possible – After short mixing, the shell forming monomer 2, e.g. polyamine solution is added. If a mixer is used, the mixture is immediately removed from the mixer. The mixture is maintained at about 60°C with slow speed stirring. However, also other temperature ranges might be
- 40 possible as explained above.

42-13

All steps of above general or more detailed described reactions may be accomplished by either a batch or continuous process.

- 5 As set forth above, the water-absorbing component of the entire microcapsule composition is from about 0.1 to 10% by weight of the composition, preferably from 0.2 to 5% by weight of the composition.

- 10 The present invention furthermore comprises a method of combating harmful organism such as harmful insects and/or phytopathogenic fungi, which comprises contacting said harmful organisms or their habit, breeding ground, food supply, plants, seed, soil, area, material or environment in which the harmful organisms are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from attack or infestation by harmful organisms with an effective amount of a microcapsule composition according to the present invention.

- 15 The term seed embraces seeds and plant propagules of all kinds including but not limited to true seeds, seed pieces, suckers, corms, bulbs, fruit, tubers, grains, cuttings, cut shoots and the like and means in a preferred embodiment true seeds.

- 20 Suitable seed is seed of cereals, root crops, oil crops, vegetables, spices, ornamentals, for example seed of durum and other wheat, barley, oats, rye, maize (fodder maize and sugar maize / sweet and field corn), soybeans, oil crops, crucifers, cotton, sunflowers, bananas, rice, oilseed rape, turnip rape, sugarbeet, fodder beet, eggplants, potatoes, grass, lawn, turf, fodder grass, tomatoes, leeks, pumpkin/squash, cabbage, iceberg
25 lettuce, pepper, cucumbers, melons, Brassica species, melons, beans, peas, garlic, onions, carrots, tuberous plants such as potatoes, sugar cane, tobacco, grapes, petunias, geranium/pelargoniums, pansies and impatiens.

- 30 The present invention furthermore comprises a method for controlling undesirable vegetation, which comprises allowing a herbicidally effective amount a microcapsule composition according to the present invention to act on plants, their habitat or on seed of plants.

- 35 The term seed treatment comprises all suitable seed treatment techniques known in the art, such as, but not limited to, seed dressing, seed coating, seed dusting, seed soaking, seed film coating, seed multilayer coating, seed encrusting, seed dripping, and seed pelleting.

- 40 For example, seeds can be treated with an aqueous suspension comprising the microcapsules of the present invention. Also dry blending of seeds as described above can be performed.

43
-3
14

The term phytopathogenic fungi includes but is not limited to the following arthropods and nematodes:

- 5 Alternaria spp. on rice, vegetables, soybeans, canola/oilseed rape and sugarbeet and fruit
- Aphanomyces spp. on sugarbeet and vegetables
- Bipolaris and Drechslera spp. on corn, cereals, rice and turf,
- Blumeria graminis (powdery mildew) on cereals,
- Botrytis cinerea (gray mold) on strawberries, vegetables, ornamentals and grapevines,
- 10 Bremia lactucae on lettuce
- Cercospora spp. on corn, soybeans and sugarbeet
- Cochliobolus spp. on corn, cereals on rice (e.g. Cochliobolus sativus on cereals, Cochliobolus miyabeanus on rice)
- Colletotrichum spp. on soybeans and cotton
- 15 Drechslera spp. on cereals and corn
- Exserohilum spp. on corn
- Erysiphe cichoracearum and Sphaerotheca fuliginea on cucurbits,
- Erysiphe necator on grapevines
- Fusarium and Verticillium spp. on various plants,
- 20 Gaeumannomyces graminis on cereals
- Gibberella spp. on cereals and rice (e.g. Gibberella fujikuroi on rice, Gibberella zeae on cereals)
- Grainstaining complex on rice
- Microdochium nivale on cereals
- 25 Mycosphaerella spp. on cereals, bananas and peanuts,
- Phakopsora pachyrhizi and Phakopsora meibomiae on soybeans
- Phomopsis spp. on soybeans and sunflower
- Phytophthora infestans on potatoes and tomatoes,
- Plasmopara viticola on grapevines,
- 30 Podosphaera leucotricha on apples,
- Pseudocercospora herpotrichoides on wheat and barley,
- Pseudoperonospora spp. on hops and cucumbers,
- Puccinia spp. on cereals and corn,
- Pyrenophora spp. on cereals
- 35 Pyricularia oryzae on rice,
- Cochliobolus miyabeanus and Corticium sasakii (Rhizoctonia solani), Fusarium semitectum (and/or moniliforme), Cercospora oryzae, Sarocladium oryzae, S. attenuatum, Entyloma oryzae, Gibberella fujikuroi (bakanae), Grainstaining complex (various pathogens), Bipolaris spp., Drechslera spp. and Pythium and Rhizoctonia spp. on rice,
- 40 corn, cotton, canola, oilseed rape, sunflower, sugarbeet, vegetables, turf, nuts and other various plants
- Rhizoctonia solani on potato

- Sclerotinia spp. on canola/oilseed rape and sunflower
 Septoria tritici and Stagonospora nodorum on wheat,
 Uncinula necator on grapevines,
 Sphacelotheca reiliana on corn
- 5 Thievaliopsis spp. on soybeans and cotton
 Tilletia spp. on cereals
 Ustilago spp. on cereals corn, and sugar cane, and
 Venturia spp. (scab) on apples and pears;
- 10 The term harmful insect pests includes but is not limited to the following arthropods and nematodes:
- millipedes (Diplopoda) such as Blaniulus species
- 15
- Ants (Hymenoptera), such as. Atta capiguara, Atta cephalotes, Atta laevigata, Atta robusta, Atta sexdens, Atta texana, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata, Solenopsis invicta, Pogonomyrmex species and Pheidole megacephala,
- 20 Beetles (Coleoptera), such as Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus and other Agriotes species, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Aracanthus morei, Atomaria linearis, Blapstinus species, Blastophagus piniperda, Blitophaga undata, Bothynoderes punctiventris, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebulosa,
- 25 Cerotoma trifurcata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus and other Conoderus species, Conorhynchus mendicus, Crioceris asparagi, Cyllindrocopturus adspersus, Diabrotica (longicornis) barberi, Diabrotica semi-punctata, Diabrotica speciosa, Diabrotica undecimpunctata, Diabrotica virgifera and other Diabrotica species, Eleodes species, Epilachna varivestis, Epitrix
- 30 hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus and other Limonius species, Lissorhoptrus oryzophilus, Lissorhoptrus bonariensis, Melanotus communis and other Melanotus species, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae,
- 35 Ortiorrhynchus sulcatus, Oryzophagus oryzae, Ortiorrhynchus ovatus, Oulema oryzae, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga cuyabana and other Phyllophaga species, Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, and other Phyllotreta species, Popillia japonica, Promecops carinicornis, Premnotrypes vorax, Psylliodes species, Sitona lineatus, Sitophilus granaria, Sternechus pinguis,
- 40 Sternechus subsignatus, and Tanymechus palliatus and other Tanymechus species,

- Flies (Diptera) such as *Agromyza oryzae*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Geomyza*
- 5 *Tripunctata*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Progonia leyoscianii*, *Psila rosae*, *Rhagoletis cerasi*,
- 10 *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tetanops myopaeformis*, *Tipula oleracea* and *Tipula paludosa*,

- Heteropterans (Heteroptera), such as *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cicadellidae* such as *Empoasca fabae*, *Chrysomelidae*, *Cyrtopeltis notatus*, *Delpahcidae*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nephotettix species*, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* and *Thyanta perditor*,
- 15

- Aphids and other homopterans (Homoptera), e.g. *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*,
- 20 *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyramis*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes (Myzus) persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivenerae*, and other *Pemphigus* species, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psyllidae* such as *Psylla mali*, *Psylla piri* and other *Psylla* species, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*,
- 25 *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiae*, and *Viteus vitifolii*;
- 30

- Lepidopterans (Lepidoptera), for example *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* and other *Agrotis* species, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* and other *Chilo* species, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*,
- 35 40

- Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia ambiguella, Euxoa species, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria mellonella, Grapholitha funebrana, Grapholitha molesta, Heliothis armigera, Heliothis virescens, Heliothis zea, Hellula undalis, Hibernia defoliaria, Hyphantria cunea, Hyponomeuta malinellus, Keiferia lycopersicella, Lambdina fiscellaria, Laphygma exigua, Lerodea eufala, Leucoptera coffeella, Leucoptera scitella, Lithocolletis blancardella, Lobesia botrana, Loxostege sticticalis, Lymantria dispar, Lymantria monacha, Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Mamestra brassicae, Momphidae, Orgyia pseudotsugata, Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Peridroma saucia, Phalera bucephala, Phthorimaea operculella, Phyllocnistis citrella, Pieris brassicae, Plathypena scabra, Plutella xylostella, Pseudoplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sesamia nonagrioides and other Sesamia species, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumtopoea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni and Zeiraphera canadensis,
- orthopterans (Orthoptera), such as Acrididae, Acheta domestica, Blatta orientalis, Blattella germanica, Forficula auricularia, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus and Tachycines asynamorus ;
- termites (Isoptera), such as Calotermes flavicollis, Coptotermes species, Dalbulus maidis, Leucotermes flavipes, Macrotermes gilvus, Reticulitermes lucifugus and Termes natalensis;
- thrips (Thysanoptera) such as Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici and other Frankliniella species, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi, Thrips simplex and Thrips tabaci,
- Arachnoidea, such as arachnids (Acarina), for example e.g. of the families Argasidae, Ixodidae and Sarcoptidae, such as Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Dermacentor silvarum, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodoros moubata, Otobius megnini, Dermanyssus gallinae, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, and Eriophyidae species such as Aculus schlechtendali, Phyllocoptrata oleivora and Eriophyes sheldoni; Tarsonemidae species such as Phytionemus pallidus and Polyphagotarsonemus latus; Tenuipalpidae species such as Brevipalpus phoenicis; Tetranychidae species such as Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius and Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri, and Oligonychus pratensis;

Nematodes, especially plant parasitic nematodes such as root knot nematodes, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, and other *Meloidogyne* species; cyst-forming nematodes, *Globodera rostochiensis* and other *Globodera* species; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, and other *Heterodera* species; Seed gall nematodes, *Anguina* species; Stem and foliar nematodes, *Aphelenchoides* species; Sting nematodes, *Belonolaimus longicaudatus* and other *Belonolaimus* species; Pine nematodes, *Bursaphelenchus xylophilus* and other *Bursaphelenchus* species; Ring nematodes, *Criconema* species, *Criconemella* species, *Criconemoides* species, *Mesocriconema* species; Stem and bulb nematodes, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* and other *Ditylenchus* species; Awl nematodes, *Dolichodorus* species; Spiral nematodes, *Helicotylenchus multicinctus* and other *Helicotylenchus* species; Sheath and sheathoid nematodes, *Hemicyclophora* species and *Hemicriconemoides* species; *Hirshmanniella* species; Lance nematodes, *Hoploaimus* species; false rootknot nematodes, *Nacobbus* species; Needle nematodes, *Longidorus elongatus* and other *Longidorus* species; Lesion nematodes, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* and other *Pratylenchus* species; Burrowing nematodes, *Radopholus similis* and other *Radopholus* species; Reniform nematodes, *Rotylenchus robustus* and other *Rotylenchus* species; *Scutellonema* species; Stubby root nematodes, *Trichodorus primitivus* and other *Trichodorus* species, *Paratrichodorus* species; Stunt nematodes, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* and other *Tylenchorhynchus* species; Citrus nematodes, *Tylenchulus* species; Dagger nematodes, *Xiphinema* species; and other plant parasitic nematode species.

25

The control of undesired vegetation is understood as meaning the destruction of weeds. Weeds, in the broadest sense, are understood as meaning all those plants which grow in locations where they are undesired, for example:

30 Dicotyledonous weeds of the genera: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

35

Monocotyledonous weeds of the genera: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

40

The microcapsules of the invention are evaluated as follows:

a. Measurements of the particle size distribution of the microcapsules.

- b. Observations of the structure of the microcapsules by microscopy to examine the shape and appearance of the microcapsules and determine if there are any inclusions within the capsules.
- c. Measurement of the completeness of the encapsulation of the active ingredient.
- 5 d. Measurement of the extent of water-uptake of the microcapsules on dilution.
- e. Bioefficacy.

The measurement of water-uptake can be done by measurement of the particle size distribution of the microcapsules and determination of the median diameter. By calculation, the increase in volume of the microcapsules can be calculated from $dV = (D/D_0)^3$, where dV is the ratio of initial capsule volume to final capsule volume, D = final capsule median diameter and D_0 = initial capsule median diameter. The increase in volume is due to water uptake. The uptake of water can also be demonstrated by microscopy. The water entering the microcapsule is visible as droplets within the capsule core.

15 These can be seen to increase in size as the time in contact with the diluent water increases. It is also possible to observe the increase in diameter of the capsules and how the capsule wall becomes stretched and the capsules become perfectly spherical with no dimples as is seen in the undiluted capsules.

The bioefficacy is determined as known by the expert e.g. by preparing flats of soil and planting them with a variety of weed seeds. Dilutions of the microcapsule formulations of pendimethalin are made in water and applied by spraying to the soil surface at a range of active ingredient concentrations. The flats are then placed in a greenhouse for the seeds to germinate and emerge. The effect of the pesticide on the growing plants is observed.

25

Experimental

The following examples are put forth so as to provide those of ordinary skill in the art with a complete disclosure and description of how the compositions, and/or methods claimed herein are made and evaluated, and are intended to be purely exemplary of the invention and are not intended to limit the scope of what the inventors regard as their invention. Unless indicated otherwise, percent is percent by weight given the component and the total weight of the composition, temperature is in °C or is at ambient temperature, and pressure is at or near atmospheric.

35

Example 1

Standard Microencapsulation (according to US 5,705,174)

A mixture of Diwatex 200 (a modified lignin emulsifier produced by Lignotech, Rothschild, WI) and magnesium sulfate in water was heated to 60°C, and stirred to obtain an

40

aqueous solution. A salt water-immiscible solution (previously prepared by heating a mixture of pendimethalin and Mondur® MRS diisocyanate (a 4,4'-diphenyl diisocyanate polymer manufactured by Mobay Corp., Pittsburgh, PA) to 60°C) was added to the aqueous solution with stirring to form an emulsion. Thereafter, the stirrer speed was reduced and a solution of 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) in water was added to the stirred emulsion and the resultant mixture was stirred for about 2 hours. Kelzan® S xanthan gum (1% solution, Kelco Corp, San Diego, CA) was added with stirring to form the microcapsule composition identified as composition number 1 in Table 1.

10 Examples 2-5 (according to invention)

A mixture of Diwatex 200 and magnesium sulfate in water was heated to 60°C and stirred to obtain an aqueous solution. Pendimethalin was heated to 60°C. A solution of Aromatic 200 ExxonMobil, Houston, TX) and Hypermer®LP6 (polymeric fatty ester, molecular weight average 4300) Uniqema, Wilmington, DE) was prepared and a blend of Atlas G-5000 (Uniqema, Wilmington, DE) (butyl initiated ethylene oxide propylene oxide copolymer) and salt (magnesium sulfate·7H₂O, sodium chloride, sodium bicarbonate or potassium carbonate) was added as an aqueous solution and the mixture was homogenized until a water-in-oil emulsion was formed having a particle size of less than 2 µm.

The hot pendimethalin was stirred into the emulsion. After mixing thoroughly Mondur® MRS diisocyanate (a 4,4'-diphenyl diisocyanate polymer manufactured by Mobay Corp., Pittsburgh, PA) was added.

This mixture was then added to the aqueous solution with rapid mixing to form an emulsion. Thereafter, the stirrer speed was reduced and a solution of 1,6-hexamethylenediamine in water was added to the stirred emulsion and the resultant mixture was stirred for about 2 hours.

Kelzan® S (1% solution) was added with stirring to form the microcapsule composition identified as composition number 2-5 in Table 1.

30

Example 6 - Microencapsulation of Dimethenamid-p with Fast Release Mechanism

A mixture of Reaxx 88B (MeadWestvaco, Charleston Height, SC (sodium salt of ligno-sulfonic acid), magnesium sulfate, antifoam and water was heated to 60°C and stirred to obtain an aqueous solution. Dimethenamid-p was heated to 60°C. A blend of water, sodium bicarbonate and Atlox 5413B (proprietary blend of G-5000, and a nonspecified anionic salt from the above list, Uniqema, Wilmington, DE) Uniqema, Wilmington, DE) was prepared and heated to 60°C and added to the dimethenamid-p and the mixture was homogenized until a water-in-oil emulsion was formed having a particle size of less than 2 microns. Subsequently Mondur® MRS (a 4,4'-diphenyldiisocyanate polymer (Bayer, Pittsburgh, PA) was added and mixed thoroughly. This mixture was then added to the aqueous solution with rapid mixing to form an emulsion. Thereafter, the

stirrer speed was reduced and a solution of 1,6-hexamethylenediamine in water was added to the stirred emulsion and the resultant mixture was stirred for about 2 hours. Kelzan® S (1% solution) was added with stirring to form the microcapsule composition identified as composition number 6 in Table 1.

Table 1

Example No.	1	2	3	4	5	6
% wall	2.0	1.0	2.0	4.0	4.0	1.8
5 D (V,0.5) microns	5.66	5.11	5.97	3.46	6.23	7.7
% herbicide	33.0	24.0	35.3	24.3	24.3	38.7
herbicide [pendimethalin (P)/dimethenamid-p (D)]						
	P	P	P	P	P	D
10 % technical	35.1	25.57	33.1	25.57	25.57	41.6
<i>Capsule Core:</i>						
Mondur® MRS	0.53	0.36	0.54	1.20	1.20	1.3
Aromatic 200	---	8.86	0.56	8.86	8.86	---
15 Hypermer® LP6	---	0.35	0.13	0.35	0.35	---
Atlox® G-5000	---	0.53	---	0.53	0.53	---
Atlox 5413B	---	---	---	---	---	0.2
Magnesium sulfate.7H ₂ O						
20	---	---	0.56	---	---	---
Sodium chloride	---	0.99	---	---	---	---
Sodium bicarbonate	---	---	---	0.50	---	0.5
Potassium carbonate	---	---	---	---	1.25	---
Deionized water	---	3.41	---	4.50	3.75	4.50
25	<i>Aqueous Phase:</i>					
Deionized water	34.54	34.95	36.0	35.10	35.10	22.95
Diwatex 200, 15% solution	6.50	6.55	6.84	6.65	6.65	---
30 Reax 88B	---	---	---	---	---	6.6
Magnesium sulfate. heptahydrate	17.11	17.51	18.00	17.85	17.85	18.5
Antifoam TH IND 30 AF	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
35 HMDA, 25% solution	0.74	0.26	0.76	1.80	1.80	1.80
Kelzan®, 1% solution	1.25	0.51	1.32	4.00	4.00	2.00
Totals	100	100	100	100	100	100
40	Standard Internal	NaCl	MgSO ₄ internal	NaHCO ₃ internal	K ₂ CO ₃ internal	NaHCO ₃ internal

The components headed by "Capsule Core" are used to form the capsule core (or internal phase); the components headed by "Aqueous Phase" are used to form the aqueous phase (or external phase).

Example 7

5 Microcapsule Evaluations

The measurement of water-uptake was carried out by measurement of the particle size distribution of the microcapsules and determination of the median diameter. By calculation, the increase in volume of the microcapsules was calculated from $dV = (D/D_0)^3$, where dV is the ratio of initial capsule volume to final capsule volume, D = final capsule median diameter and D₀ = initial capsule median diameter. The increase in volume was due to water uptake.

The uptake of water was also demonstrated by microscopy. The water entering the microcapsule was visible as droplets within the capsule core. The increase in size after 1 hour in contact with the diluent water was measured. It is also possible to observe the increase in diameter of the capsules and how the capsule wall became stretched and the capsules became perfectly spherical with no dimples as was seen in the undiluted capsules.

The bioefficacy was determined by preparing flats of soil and planting them with a variety of weed seeds. Dilutions of the microcapsule formulations of pendimethalin were made in water and applied by spraying to the soil surface at a range of active ingredient concentrations. The flats are then placed in a greenhouse for the seeds to germinate and emerge. The effect of the pesticide on the growing plants was observed. The results are set forth in Table 2, where the compositions 1-5 are the same as those listed in Table 1

Table 2

Test	1	2	3	4	5	6
Swelling on dilution	None	Yes	Yes	Yes	Yes	---
dV (increase in capsule volume after 1 hour in deionized water)	1.02	2	2	4.5	15.4	---
dV (increase in volume after 1 hour in water at pH 3.5)	1.02	2	2	6.0	11.5	---
Microscopy: water inclusions	No	some	some	many	many	many

724

	Bioefficacy:	60	ND	ND	95	95	---
	estimated % injury						
5	14 DAT, crabgrass						

Claims

1. A process for the preparation of a microcapsule composition which process comprises:
- 5 (1.1) mixing a water immiscible solvent and/or at least one water immiscible active ingredient (I) and a water immiscible surfactant or a mixture of water immiscible surfactants;
- 10 (1.2) adding to this mixture a water absorbant component, and
- (1.3) homogenizing the mixture yielding a dispersion with a medium particle size of the dispersed particles of less than 2 μm , yielding mixture (I)
- 15 (2) subsequently combining mixture (I) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (III);
- (3) combining mixture (III) with an aqueous phase comprising water soluble salt and a water soluble emulsifier mixture (IV) and
- 20 (4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2.
2. The process of claim 1 comprising:
- 25 (1.1) mixing a water immiscible solvent and/or a water immiscible active ingredient (I) and a water immiscible surfactant or a mixture of water immiscible surfactants
- (1.2) adding to this mixture a water absorbant component, and
- 30 (1.3) homogenizing the mixture yielding a dispersion with a medium particle size of the dispersed particles of less than 2 μm , yielding mixture (I)
- (1.4) combining mixture (I) with a water immiscible active ingredient (I), yielding mixture (II),
- 35 (2) subsequently combining mixture (II) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (III);
- (3) combining mixture (III) with an aqueous phase comprising water soluble salt and a water soluble emulsifier-mixture (IV) and
- 40

- (4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2 and optionally subsequently with an anti-settling agent.
3. The process of claim 1 or claim 2, wherein the water adsorbant component is added in the form of
- (a) an aqueous solution of the water adsorbant component;
- (b) a suspension of the water adsorbant component in a water immiscible solvent;
- (c) a dispersion of water adsorbant component in water.
4. A process of claim 1 which process comprises:
- (1) combining under agitation an internal phase water absorbing component (I) obtainable by
- (1.1) mixing a water immiscible solvent and/or a portion of a water immiscible active ingredient and water immiscible surfactants or emulsifiers,
- (1.2) adding to this mixture an aqueous solution of the water adsorbant component, and
- (1.3) homogenizing the mixture yielding an emulsion with a medium particle size of the emulgated particles of less than 2 μm ;
- (1.4) with an internal phase comprising an active ingredient, yielding a mixture (II),
- (2) subsequently combining under agitation mixture (II) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (III);
- (3) combining mixture (III) under agitation with an aqueous phase comprising water soluble salt and emulsifier yielding mixture (IV) and
- (4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2 and optionally subsequently with an anti-settling agent.
5. The process of any of claims 1 to 4 wherein the water absorbing component are selected from the group consisting of
- (a) salts or mixtures of inorganic salts; and
- (b) polymers selected from the group of crosslinked polyacrylamide, polyvinyl pyrrolidone, cellulosic materials, pyrrolidone copolymers, polydextrose,
- (c) water-attracting materials, propylene glycol, ethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, ethoxylated glucose, propoxylated glucose, ethoxylated glycerine, hydrogenated starch hydrolysate, glucose glutamate

monnitol, sorbital and glycerin.

- 5 6. The process of claim 1 wherein the water absorbing salt is selected from the group consisting of sodium chloride, magnesium sulfate, sodium bicarbonate and potassium carbonate.
7. The process of claim 1 wherein the active ingredient is selected from the group consisting of herbicides, insecticides and fungicides.
- 10 8. The process of claim 7 wherein the herbicide is a dinitroaniline compound and/or chloracetanilide.
- 15 9. A microcapsule comprising a core, which comprises a continuous phase consisting of water immiscible solvent and/or a water immiscible active ingredient (I) and water immiscible surfactants or a mixture of water immiscible surfactants, wherein in said continuous phase the water adsorbant component is dispersed and wherein the core is surrounded by a shell wall.
- 20 10. The microcapsule of claim 9, wherein the water adsorbant component is present in form of an aqueous solution, which is emulsified in the continuous phase of the core material.
- 25 11. The microcapsule of claims 9 and 10 which contains 5% to about 50% by weight of the salt water-immiscible material and 5% to about 40% of the water absorbing component.
12. The microcapsule of claim 11 wherein the salt water-immiscible material is a herbicide or insecticide or fungicide or combinations thereof.
- 30 13. An agrochemical formulation comprising the microcapsules of any of claims 8 to 11 dispersed in a solvent.
14. A method for the protection of seed comprising contacting the seeds before sowing with a microcapsules according to any of claims 9 to 13.
- 35 15. Seeds treated with a microcapsules according to any of claims 9 to 13
- 40 16. A method of combating harmful organism such as harmful insects and/or phytopathogenic fungi, which comprises contacting said harmful organisms or their habit, breeding ground, food supply, plants, seed, soil, area, material or environment in which the harmful organisms are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from attack or infestation

by harmful organisms with an fungicidally or insecticidally effective amount of a microcapsule composition according to any of claims 9 to 13.

- 5 17. A method for controlling undesirable vegetation, which comprises allowing a herbicidally effective amount a microcapsule composition according to any of claims 9 to 13 to act on harmful plants, their habitat or on seed.

10

Productos de microcápsula de liberación rápida

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de microcápsula, a métodos para usar estas composiciones de microcápsula, a composiciones que contienen estas microcápsulas y a microcápsulas preparadas mediante el procedimiento según la presente invención.

La preparación de composiciones de microcápsula por polimerización interfacial es bien conocida el perito (véase, por ejemplo, U.S. 3,577,515; U.S. 4,280,833; y U. S. 5, 310,721). En aquellas patentes, las composiciones de microcápsula son preparadas en una forma similar, haciendo reaccionar una emulsión que contiene varios emulsionantes, un componente formador de la primera pared, una material a encapsular y agua con un componente complementario formador de una segunda pared.

Aunque estos procedimientos son útiles para la preparación de ciertas composiciones de microcápsula, existe todavía la necesidad en este campo de hallar microcápsulas de liberación rápida y un procedimiento para preparar tales composiciones de microcápsula.

Para alcanzar un equilibrio preferido entre la estabilidad al almacenamiento y la actividad biológica hay que controlar cuidadosamente las propiedades de la pared de cápsula. Una pared gruesa, no permeable puede proveer una buena

estabilidad al almacenamiento para las suspensiones de cápsula o polvos secados por pulverización producidos de la suspensión de cápsula, pero también puede tener una muy mala actividad biológica.

- 5 Bajo las condiciones reales de aplicación en este campo, la velocidad de liberación depende de las condiciones ambientales: intemperie, temperatura del suelo, humedad y sequedad, luz solar directa y tratamientos mecánicos, todas las cuales pueden producir un cambio en la velocidad de liberación o causar rupturas en las cápsulas. Tal dependencia puede causar una variabilidad de la
- 10 actividad biológica bajo algunas condiciones, que puede limitar la utilidad del producto.

- En ciertas aplicaciones es deseable tener un producto con alta estabilidad al almacenamiento provisto como dispersión de microcápsula en una formulación a
- 15 base de agua o un polvo secado por pulverización derivado de la dispersión de microcápsula, que liberará el ingrediente activo más rápidamente en la aplicación, a saber, dilución en agua, minimizando de este modo la variabilidad.

- La invención tiene por objeto describir procedimientos y composiciones de
- 20 microcápsulas estables al almacenamiento (con composiciones de pared similares a las cápsulas normales) pero que son modificadas de tal forma, que liberen más rápidamente el ingrediente activo al ser diluidas con agua.

Cápsulas normales y su procedimiento de preparación están descritas (patentes estadounidenses Nos. 5,910,314, 5,705,174 a favor de BASF), en las cuales se incorporan sales en la fase acuosa externa de la suspensión de microcápsula, pero estas cápsulas dejan todavía algo que desear, por ejemplo, con respecto a

5 las propiedades de liberación rápida.

Otro objeto de la presente invención consiste en proveer microcápsulas de liberación rápida.

10 Otro objeto de la presente invención consiste en proveer un procedimiento para la preparación de estas composiciones de microcápsula, que al ser usadas en la agricultura presentan propiedades de liberación rápida.

Además, es deseable proveer nuevas formulaciones para el tratamiento de

15 semillas, ya que el tratamiento de semillas es un método conveniente para el campesino para proteger las semillas frente a una infestación por hongos o insectos. En este caso es más deseable modificar el perfil de liberación de tal forma, que el ingrediente activo sea biológicamente disponible recién después de la siembra.

20

Por tanto, otro objeto de la presente invención consiste en proveer una formulación apropiada para el tratamiento de semillas.

- En los productos encapsulados en microcápsulas de la invención, el material biológicamente activo está contenido dentro de una pared o cápsula. La cápsula está hecha de una composición química y tiene un grosor apropiado para que tenga una larga estabilidad al almacenamiento unido con una liberación
- 5 suficientemente rápida del ingrediente activo para proveer la actividad biológica necesaria.

El procedimiento para la incorporación de los ingredientes, que modifican el comportamiento de las cápsulas, cuando estas son diluidas con agua, constituye también otra modalidad de esta invención.

10

Por tanto, la presente invención se refiere a una composición de microcápsula, que es estable al almacenamiento y permite una liberación rápida del contenido de la cápsula en el momento de la aplicación.

- 15 Otra modalidad de la presente invención se refiere al procedimiento para la preparación de la composición de microcápsula.

Otra modalidad de la invención se refiere al uso de las composiciones de microcápsula de la invención para controlar plantas indeseadas.

20

La presente invención se refiere a una composición de microcápsula estable al almacenamiento, en la que el ingrediente activo y material finamente dividido, presentes o bien como suspensión o emulsión, que absorberán agua al ser diluidos, están contenidos en la microcápsula.

La invención se refiere también al procedimiento para la preparación de tal composición de microcápsula.

Especialmente, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de
5 una composición de microcápsula, cuyo procedimiento comprende:

- (1.1) mezclar un disolvente no miscible con agua y/o por lo menos un
ingrediente activo no miscible con agua y un surfactante no miscible con
10 agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua;
- (1.2) agregar a esta mezcla un componente que absorbe agua, y
- (1.3) homogeneizar la mezcla dando una dispersión con un tamaño de partícula
15 medio de las partículas dispersadas de por debajo de 2 μm , obteniéndose
la mezcla (I)
- (2) luego, combinar la mezcla (I) con un monómero formador de pared de
microcápsula 1, obteniéndose la mezcla (III);
20
- (3) combinar la mezcla (III) con una fase acuosa, que comprende una sal
soluble en agua y una mezcla de emulsionante soluble en agua (IV) y

- (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero formador de pared de microcápsula 2.

Después de la etapa (4) se puede adicionar un agente de suspensión.

5

La etapa de homogeneización (1.3) puede realizarse, por ejemplo usando un mezclador con suficiente fuerza de cizallamiento (por ejemplo de Waring , IKA o Ross). La combinación en la etapa (2), puede ser efectuada, por ejemplo, bajo agitación (por ejemplo, bajo condiciones de mezcla de bajo cizallamiento, p.ej.

- 10 usando mezcladores de baja velocidad de agitación o mezcladores estáticos). La combinación en la etapa (3), puede ser realizada por ejemplo, bajo agitación mecánica de alto cizallamiento o sonicación. La combinación en la etapa (4), puede ser efectuada, por ejemplo, bajo agitación mecánica de baja velocidad o con mezcladores estáticos.

15

El término "por lo menos un ingrediente activo no miscible con agua" quiere decir, que se puede usar un ingrediente activo no miscible con agua o una combinación de por lo menos dos ingredientes activos no miscibles con agua.

- 20 Otra modalidad del procedimiento arriba mencionado está caracterizada porque después de la etapa (1.3), se introduce otra etapa, en la que la mezcla (I) es combinada con por lo menos un ingrediente activo no miscible con agua (II), dando la mezcla (II). La combinación puede ser realizada, por ejemplo, con agitación de bajo cizallamiento o en un mezclador estático.

El ingrediente activo no miscible con agua (o los ingredientes activos no miscibles con agua) de la etapa 1.3 pueden ser idénticos con el ingrediente activo no miscible con agua (o los ingredientes activos no miscibles con agua) de la etapa 1.4 o diferentes del ingrediente activo no miscible con agua (o los ingredientes activos no miscibles con agua) de la etapa 1.3. En una modalidad preferida, el ingrediente activo no miscible con agua (o los ingredientes activos no miscibles con agua) de la etapa 1.3 es (son) idénticos con el ingrediente activo no miscible con agua (o los ingredientes activos no miscibles con agua) de la etapa 1.4.

10

En el procedimiento de la presente invención, el componente adsorbente de agua es agregado en forma de

- (a) solución acuosa del componente adsorbente de agua;
- (b) suspensión del componente adsorbente de agua en un disolvente no miscible con agua;
- (c) dispersión del componente adsorbente de agua en agua.

15

En una modalidad de la presente invención, el procedimiento comprende las etapas siguientes:

20

- (1) combinar bajo agitación un componente adsorbente de agua de fase interna (I), (que es una fase que comprende un componente adsorbente de agua) obtenida

46

- (1.1) mezclando un disolvente no miscible con agua y/o una parte de un ingrediente activo no miscible con agua y surfactantes no miscibles con agua o emulsionantes,
- (1.2) agregando a esta mezcla una solución acuosa del componente
- 5 absorbente de agua, y
- (1.3) homogeneizando la mezcla dando una emulsión con un tamaño de partícula medio de las partículas emulsionadas de menos de 2 μm ;
- (1.4) con una fase interna, que comprende un ingrediente activo, dando una mezcla (II),
- 10
- (2) luego, combinar bajo agitación la mezcla (II) con un monómero formador de pared de microcápsula 1, dando la mezcla (III);
- (3) combinar la mezcla (III) bajo agitación con una fase acuosa, que
- 15 comprende una sal soluble en agua y un emulsionante, dando la mezcla (IV) y
- (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero formador de pared de microcápsula 2 y, opcionalmente, luego con un agente de suspensión.
- 20
- En una modalidad preferida se usan 15% en peso -100% en peso, muy preferentemente, 35% en peso -100% en peso, especialmente, 100% en peso de la cantidad total de el/los ingrediente(s) activo(s) no miscible(s) con agua en la etapa 1.1 (respectivamente, etapa (A) la)); y 0% en peso -85% en peso, muy

67
~~68~~

preferentemente, 0% en peso -65% en peso , especialmente, 0% en peso de la cantidad total de el/los ingrediente(s) activo(s) no miscible(s) con agua en la etapa 1.4 (respectivamente, etapa (A) Ic); ascendiendo la suma de las partes de el/los ingrediente(s) activo(s) no miscible(s) con agua a 100% en peso.

5

El procedimiento de la invención puede ser efectuado a diferentes márgenes de temperatura. Puede ser ventajoso llevar a cabo el procedimiento de la presente invención a altas temperaturas. Por ejemplo, el procedimiento puede ser efectuado a una temperatura de 20°C hasta 95°C, preferentemente, de 35°C

10 hasta 85°C.

Las microcápsulas se forman en una solución acuosa de sal usando polimerización interfacial.

15 La fase interna de las microcápsula es elaborada de otra forma que el procedimiento conocido para la preparación de microcápsulas, de tal manera, que se puedan incorporar en ellas materiales finamente divididos, que absorben agua, por lo general, mediante un procedimiento osmótico ("componente absorbente de agua de fase interna (I)").

20

Microcápsulas hechas de esta manera son estables y no se hinchan.

El componente adsorbente de agua puede ser seleccionado del grupo, que consiste en sales, tales como sales inorgánicas u orgánicas o mezclas de sales

o un compuesto de bajo peso molecular y materiales que atraen agua (p.ej. polímeros).

A como se ha indicado arriba, el componente adsorbente de agua se agrega en
5 forma de:

- (a) solución acuosa del componente adsorbente de agua, donde el adsorbente
de agua es una sal o un compuesto orgánico de bajo peso molecular, muy
preferentemente, una sal, tal como una sal inorgánica o una sal orgánica, o
10 mezclas de sales;
- (b) suspensión del componente adsorbente de agua en un disolvente no
miscible con agua; donde el adsorbente de agua es, preferentemente, una
sal o un compuesto orgánico de bajo peso molecular, muy
15 preferentemente, una sal, p.ej. una sal inorgánica u orgánica, o mezclas de
sales; o
- (c) una dispersión de componente adsorbente de agua en agua, donde el
componente adsorbente de agua es un material que atrae agua (o material
20 de hinchamiento).

En estas modalidades se usan, generalmente, los siguientes materiales
adsorbentes de agua:

1. (b) Dispersiones (suspensiones (c)) de un sólido (componente adsorbente de agua), que es soluble en agua pero no en un disolvente orgánico no polar. Por ejemplo, sales, tales como sales inorgánicas u orgánicas o mezclas de sales, por ejemplo, sales, que comprenden como componente catiónico, 5 metales alcalinos, tales como sodio, potasio, o metales alcalinotérreos, tales como calcio o magnesio y como componente aniónico, un halógeno, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro o aniones de ácidos inorgánicos, tales como borato, carbonato, bicarbonato, nitrato, aluminato, silicato, monofosfato, bifosfato, trifosfato, monosulfato, bisulfato, formato, acetato, 10 propionato, citrato, lactato, preferentemente, sales, que comprenden como componente catiónico, metales alcalinos, tales como sodio, potasio, o metales alcalinotérreos, tales como magnesio, y como componente aniónico, cloruro, sulfato, carbonato o bicarbonato, por ejemplo, cloruro de sodio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, bicarbonato de sodio, 15 carbonato de potasio, muy preferentemente, cloruro de sodio, cloruro de magnesio, bicarbonato de sodio y carbonato de potasio pueden ser finamente molidas e incorporadas en el núcleo. Alternativamente, se puede usar también compuestos orgánicos de bajo peso molecular, como p.ej. propilenglicol, etilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glucosa etoxilada, 20 glucosa propoxilada, glicerina etoxilada, almidón hidrogenado hidrolizado, glutamato de glucosa monitol, sorbital y glicerina manitol, sorbital y glicerina. Preferentemente, se usa una sal.

2. (a) Soluciones (acuosas) de sales, tales como sales inorgánicas u orgánicas o mezclas de sales, por ejemplo, sales, que comprenden como componente catiónico, metales alcalinos, tales como sodio, potasio; o metales alcalinotérreos, tales como calcio o magnesio, y como componente aniónico, un halógeno, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro o aniones de ácidos inorgánicos, tales como borato, carbonato, bicarbonato, nitrato, aluminato, silicato, monofosfato, bifosfato, trifosfato, monosulfato, bisulfato, formato, acetato, propionato, citrato, lactato, preferentemente, sales, que comprenden como componente catiónico, metales alcalinos, tales como sodio, potasio, o metales alcalinotérreos, tales como magnesio, y como componente aniónico, cloruro, sulfato, carbonato o bicarbonato, por ejemplo, cloruro de sodio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, muy preferentemente, cloruro de sodio, sulfato de magnesio, bicarbonato de sodio y carbonato de potasio, pueden ser emulsionados en el núcleo de la cápsula.
- Alternativamente, se pueden usar también soluciones de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tales como propilenglicol, etilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glucosa etoxilada glucosa propoxilada, glicerina etoxilada, almidón hidrogenado hidrolizado, glutamato de glucosa monitol, sorbital y glicerina, manitol, sorbital o glicerina. Preferentemente, se usa una sal.

Es efectivo usar carbonatos como sales porque además del efecto osmótico de hincharse cuando se les transfiere agua, a valores pH más bajos se hinchan más

rápidamente, posiblemente, debido a la evolución de gas de dióxido de carbono.

Por tanto, las sales especialmente preferidas, para las opciones 1 (b) y 2 (a) son aquellas, que comprenden sodio, potasio, calcio o magnesio como componente catiónico y carbonato o bicarbonato, por ejemplo, bicarbonato de sodio,

- 5 carbonato de potasio como componente aniónico

Además, es posible incorporar otros materiales absorbentes de agua o hinchantes como componente absorbente de agua de fase interna, usando tales materiales absorbentes de agua o hinchantes en el procedimiento de la presente

- 10 invención en forma de una dispersión de componente adsorbente de agua en agua. Ejemplos son polímeros, preferentemente, polímeros orgánicos reticulados, tales como poliacrilamida o polivinilpirrolidona, copolímeros de pirrolidona, polidextrosa y materiales celulósicos.

- 15 Generalmente, estos no se disuelven en el agua transferida, sino que absorben el agua y se hinchan.

En cada caso, el componente absorbente de agua de fase interna (I) (como dispersión o emulsión del material soluble en agua en el material de núcleo) se

- 20 prepara como fase separada antes de la encapsulación en microcápsulas.

El diámetro de las gotitas emulsionadas o partículas dispersadas debe ser menor que el diámetro deseado de la microcápsula, preferentemente, el tamaño de partícula medio de dichas gotitas emulsionadas o partículas dispersadas debe

ADSORBENTE
AGUA

ser por debajo de 2 μm , muy preferentemente, por debajo de 1 μm en diámetro promedio.

El procedimiento de dispersión o emulsión requiere, generalmente, el uso de
5 agentes de dispersión o emulsionantes no miscibles con agua, que no interfieren con las reacciones químicas durante la encapsulación en microcápsulas.

Disolventes no miscibles con agua pueden incluirse en el material de núcleo por conveniencia en la preparación de la dispersión o emulsión de la sustancia
10 absorbente de agua.

Ejemplos de surfactantes no miscibles con agua (agentes dispersantes o emulsionantes) son conocidos el perito y son divulgados, por ejemplo la US 5,705,174, que es incorporada en la presente por referencia. Ejemplos de
15 agentes dispersantes o emulsionantes no miscibles con agua incluyen, pero no están limitados a: ésteres de ácido graso, ésteres grasos de polietilenglicol, como p.ej. ácido 12-hidroxiesteárico, copolímeros de polietileno, surfactantes de amidas de éster, amidas con 10 a 16 átomos de carbono, polietilenglicol ésteres de sorbitano, poliglicósidos de alquilo, citratos de éter alquílico. Surfactantes no
20 miscibles con agua preferidos son un ácido 12-hidroxiesteárico, copolímero de polietilenglicol.

Ejemplos of disolventes no miscibles con agua son bien conocidos al perito y son descritos, por ejemplo en la US 5,705,174, que es incorporada en la presente

SURFACTANTS

por referencia. Ejemplos de dichos disolventes son los hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, por ejemplo, aquellos descritos en los ejemplos de la presente solicitud de patente.

- 5 Un disolvente no miscible con agua es cada disolvente, que tiene una solubilidad en agua de menos de un 50%, preferentemente, menos de un 25%, muy preferentemente, menos de un 10% y, especialmente, menos de un 5%, y que no reacciona en forma indeseada con cualquiera de los ingredientes usados en el procedimiento de la invención.

10

Por ejemplo, se pueden usar los siguientes disolventes no miscibles con agua: hidrocarburos no miscibles con agua salada, hidrocarburos aromáticos clorados, hidrocarburos maleicos clorados, cetonas, ésteres de cadena larga y mezclas de los mismos, por ejemplo, derivados de petróleo aromáticos de 8 a 11 átomos de

15 carbono (hidrocarburos aromáticos) con una solubilidad en agua de $< 0.1\%$ (p/p) y un intervalo de destilación de 130°C a 300°C (vendido en el comercio bajo los siguientes nombres comerciales: Solvesso 100, Solvesso 150, Solvesso 200, Solvesso 150ND, Solvesso 200ND, Aromatic 150, Aromatic 200, Hydrosol A 200, Hydrosol A 230/270, Caromax 20, Caromax 28, Aromat K 150, Aromat K 200,

- 20 Shellsol A 150, Shellsol A 100, Fin FAS-TX 150, Fin FAS-TX 200), xileno, ciclohexano, ciclopentano, pentano, hexano, heptano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2-metilbutano, 2,3-dimetilbutano, metilciclopentano, metilciclohexano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, benceno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, ciclohexeno, 1-butanol,

- éter etilvinílico, éter propílico, éter isopropílico, éter butilvinílico, éter butiletilico,
1,2-epoxibutano, furano, tetrahidropirano, 1-butanal, 2-metilpropanal, 2-
pentanona, 3-pentanona, fluorobenceno, hexafluorobenceno, formiato de etilo,
formiato de propilo, formiato de isopropilo, acetato de etilo, acetato de vinilo,
5 acetato de isopropilo, propionato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo,
metacrilato de metilo, cloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano,
2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano, 1-cloro-3-
metilbutano, 3-cloropropeno, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano,
1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-
10 dicloroetileno, 1,2-dicloroetileno, tricloroetileno, bromometano, 1-bromopropano,
2-bromopropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano,
bromometileno, yodometano, yodoetano, 2-yodopropano, triclorofluorometano,
diclorofluorometano, dibromofluorometano, bromoclorometano,
bromochlorofluorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2,2-
15 tetraclorodifluoroetano, 1,2-dibromotetrafluoroetano, 1,2-dibromo-1,1-
difluoroetano, 1,1-dicloro-2,2-difluoroetileno, propionitrilo, acrilonitrilo,
metacrilonitrilo, trietilamina, disulfuro de carbono, 1-butanotiol, sulfuro de metilo,
sulfuro de etilo y tetrametilsilano
- 20 Ejemplos de agentes de suspensión o espesantes apropiados son conocidos al
perito, ejemplos son: polisacáridos o cargas orgánicas, tales como goma de
xantano (Kelzan® de Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (R.T.
Vanderbilt) o Attaclay® (Engelhardt).

- Ejemplos de emulsionantes solubles en agua apropiados son conocidos al perito. ejemplos son, especialmente, emulsionantes, tales como sales de ácido ligninosulfónico etoxilados, como p.ej., sales de ácido ligninosulfónico, tales como sales de metal alcalino o alcalinotérreo y amónicas de ácido
- 5 ligninosulfónico, ligninas oxidadas, sales de lignina, sales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, sales de copolímeros de semiésteres estirénicos-anhídrido maleico, semisales de terpolímeros de ácido poliacrílico, prefiriéndose, generalmente, las sales de sodio, potasio, magnesio, calcio y amonio; ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico,
- 10 sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y glicol éteres de alcohol graso sulfatados, además, condensados de naftaleno sulfonado y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietileno octilfenol éter, isooctilfenol, octilfenol, nonilfenol
- 15 etoxilados, alquilfenol poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éter, triestearilfenil poliglicol éter, alcoholes de poliéteres alquilarílicos y condensados de alcohol graso y óxido de etileno, aceite castor etoxilado, éteres alquílicos de polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, alcohol laurílico poliglicol éter acetal, ésteres de sorbitol, lejías residuales lignosulfíticas y metilcelulosa;
- 20 preferentemente, sales de ácido ligninosulfónico etoxilados y ligninas oxidadas, muy preferentemente, sales de ácido ligninosulfónico etoxilados, sobre todo, las sal sódica del ácido etoxilado.

Ejemplos de sales solubles en agua que pueden ser usadas en la etapa (3) son conocidos al perito, ejemplos son:

- sales de metal alcalino de halógenos, tales como cloruro, fluoruro, bromuro preferentemente, cloruro o del componente aniónico de ácidos inorgánicos, tales como sulfatos, nitratos, hidrogensulfatos sulfatos, fosfatos,
- 5 monohidrogenfosfatos, dihidrogenfosfatos, por ejemplo, cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, nitrato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, monohidrogensulfato de sodio, monohidrogensulfato de potasio, dihidrogenfosfato de sodio, dihidrogenfosfato de potasio; sales de metal alcalino
- 10 de halógenos, tales como cloruro, fluoruro, bromuro preferentemente, cloruro o el componente aniónico de ácidos inorgánicos, tales como sulfatos y nitratos, por ejemplo, tales como cloruro de magnesio, cloruro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, sulfato de magnesio; y sales amónicas de halógeno, tales como cloruro, fluoruro, bromuro, preferentemente, cloruro o del componente aniónico
- 15 de ácidos inorgánicos, tales como sulfatos, fosfatos, monohidrogenfosfatos o dihidrogenfosfatos, por ejemplo, cloruro de amonio, sulfato de amonio, monohidrogenfosfato de amonio, dihidrogenfosfato de amonio; preferentemente, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio y sulfato de magnesio, muy preferentemente, sulfato de magnesio.

20

El siguiente monómero formador de pared de microcápsula 1 puede ser usado: un poliisocianato, un cloruro de poliácido, un policloroformato o un cloruro de polisulfonilo. Se prefiere un poliisocianato. Poliisocianatos apropiados para ser usados incluyen los di- y triisocianatos, en los que los grupos isocianato están

ligados con un grupo alifático o aromático. Poliisocianatos apropiados incluyen: tetrametileno diisocianato, pentametileno diisocianato, hexametileno diisocianato, tolueno diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, polimetileno polifenileno isocianato, 2,4,4'-difetil éter triisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difetil diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difetil diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano triisocianato y similares, prefiriéndose polimetileno polifenileno isocianato.

El siguiente monómero formador de pared de microcápsula 2 puede ser usado:
10 una poliamina o un poliol. Se prefiere la poliamina.

Poliaminas apropiadas para ser usadas en el procedimiento de la presente invención incluyen etilendiamina, propilen-1,4-diamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilenotriamina, 15 trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenhexamina, 4,9-dioxadodecane-1, 12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluenediamina, 4,4'-diaminodifenilmetane, etc., prefiriéndose 1,6-hexametilendiamina. Sales de clorhidrato de estas poliaminas también pueden ser usadas en el de la presente invención.

20

Ingredientes activos que pueden ser usados en las composiciones de microcápsula de la invención incluyen herbicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, safeners, algicidas, molusquicidas, agentes contra mildúes, ectoparasitocidas, etc., que son líquidas a la temperatura de

procedimiento y/o solubles en un disolvente no miscible con agua (que es no polar).

Por tanto, el término "ingrediente no miscible con agua" en el sentido de la
5 invención se refiere a por lo menos un compuesto seleccionado del grupo de
fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas y/o safeners

Por ejemplo, la siguientes lista de pesticidas que pueden ser usadas
conjuntamente con los compuestos según la invención debe entenderse como
10 ilustrativa de las combinaciones posibles, pero no limitativa a estas:

- A.1. Organo(tio)fosfatos: azinfos-metilo, cloropirifos, cloropirifos-metilo,
clorofenvinfos, diazinon, disulfotona, etiona, fenitrotiona, fentiona, isoxationa,
malationa, metidationa, metil-parationa, oxidemeton-metilo, paraoxona,
parationa, phentoato, fosadona, fosmet, fosfamidona, forato, foxim, pirimifos-
15 metilo, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorovinfos, terbufos, triazofos,
triclorofona;
- A.2. Carbamatos: alanicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurana,
carbosulfano, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb,
tiodicarb, triazamate;
- 20 A.3. Piretroides: alletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, ciphenotrina,
cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina,
deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina,
lambda-cihalotrina, permetrina, pralletrina, piretrin I y II, resmetrina, silafluofen,
tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina;

A.4. Reguladores de crecimiento: a) inhibidores de la síntesis de quitina:

benzotriazoles: clorofluazurona, cirimacina, diflubenzurona, flucicloxurona,

flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, teflubenzurona,

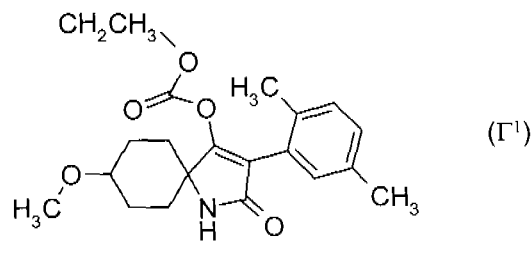
triflumuron; buprofecina, diofenolano, hexitiazox, etoxazol, clofentacina; b)

5 antagonistas de ecdisona: halofenocida, metoxifenocida, tebufenocida,

azadirachtin; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores

de la biosíntesis lipídica: espiroclorfenol, espiromesifeno, un derivados de ácido

tetrónico de la fórmula Γ^1 ,



10

A.5. Antagonistas/compuestos antagonistas de receptores nicotínicos:

clotianidina, dinotefurano, tiacloprid;

A.6. Compuestos antagonísticos de GABA: acetoprol, endosulfano, etiprol,

15 fipronilo, vaniliprol;

A.7. Insecticidas de lactona macrocíclicas: abamectina, emamectina,

milbemectina, lepimectina, espinosad;

A.8. Acaricidas METI I: fenazaquina, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad;

A.9. Compuestos METI II y III: acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnona;

20 A.10. Compuestos desacopladores: clorofenapir;

A.11. Compuestos inhibidores de la fosforilación oxidativa: cihexatina,

diafentiurona, óxido de fenbutatina, propargita;



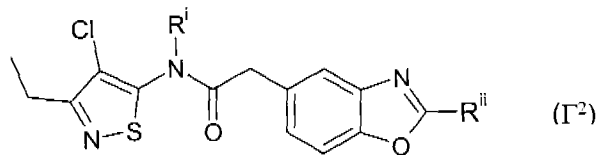
A.12. Compuestos disruptores del enmohecimiento: criomacina;

A.13. Compuestos inhibidores de oxidasa de función mixta: butócido de piperonilo;

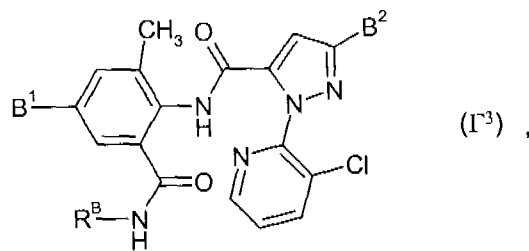
5

A.14. Compuestos bloqueadores del canal de sodio, metaflumizona;

A.15. Diversos: benclotiaz, bifenazato, flonicamida, piridalilo, pimetrocina, azufre, tiociclam y compuestos de aminoisotiazol de la fórmula Γ^2 ,



10 donde R^i representa $-CH_2OCH_2CH_3$ o H y R^{ii} is $CF_2CF_2CF_3$ o $CH_2CH(CH_3)_3$,
compuestos de antranilamida de la fórmula Γ^3



en la que B^1 significa hidrógeno o un átomo de cloro, B^2 es un átomo de bromo o CF_3 , y R^B es CH_3 o $CH(CH_3)_2$, y compuestos de malononitrilo tal y como se

15 describen en la JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, o JP 2004 99597, N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclopropanocarbox amido-2-(2,6-dicloro- $\alpha\alpha\alpha$ -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona o N-R'-2,2-di(R''')propionamido-2-(2,6-dicloro- $\alpha\alpha\alpha$ -trifluoro-p-tolil)-hidrazona, donde R' es

metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R'' es hidrógeno o metilo y R''' es metilo o etilo;

Fungicidas, tales como

5

1. Estrobilurinas, tales como

azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metil-benciloxiimino)-etil]-bencil)-carbamato de metilo, (2-cloro-5-

10 [1-(6-metil-piridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-bencil)-carbaminato de etilo, 2-(orto-(2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil)-3-metoxi-acrilato de metilo;

2. Carboxamidas, tales como

- anilidas de ácido carboxílico: benalaxilo, benodanilo, boscalida, carboxina,

15 mepronilo, fenfuram, fenhexamida, flutolanilo, furametpir, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, pentiopirad, tfluzamida, tiadinilo, (4'-bromobifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-trifluorometil-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-cloro-3'-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (3',4'-dicloro-4-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-pirazol-4-carboxílico, (2-ciano-fenil)-amida de ácido 3,4-dicloro-isotiazol-5-carboxílico;

20

- morfolidas de ácido carboxílico: dimetomorf, flumorf;

- amidas de ácido benzoico: flumetover, fluopicolida (picobenzamida), zoxamida;

- otras amidas de ácido carboxílico: carpropamida, diclocimet, mandipropamida, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenilo)-etil)-2-metansulfo-nilamino-3-metil-butiramida, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiramida;
- 5 3. Azoles, tales como tales como
- triazoles: bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol,
- 10 tetraconazol, triadimenol, triadimefona, triticonazol;
- imidazoles: ciazofamida, ilmazalilo, pefurazoato, procloroaz, triflumizol;
 - benzimidazoles: benomilo, carbendazima, fuberidazol, tiabendazol;
 - otros: etaboxam, etridiazol, himexazol;
4. Compuestos de heterociclilo conteniendo nitrógeno, tales como
- 15 - piridinas: fluacinam, pirifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
- pirimidinas: bupirinato, ciprodinilo, ferimzona, fenarimol, mepanipirim, nuarimol, pirimetanilo;
 - piperacinas: triforina;
- 20 - pirroles: fludioxonilo, fenciclonilo;
- morfollnas: aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf;
 - dicarboximidass: iprodiona, procimidona, vnclozolina;
 - otros: acibencenoar-S-metilo, anilacina, captano, captafol, dazomet, diclomecina fenoxanilo, folpet, fenpropidina, famoxadone, fenamidona,

- octilinona, probenazol, proquinazida, piroquilona, quinoxifeno, triciclazol, 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, dimetilamida de ácido 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfónico;
- 5 - carbamatos: dietofencarb, flubentiavalicarb, iprovalicarb, propamocarb, 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metil-butilamino)-propionato de metilo, N-(1-(1-(4-cianofenil)etansulfonil)-but-2-il) carbamato de-4-fluorofenilo;
6. Otros fungicidas, tales como
- compuestos de metal orgánicos: sales de fentina;
- 10 - compuestos de heterociclilo conteniendo azufre: isoprotilana, ditianona;
- organofosforus compounds: edifenfos, fosetilo, fosetil-aluminum, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo,
 - compuestos de fósforo orgánicos: edifenfos, fosetilo, fosetilo-aluminio, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo, ácido fosforoso y sus sales;
- 15 - derivados de nitrofenilo: binapacril, dinocap, dinobutona: tiofanato metilo,
- otros: espiroxamina, ciflufenamida, cimoxanilo, metrafenona

Herbicidas, tales como

- 20 b1) inhibidores de la biosíntesis lípida, tales como: cloroazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, ciclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-p, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop, butroxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, butilato, cicloat, dialato, dimepiperat, EPTC, esprocarb, etiolato,

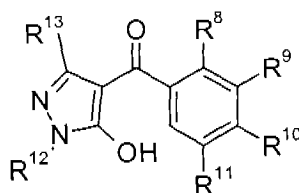
- isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbacilo, trialato, vernolato, benfuresato, etofumesato y bensulida;
- b2) inhibidores de ALS, tales como amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, cloroimurona, clorosulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona, etametsulfurona,
- 5 etoxisulfurona, flazasulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, yodosulfurona, mesosulfurona, metsulfurona, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona, pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflusulfurona, tritosulfurona, imazametabenz, imazamox,
- 10 imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, bispiribac, piriminobac, propoxicarbazona, flucarbazona, piribenzoxim, piriftalid y piritiobac; siempre que el valor pH sea < 8
- compuestos que inhiben la fotosíntesis, tales como atraton, atracina, ametrina, aziprotrina, cianacina, cianatryn, cloroacina, cipracina, desmetrina,
- 15 dimetametrina, dipropetrin, eglinacina, ipacina, mesopracina, metometona, metoprotrina, prociacina, proglinacina, prometona, prometrina, propacina, sebuthilacina, secbumeton, simacina, simeton, simetrina, terbumetona, terbutilacina y terbutrina;
- b4) Inhibidores de la protoporfirinógeno-IX oxidasa, tales como acifluorfenó,
- 20 bifenox, clometoxifeno, cloronitrofenó, etoxifeno, fluorodifeno, fluoroglicofeno, fluoronitrofenó, fomesafeno, Furiloxifeno, halosafeno, lactofeno, nitrofenó, nitrofluorfenó, oxifluorofeno, fluazolato, piraflufeno, cinidon-etilo, flumiclorac, flumioxacina, flumipropin, flutiacet, tidiazimin, oxadiazon, oxadiargilo, azafenidin,

carfentrazona, sulfentrazona, pentoxazona, benzfendizona, butafenacilo, piraclonilo, profluazol, flufenpir, flupropacilo, nipiraclofeno y etnipromid;

b5) Herbicidas blanqueadores, tales como metflurazona, norflurazona, flufenican, diflufenican, picolinafeno, beflubutamid, fluridona, flurocloroidona, flurtamona,

- 5 mesotriona, sulcotriona, isoxaclorotol, isoxaflutol, benzofenap, pirazolinato, pirazoxifeno, benzobiciclona, amitrol, clomazona, aclonifeno, 4-(3-trifluorometilfenoxi)- 2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina y derivados de benzoilo sustituidos por 3-heterociclilo de la fórmula (ver WO-A-96/26202, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117 y WO-A-97/41118)

10



en la que las variables R^8 a R^{13} tienen las definiciones siguientes:

- 15 R^8 , R^{10} significan hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -haloalquilo, C_1 - C_6 -alcoxi, C_1 - C_6 -haloalcoxi, C_1 - C_6 -alquiltio, C_1 - C_6 -alquilsulfinilo o C_1 - C_6 -alquilsulfonilo;

R^9 es un radical heterocíclico seleccionado del grupo, que comprende tiazol-

- 20 2-ilo, tiazol-4-ilo, tiazol-5-ilo, isoxazol-3-ilo, isoxazol-4-ilo, isoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-4-ilo y 4,5-dihidroisoxazol-5-ilo, pudiendo los nueve radicales mencionados ser no sustituidos o estar mono o

polisustituidos, por ejemplo, mono-, di-, tri- o tetrasustituidos por halógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-haloalcoxi o C₁-C₄-alquiltio;

R¹¹ es hidrógeno, halógeno o C₁-C₆-alquilo;

5

R¹² es C₁-C₆-alquilo;

R¹³ es hidrógeno o C₁-C₆-alquilo, si el pH es < 8;

- 10 b9) Inhibidores de mitosa, tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloroalina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, prizalina, pendimetalina, prdiamina, profluralina, trifluralina, amiprofos-metilo, butamifos, ditiopir, tiazopir, propizamida, clorothal, carbetamida, cloroprofam y profam;
- b10) Inhibidores de VLCFA, tales como acetocloro, alacloro, butacloro,
- 15 butenacloro, delacloro, dietatilo, dimetacloro, dimetenamida, dimetenamida-P, metazacloro, metolacloro, S-metolacloro, pretilacloro, propisocloro, prinacloro, terbucloro, tenilcloro, Xilacloro, CDEA, epronaz, difenamida, napropamida, naproanilida, petoxamida, flufenacet, mefenacet, fentrazamida, anilofos, piperofos, cafenstrol, indanofano y tridifano;
- 20 Inhibidores de la biosíntesis de celulosa, tales como diclobenilo, clorotiamida, isoxabeno y flupoxam;
- b12) Herbicidas desacopladores, tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen y medinoterb;

b13) Otros herbicidas, tales como: benzoilprop, flamprop, flamprop-M, bromobutida, cloroflurenol, cinmetilina, metildimrona, etobenzanida, piributicarb, oxaziclomefona, triaziflam y bromuro de metilo.

5 Safeners, tales como

benoxacor, cloquintocet, ciometrinilo, diclclonon, dietolato, fencloroazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno, mefenpir, mefenato, anhídrido naftálico, 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina (R-29148), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (AD-67; MON 4660) y oxabetrinilo.

10

Herbicidas especialmente apropiados (que son los preferidos) para las microcápsulas de la invención son compuestos herbicidas, inclusive los compuestos de dinitroanilina, por ejemplo, pendimetalina y trifluralina, compuestos de acetanilida, tales como alacloro, metolacloro, dimetenamida,

- 15 acetocloro, metazacloro, propanilo y propacloro, ésteres bromoxinílicos, ésteres de 2,4-D, ésteres MCPA, ésteres de triclopir o mezclas de los arriba mencionados. El herbicida preferido en el procedimiento de la presente invención es un compuestos de dinitroanilina y/o cloroacetanilida, prefiriéndose, como compuesto de dinitroanilina, especialmente, pendimetalina y como
- 20 cloroacetanilida, especialmente, dimetenamida o dimetenamida P.

Compuestos insecticidas especialmente apropiados para ser usados en la presente invención (que son los preferidos) incluyen compuestos de éter fosfórico, tales como terabufos, malationa, cloropirifos, diazinona y profenofos, y

compuestos de piretroide, tales como cipermetrina, alfa-cipermetrina, permetrina, hidrometilona, azinfos-metilo, endosulfano, monoclorofos, triazemato y forato.

Compuestos fungicidas especialmente apropiados para ser usados en la
5 presente invención (que son los preferidos) incluyen: ciprodinilo, dinocap, dodemorf, dodemorf-acetato, fenpropidina, fenpropimorf, flusilazol, imazalilo, miclobutanilo, nitrotalisopropilo, penconazol, propamocarb, piraclostrobina, espiroxamina, trifloxistrobina y propiconazol.

- 10 La presente invención también comprende composiciones de microcápsula preparadas mediante el procedimiento según la presente invención.
- Opcionalmente, las dispersiones a base de agua de microcápsulas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden ser secadas separadamente y/o usadas directamente. Microcápsulas secadas pueden ser
15 suspendidas en un disolvente, preferentemente, agua.

- Las microcápsulas según la presente invención constan de un núcleo, que comprende una fase continua que consiste en un disolvente no miscible con agua y/o un ingrediente activo no miscible con agua y surfactantes no miscibles
20 con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua, estando el componente adsorbente de agua dispersado en dicha fase continua y estando el núcleo rodeado de una pared de cápsula.

El componente adsorbente de agua puede estar presente en el núcleo en forma de una dispersión de partículas sólidas o en forma de una solución o dispersión acuosa, que es emulsionada en la fase continua del material de núcleo.

- Preferentemente, el componente adsorbente de agua está presente en forma de
- 5 una solución acuosa, que es emulsionada en la fase continua del material de núcleo.

- Las composiciones de microcápsula preparadas mediante el procedimiento de la presente invención preferentemente, contienen 5% a 50%, muy
- 10 preferentemente, 20% a 50%, en peso del material no miscible con agua salada (que es el ingrediente activo no miscible con agua) y 5% a 40% en peso, muy preferentemente, 10% a unos 40% de la dispersión o solución del componente adsorbente de agua en el material de núcleo.

- 15 El componente absorbente de agua de toda la composición de microcápsula asciende a 0,1 hasta 10% en peso de la composición, preferentemente, a 0,2 hasta 5% en peso de la composición.

- Un ejemplo de una forma de realización del procedimiento de la presente
- 20 invención con un ingrediente activo no miscible con agua , que proporciona microcápsulas de liberación rápida de la invención es el siguiente:

1. Se provee una mezcla of disolvente no miscible con agua y/o una parte del ingrediente activo no miscible con agua y un surfactante no miscible con agua, dando la mezcla (1).
- 5 2. Se agrega a (1) una solución acuosa de materiales, que forman el componente absorbente de agua de fase interna (p.ej. un material absorbente de agua salada u otra agua, a como se ha indicado arriba) y un aditivo soluble en agua, dando la mezcla (2).
- 10 3. Se homogeneiza (2), obteniéndose una emulsión o dispersión (3), donde las gotitas emulsionadas o las partículas dispersadas tienen un diámetro más pequeño que el diámetro deseado de la microcápsula, preferentemente, el diámetro de partícula medio de dichas gotitas emulsionadas o partículas dispersadas es de menos de 2 μm , muy
- 15 preferentemente, menos de 1 μm .
4. Se agrega el ingrediente activo en forma líquida (p.ej. pendimetalina fundida) bajo agitación a (3), dando la mezcla (4).
- 20 5. Se agrega el monómero formador de la pared de microcápsula 1 (p.ej. polímero de diisocianato) a (4), dando la mezcla (5).

6. Se agrega (5) bajo agitación a una solución acuosa de una sal soluble en agua (p.ej. sulfato de magnesio) y un emulsionante, obteniéndose una emulsión o dispersión (6).
- 5 7. Se agrega el monómero formador de la pared de microcápsula 2 (p.ej. 1,6-hexametilendiamina) a (6) y se agita, dando la mezcla (7).
8. Se agrega un espesante o un agente de suspensión (p.ej. Kelzan®).
- 10 Ejemplos de aditivos solubles en agua, de monómeros formadores de la pared de microcápsula 1, de monómeros formadores de la pared de microcápsula 2 y ejemplos de espesantes o agentes de suspensión son conocidos al perito, y se describen en los ejemplos y en la US 5,705,174 que está incorporada en la presente por referencia y están relacionadas arriba.

15

En lo sucesivo, se describen partes del procedimiento de preparación de las composiciones de microcápsulas de liberación rápida de la invención en más detalle:

- 20 1. Preparación de la fase acuosa.

La fase acuosa se prepara en la forma indicada en el método estándar

Más precisamente, se disuelve una sal soluble en agua y un emulsionante en agua. Opcionalmente, se puede agregar un antiespumante. A como se ha

explicado arriba, esta operación puede ser realizada a diferentes márgenes de temperatura. Por ejemplo, se puede calentar la mezcla, p.ej. si se usa pendimetalina en estado fundido, a hasta 60°C. Para facilitar la disolución se puede agitar la mezcla, por ejemplo, usando un mezclador a bajo velocidad.

- 5 En una modalidad preferida, la fase acuosa externa comprende a) de 30 a 95% en peso de agua, b) de 1 a 10% en peso de emulsionante y c) de 1 a unos 20% en peso de sal.

- 10 2. Preparación de los componentes absorbentes del agua de la fase interna (etapas 1 a 3 del método general arriba indicado).

- Al disolvente no miscible con agua o una parte del ingrediente activo no miscible con agua se agregan surfactantes no miscibles con agua o emulsionantes para
15 obtener una solución (etapa (A) la)). Entonces, se adiciona una solución acuosa de una sal (p.ej. NaCl, Mg SO₄, NaHCO₃, otras sales apropiadas se mencionan arriba), K₂CO₃ (otras sales apropiadas se mencionan arriba) u otros aditivos absorbentes de agua o solubles en agua (véase arriba), (etapa (A) lb)) y se homogeneiza la mezcla hasta obtener una emulsión agua en aceite (etapa (A)
20 lc)). El tamaño de las partícula de la emulsión asciende, preferentemente, a menos de 2 micrones, muy preferentemente, a menos de 1 micón en diámetro medio. A como se ha explicado arriba, esta operación puede ser realizada a diferentes márgenes de temperatura. Por ejemplo, esta operación puede ser llevada a cabo a temperatura ambiente y la emulsión se calienta, luego, a 60°C.

La cantidad de agua salada o solución absorbente de agua y el tipo del absorbente de agua son generalmente importantes para la efectividad de la formulación. Generalmente, se debe incorporar suficiente agua salada para facilitar una rápida absorción de agua y un hinchamiento de las cápsulas. Sin embargo, grandes cantidades de agua salada, generalmente, reducirán el espacio disponible en la formulación para el ingrediente activo.

De 1 a 50% de la fase orgánica pueden ser incorporadas como agua. De esta, la porción de sal puede ascender a un 5 a 50% en peso. La cantidad de sal depende de su solubilidad en agua.

10

3. Mezcla de la fase interna (p.ej. pendimetalina en estado fundido) con componentes absorbentes de agua

Por ejemplo, se puede usar un componente fundido. Sin embargo, también se puede usar un ingrediente activo líquido o un ingrediente activo disuelto en un disolvente orgánico, que no es miscible con agua. Ejemplos de ingredientes activos se indican arriba (véanse los comentarios de arriba) La fase interna caliente (si se necesita calentamiento) se suele introducir bajo agitación en la emulsión de los componentes absorbentes de agua o, alternativamente, se pueden introducir los componentes absorbentes de agua en la fase interna caliente. Después de haber mezclado detenidamente, se adiciona el monómero formador de la pared de cápsula 1, p.ej. poliisocianato (etapa B) y se mezcla. Se pueden usar también otros monómeros que los arriba indicados.

4. Formación de la microcápsula

La fase interna así preparada se agrega a la fase acuosa (etapa C) y se agita con 8000 rpm usando un mezclador. Sin embargo, se pueden usar también otros métodos de combinación (véase arriba, incorporación con homogeneizador de alto cizallamiento) y otras velocidades de mezcla. Después de una breve mezcla se agrega el monómero formador de pared 2, p.ej. una solución de poliamina. Si se usa un mezclador, se saca la mezcla inmediatamente del mezclador. La mezcla se mantiene a unos 60°C con agitación lenta. Sin embargo, también son posibles otros márgenes de temperatura, a como se explica arriba.

10

Todas las etapas de reacción arriba descritas en mayor o menor detalle pueden ser realizadas en forma discontinua o en forma continua.

A como se ha indicado arriba, el componente absorbente de agua de toda la composición de microcápsula asciende a 0,1 a 10% en peso de la composición, preferentemente, a 0,2 a 5% en peso de la composición.

La presente invención comprende, adicionalmente, un método para combatir organismos nocivos, tales como insectos nocivos y/u hongos fitopatógenos, que comprende contactar los organismos nocivos, su habitat, área de cría, suministro de comida, plantas, semillas, suelos, áreas, materiales o el medio ambiente en donde los organismos nocivos crecen o pueden crecer, o tratar los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a ser protegidos frente al ataque

20

5 as

o la la infestación por los organismos nocivos, con una cantidad efectiva de una composición de microcápsula según la presente invención.

- El término "semilla" comprende semillas y productos de propagación de plantas
- 5 de todo tipo, incluyendo, pero sin estar limitado a, semillas verdaderas, piezas de semilla, retoños, granos, bulbos, frutos, tubérculos, pepas, estacas, retoños cortados, etc. En una modalidad preferida, significa semillas verdaderas.

- Semillas apropiadas son las semillas de cereales, plantas de raíces, plantas
- 10 oleaginosos, legumbres, especies, plantas ornamentales, por ejemplo, semillas de trigo semolero u otro tipo de trigo, centeno, avena, cebada, maíz (maíz forrajero y maíz de azúcar/ maíz dulce y de campo), soja, crucíferas, algodón, girasoles, plátanos, arroz, colza oleaginosa, nabo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjenas, papas, pasto, prado, césped, posto forrajero,
- 15 tomates, puerro, calabazas/zampallo, col, lechuga arrepollada, pimiento, pepinos, melones, especies de Brassica, frijoles, alverjas, apio, cebollas, zanahorias, plantas de tubérculo, tales como papas, caña de azúcar, tabaco, vino, petunias, geranios/pelargonias, pensamientos y balsamia.

- 20 La presente invención se refiere, además, a un método para controlar vegetación indeseada, que comprende hacer actuar una cantidad efectiva herbicida de una composición de microcápsula según la presente invención sobre las plantas, su habitat o las semillas de las plantas.

El término "tratamiento de las semillas" comprende cualquier técnica de tratamiento útil de las semillas conocida al perito. Ejemplos no limitativos son: desinfección de las semillas, recubrimiento de las semillas, empolvado de las semillas, inmersión de las semillas, aplicación de película sobre las semillas,

- 5 recubrimiento multicapa de las semillas, incrustación de las semillas, goteado de semillas y pelletizado de semillas

Por ejemplo, se pueden tratar semillas con una suspensión acuosa, que contiene las microcápsulas de la presente invención. También se puede realizar un

- 10 recubrimiento en seco de las semillas a como se describe arriba.

El término "hongos fitopatógenos" incluye, pero no está limitado a artrópodos y nemátodos:

- 15 especies de Alternaria en arroz, legumbres, soja, aónola/colza, remolachas azucareras y frutas
- especies de Aphanomyces en remolachas azucareras y legumbres,
- especies de Bipolaris y Drechslera en maíz, cereales, arroz y césped,
- Blumeria graminis (oídio) en cereales,
- 20 Botrytis cinerea (moho gris) en fresas, legumbres, plantas ornamentales y vid,
- Bremia lactucae en lechuga,
- especies de Cercospora en maíz, soja, arroz y remolachas azucareras,
- especies de Cochliobolus en maíz, cereales, arroz (p.ej. Cochliobolus sativus en cereales, Cochliobolus miyabeanus en arroz),

95/ax

- especies de *Colletotricum* en soja, algodón,
especies de *Drechslera* en cereales y maíz,
especies de *Exserohilum* en maíz,
Erysiphe cichoracearum y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas,
- 5 *Erysiphe necator* en vino,
especies de *Fusarium* y *Verticillium* en diferentes plantas,
Gaeumanomyces graminis en cereales,
especies de *Gibberella* en cereales y arroz (p.ej. *Gibberella fujikuroi* en arroz),
Grainstaining complex en arroz,
- 10 *Microdochium nivale* en cereales,
especies de *Mycosphaerella* en cereales, plátanos y maní,
Phakopsara pachyrhizi y *Phakopsara meibomia* en soja,
especies de *Phomopsis* en soja y girasoles ,
Phytophthora infestans en papas y tomates
- 15 *Plasmopara viticola* en vino,
Podosphaera leucotricha en manzanas,
Pseudocercospora herpotrichoides en trigo y cebada,
especies de *Pseudoperonospora* en lúpulo y pepinos,
especies de *Puccinia* en cereales y maíz,
- 20 especies de *Pyrenophora* en cereales,
Pyricularia oryzae en arroz,
Cochliobolus miyabeanus y *Corticium sasakii* (*Rhizoctonia solani*), *Fusarium semitectum* (y/o moniliforme), *Cercospora oryzae*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae*, *Gibberella fujikuroi* (*bakanae*), Grainstaining

complex (varios patógenos), *Bipolaris* spp., *Drechslera* spp. y *Pythium* y *Rhizoctonia* spp. en arroz, maíz, algodón, cáñola, colza, girasol, remolacha azucarera, legumbres, césped, nueces y diferentes otras plantas
Rhizoctonia solani en papas

- 5 *Sclerotinia* spp. en cáñola/colza y girasol
Septoria tritici y *Stagonospora nodorum* en trigo,
Uncinula necator en vino,
Sphacelotheca reiliana en maíz
Thievaliopsis spp. en soja y algodón

- 10 *Tilletia* spp. en cereales
Ustilago spp. en cereales, maíz y caña de azúcar y
Venturia spp. (roña) en manzanas y peras;

El término "insectos nocivos" incluye, pero no está limitado a los siguientes

- 15 artrópodos y nemátodos:

Milpies (Diplopoda), tales como especies de *Blaniulus*

Hormigas (himenópteros), tales como. *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta*

- 20 *laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Monomorium pharaonis*,
Solenopsis geminata, *Solenopsis invicta*, especies de *Pogonomyrmex* y *Pheidole megacephala*,

- escarabajos (coleópteros), tales como *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*,
Agriotes obscurus y otras especies de *Agriotes*, *Amphimallus solstitialis*,
Anisandrus dispar, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus*
morei, *Atomaria linearis*, especies de *Blapstinus*, *Blastophagus piniperda*,
 5 *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punctiventris*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus*
pisorum, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma*
trifurcata, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema*
tibialis, *Conoderus vespertinus* y otras especies de *Conoderus*, *Conorhynchus*
mendicus, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocopturus adpersus*, *Diabrotica*
 10 (*longicornis*) *barberi*, *Diabrotica semi-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica*
undecimpunctata, *Diabrotica virgifera* y otras especies de *Diabrotica*, especies de
Eleodes, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*,
Hylobius abietis, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema*
bilineata, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus* y
 15 otras especies de *Limonius*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus bonariensis*,
Melanotus communis y otras especies de *Melanotus*, *Meligethes aeneus*,
Melolontha hippocastani, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus*
sulcatus, *Oryzophagus oryzae*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Oulema oryzae*, *Phaedon*
cochleariae, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga cuyabana* y otras especies
 20 de *Phyllophaga*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta*
striolata, y otras especies de *Phyllotreta*, *Popillia japonica*, *Promecops*
carinicollis, *Premnotypes voraz*, especies de *Psylliodes*, *Sitona lineatus*,
Sitophilus granaria, *Sternechus pinguis*, *Sternechus subsignatus*, y *Tanymechus*
*palliatu*s y otras especies de *Tanymechus*,

- Moscas (dípteros) tales como *Agromyza oryzae*, *Chrysomya bezziana*,
Chrysomya hominivorax, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*,
Cordylobia anthropophaga, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura*
brassicae, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Fannia*
5 *canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Geomyza Tripunctata*, *Glossina morsitans*,
Haematobia irritans, *Haplodiplosis equestris*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza*
sativae, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria*
pectoralis, *Mayetiola destructor*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza*
florum, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*,
10 *Phorbia coarctata*, *Progonya leyoscianii*, *Psila rosae*, *Rhagoletis cerasi*,
Rhagoletis pomonella, *Tabanus bovinus*, *Tetanops myopaeformis*, *Tipula*
oleracea y *Tipula paludosa*,

- Heterópteros (Heteroptera), tales como *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*,
15 *Cicadellidae* tales como *Empoasca fabae*, *Chrysomelidae*, *Cyrtopeltis notatus*,
Delpahcidae, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster*
integriceps, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*,
Lygus pratensis, especies de *Nephotettix*, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma*
quadrata, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,

20

Pulgones y otras especies de homópteros (Homoptera), a saber, *Acyrtosiphon*
onobrychis, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis*
glycines, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis schneideri*, *Aphis*
spiraecola, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*,

- Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae,
 Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus horni, Cerosipha
 gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Dreyfusia nordmannianae,
 Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis
 5 plantaginea, Dysaphis pyri, Empoasca fabae, Hyalopterus pruni, Hyperomyzus
 lactucae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae,
 Megoura viciae, Melanaphis pyraeae, Metopolophium dirhodum, Myzodes
 (Myzus) persicae, Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus varians, Nasonovia
 ribis-nigri, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Pemphigus populiveneris, y
 10 otras especies de Pemphigus, Perkinsiella saccharicida, Phorodon humuli,
 Psyllidae tales como Psylla mali, Psylla piri y otras especies de Psylla,
 Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Rhopalosiphum padi,
 Rhopalosiphum insertum, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis
 graminum, Schizoneura lanuginosa, Sitobion avenae, Trialeurodes vaporariorum,
 15 Toxoptera aurantiarum, y Viteus vitifolii;

- Lepidópteros (Lepidoptera), por ejemplo, Agrotis ypsilon, Agrotis segetum y otras
 especies de Agrotis, Alabama argillacea, Anticarsia gemmatilis, Argyrotaenia
 conjugella, Autographa gamma, Bupalus piniarius, Cacoecia murinana, Capua
 20 reticulana, Cheimatomia brumata, Chilo suppressalis y otras especies de
 Chilo, Choristoneura fumiferana, Choristoneura occidentalis, Cirphis unipuncta,
 Cnaphlocrocis medinalis, Cydia pomonella, Dendrolimus pini, Diaphania nitidalis,
 Diatraea grandiosella, Earias insulana, Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia
 ambiguella, especies de Euxoa, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria

- mellonella, Grapholitha funebrana, Grapholitha molesta, Heliothis armigera, Heliothis virescens, Heliothis zea, Hellula undalis, Hibernia defoliaria, Hyphantria cunea, Hyponomeuta malinellus, Keiferia lycopersicella, Lambda fiscellaria, Laphygma exigua, Lerodea eufala, Leucoptera coffeella, Leucoptera scitella,
- 5 Lithocolletis blancardella, Lobesia botrana, Loxostege sticticalis, Lymantria dispar, Lymantria monacha, Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Mamestra brassicae, Momphidae, Orgyia pseudotsugata, Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Peridroma saucia, Phalera bucephala, Phthorimaea operculella, Phyllocnistis citrella, Pieris brassicae, Plathypena
- 10 scabra, Plutella xylostella, Pseudoplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpus absoluta, Sesamia nonagrioides y otras especies de Sesamia, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumetopoea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni y Zeiraphera canadensis,
- 15
- Ortópteros (Orthoptera), tales como Acrididae, Acheta domestica, Blatta orientalis, Blattella germanica, Forficula auricularia, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris
- 20 septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus y Tachycines asynamorus ;

Termitas (isópteros), tales como Calotermes flavicollis, especies de Coptotermes, Dalbulus maidis, Leucotermes flavipes, Macrotermes gilvus,

Reticulitermes lucifugus y Termes natalensis;

Tisanópteros (Thysanoptera) tales como Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici y otras especies de Frankliniella, Scirtothrips citri,

- 5 Thrips oryzae, Thrips palmi, Thrips simplex y Thrips tabaci,

Aracnoideos, tales como arácnidos (Acarina), por ejemplo, de la familia de los Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tales como Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus

- 10 decoloratus, Boophilus microplus, Dermacentor silvarum, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodoros moubata, Otobius megnini, Dermanyssus gallinae, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, y especies de Eriophyidae tales como Aculus schlechtendali, Phyllocoptrata oleivora y Eriophyes sheldoni; especies de
- 15 Tarsonemidae, tales como Phytionemus pallidus y Polyphagotarsonemus latus; especies de Tenuipalpidae, tales como Brevipalpus phoenicis; especies de Tetranychidae, tales como Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius y Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri, y Oligonychus pratensis;

20

Nemátodos, especialmente, nemátodos parásitos de las plantas, tales como anguílulas de las raíces, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, y otras especies de Meloidogyne; Heterodera, Globodera rostochiensis y otras especies de Globodera; Heterodera avenae, Heterodera

- glycines, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nemátodos galígenos, especies de *Anguina*; nemátodos del tallo y de las hojas, especies de *Aphelenchoides*; nemátodos picadores, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nemátodos de los pinos,
- 5 *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nemátodos anulares, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nemátodos de los tallos y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nemátodos de las aristas, especies de *Dolichodorus*; nemátodos
- 10 espirales, *Heliocotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nemátodos de ápice y en forma de ápice, especies de *Hemicyclophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nemátodos lanciformes, especies de *Hoploaimus*; falsas anguílulas, especies de *Nacobbus*; nemátodos de agujas, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*;
- 15 nemátodos de lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nemátodos de las cavas, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nemátodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; anguílulas rastrojeras, *Trichodorus primitivus* y otras
- 20 especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nemátodos de marchitamiento, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nemátodos cítricos, especies de *Tylenchulus*; nemátodos puñiformes, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nemátodos fitoparásitos.

El control de la vegetación indeseada significa la destrucción de hierbas. Hierbas en el sentido más amplio son todas aquellas plantas, que crecen en lugares donde no son deseadas, por ejemplo:

- 5 Hierbas dicotiledóneas de los géneros: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea,
- 10 Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

- Hierbas monocotiledóneas de los géneros: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria,
- 15 Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Las microcápsulas de la invención se evalúan de la siguientes manera:

- a. Medida de la distribución de tamaño de partícula de las microcápsulas.
- 20 b. Observaciones de la estructura de las microcápsulas por microscopía para examinar la forma y el aspecto de las microcápsulas y determinar si hay inclusiones dentro de las cápsulas.
- c. Medida para determinar si el ingrediente activo está completamente encapsulado.

108

- d. Medida del grado de absorción de agua de las microcápsulas cuando son diluidas.
 - e. Eficacia biológica.
- 5 La absorción de agua puede ser determinada midiendo la distribución de tamaño de partícula de las microcápsulas y determinando el diámetro medio. El aumento del volumen de las microcápsulas puede ser calculado con base en: $dV = (D/D_0)^3$, donde dV representa la relación del volumen inicial de la cápsula al volumen final de la cápsula, D = diámetro medio final de la cápsula y D_0 = diámetro medio
- 10 inicial de la cápsula. El aumento de volumen se debe a la absorción de agua. La absorción de agua también puede ser demostrada mediante microscopio. El agua que entra en la microcápsula es visible como gotitas dentro del núcleo de la cápsula. Se puede ver que estas aumentan de tamaño a medida que aumenta el tiempo de estar en contacto con el diluyente agua. También se puede ver el
- 15 aumento en diámetro de las cápsulas y como comienza a estirarse la pared de cápsula y las cápsulas vuelven perfectamente esféricas sin los alvéolos que se ven en las cápsulas no diluidas.
- La eficiencia biológica se determina en la forma conocida al perito, por ejemplo,
- 20 preparando macetas planas con tierra y plantando en ellas una variedad de semillas de hierbas. Las formulaciones de pendimetalina en las microcápsulas son diluidas con agua y son aplicadas por pulverización sobre la superficie de la tierra en un determinado margen de concentración de ingrediente activo. Luego se colocan las macetas en el invernadero para la germinación de las semillas y

12/1/07

la emergencia de las plantas. Se observa el efecto pesticida sobre las plantas
crecientes.

Experimental

5

Los siguientes ejemplos tienen por fin divulgar y describir a los peritos en la
materia en forma completa la preparación, aplicación y evaluación de las
composiciones y/o métodos reivindicados en la presente y deben considerarse
únicamente como representativos de la invención y no como limitativos del

10 ámbito de lo que los inventores consideran su invención. Salvo indicación en
contrario, los porcentajes son en peso, dado el componente y el peso total de la
composición, la temperatura es en °C o es temperatura ambiente y la presión es
presión atmosférica o cerca a presión atmosférica.

15 Ejemplo 1

Encapsulación estándar en microcápsulas (según US 5,705,174)

Una mezcla de Diwatex 200 (un emulsionante de lignina modificada, producido
por Lignotech, Rothschild, WI) y sulfato de magnesio en agua se calentó a 60°C,
20 y se agitó para obtener una solución acuosa. Una solución no miscible con agua
salada (preparada previamente calentando una mezcla de pendimetalina y
Mondur® MRS diisocianato (un polímero de 4,4'-difenil diisocianato fabricado por
Mobay Corp., Pittsburgh, PA) a 60°C) se agregó a la solución acuosa bajo

- agitación para formar una emulsión. A continuación, se bajó la velocidad del agitador y se agregó una solución de 1,6-hexametilendiamina (HMDA) en agua y la emulsión agitada y la mezcla resultante se agitaron durante aprox. dos horas. Se agregó goma de xantano Kelzan® S (solución al 1%, Kelco Corp, San Diego, CA) bajo agitación, obteniéndose una composición de microcápsula identificada como composición No. 1 en la Tabla 1.

Ejemplos 2-5 (según la invención)

- Una mezcla de Diwatex 200 y sulfato de magnesio en agua se calentó a 60°C y se agitó para obtener una solución acuosa. Pendimetalina se calentó a 60°C. Se preparó una solución de Aromatic 200 ExxonMobil, Houston, TX) y Hypermer®LP6 (éster graso polímero, peso molecular promedio: 4300) Uniqema, Wilmington, DE) y se agregó una mezcla de Atlas G-5000 (Uniqema, Wilmington, DE) (copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno iniciado por butilo) y sal (sulfato de magnesio 7H₂O, cloruro de sodio, bicarbonato de sodio o carbonato de potasio) como solución acuosa y se homogeneizó la mezcla hasta obtener una emulsión de agua en aceite con un tamaño de partícula medio de por debajo de 2 µm.
- La pendimetalina caliente se introdujo en la emulsión bajo agitación. Después de haber agitado detenidamente se agregó Mondur® MRS diisocianato (un polímero de 4,4'-difetil diisocianato fabricado por Mobay Corp., Pittsburgh, PA. Luego, se agregó esta mezcla a la solución acuosa con agitación rápida para

formar una emulsión. A continuación, se bajó la velocidad del agitador y se agregó una solución de 1,6-hexametilendiamina en agua a la emulsión agitada y se agitó la mezcla resultante durante unas dos horas.

- Se agregó Kelzan® S (solución al 1%) bajo agitación, obteniéndose las
- 5 composiciones de microcápsula identificadas como composiciones Nos. 2-5 en la Tabla 1.

Ejemplo 6 - Encapsulación en microcápsulas de dimetenamida-p con mecanismo de liberación rápida

10

- Una mezcla de Reaxx 88B (MeadWestvaco, Charleston Height, SC (sal sódica de ácido ligninosulfónico), sulfato de magnesio, antispumante y agua se calentó a 60°C y se agitó para obtener una solución acuosa. Se calentó dimetenamida-p a 60°C. Se preparó una mezcla de agua, bicarbonato de sodio y Atlox 5413B
- 15 (mezcla propietaria de G-5000, y una sal aniónica no especificada de la lista arriba indicada, Uniqema, Wilmington, DE) Uniqema, Wilmington, DE) y se calentó a 60°C y se agregó a la dimetenamida-p y se homogeneizó la mezcla hasta obtener una emulsión de agua en aceite con un tamaño de partícula de menos de dos micrones. A continuación, se agregó Mondur® MRS (un polímero
- 20 de 4,4'-difenildiisocianato (Bayer, Pittsburgh, PA) y se agitó detenidamente. Esta mezcla se agregó a la solución acuosa bajo agitación rápida para formar una emulsión. Luego se bajó la velocidad del agitador y se adicionó a la emulsión una solución de 1,6-hexametilendiamina en agua y se agitó la mezcla resultante durante una dos horas. Se agregó Kelzan® S (solución al 1%) bajo

agitación, obteniéndose la composición de microcápsula identificada como composición No. 6 en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo No.	1	2	3	4	5	6
5						
% de pared	2,0	1,0	2,0	4,0	4,0	1,8
D (V,0.5) micrones	5,66	5,11	5,97	3,46	6,23	7,7
% de herbicida	33,0	24,0	35,3	24,3	24,3	38,7
10	herbicida [pendimetalina (P)/dimetenamida-p (D)]					
	P	P	P	P	P	D
% técnico		35,1	25,57	33,1	25,57	25,5 741,6
	Núcleo de cápsula:					
15	Mondur® MRS	0,53 0,36	0,54	1,20	1,20	1,3
	Aromatic 200	---- 8,86	0,56	8,86	8,86	----
	Hypermer® LP6	---- 0,35	0,13	0,35	0,35	----
	Atlox® G-5000	---- 0,53	----	0,53	0,53	----
	Atlox 5413B	---- ----	----	----	----	0,2
20	Magnesio					
	sulfato.7H ₂ O	---- ----	0,56	----	----	----
	cloruro de sodio	---- 0,99	----	----	----	----
	bicarbonato de sodio	---- ----	----	0,50	----	0,5
25	carbonato de potasio	---- ----	----	----	1,25	----
	agua desionizada	---- 3,41	----	4,50	3,75	4,50

Fase acuosa:						
	agua desionizada	34,5434,95	36,0	35,10	35,10	22,95
	Diwatex 200,					
	solución al 15%	6.50 6,55	6,84	6,65	6.65	----
5	Reax 88B	----	----	----	----	6,6
	sulfato de magnesio.					
	heptahidrato	17,1117,51	18,00	17,85	17,85	18,5
	antiespumante TH IND					
	30 AF	0,06 0.06	0,06	0,05	0,05	0,05
10	HMDA, solución					
	al 25%					
		0,74 0,26	0,76	1,80	1,80	1,80
	Kelzan®, solución					
	al 1%					
15		1,25 0,51	1,32	4,00	4,00	2,00
	Total	100	100	100	100	100
	estándar	NaCl	MgSO ₄	NaHCO ₃	K ₂ CO ₃	NaHCO ₃
		interno	interno	interno	interno	interno
20						

Los componentes denominados "núcleo de cápsula" se usan para formar el núcleo de la cápsula (o fase interna); los componentes denominados "fase acuosa" se usan para formar la fase acuosa (o fase externa).

25

Ejemplo 7

Evaluaciones de las microcápsulas

Las medidas de la absorción de agua se realizaron midiendo la distribución de tamaños de partícula en las microcápsulas y determinando el diámetro medio. El aumento de volumen de las microcápsulas se calculó con base en $dV = (D/D_0)^3$, donde dV representa la relación del volumen inicial de la cápsula al volumen final de la cápsula, D = diámetro medio final de la cápsula y D₀ = diámetro medio

30

112

inicial de la cápsula. El aumento de volumen se debe a la absorción de agua. La absorción de agua también puede ser demostrada mediante microscopio.

También se puede ver el aumento en diámetro de las cápsulas y como comienza a estirarse la pared de cápsula y las cápsulas vuelven perfectamente esféricas

5 sin los alvéolos que se ven en las cápsulas no diluidas.

La eficiencia biológica se determinó preparando macetas planas con tierra y plantando en ellas una variedad de semillas de hierbas. Las formulaciones de pendimetalina en las microcápsulas fueron diluidas con agua y aplicadas por pulverización sobre la superficie de la tierra en un determinado margen de

10 concentración de ingrediente activo. Luego se colocaron las macetas en el invernadero para la germinación de las semillas y la emergencia de las plantas.

Se observó el efecto pesticida sobre las plantas crecientes.

Los resultados se indican en la Tabla 2, donde las composiciones 1-5 son las mismas que aquellas indicadas en la Tabla 1

15

Tabla 2

Test	1	2	3	4	5	6
5 Hinchamiento tras dilución	No	Sí	Si	Sí	Sí	----
10 dV (aumento de volumen de cápsula después de 1 hora en agua desionizada	1,02	2	2	4,5	15,4	----
15 dV (aumento de volumen después de 1 hora en agua a						
20 pH 3,5	1,02	2	2	6,0	11,5	----
25 Microscopía: inclusiones de agua	ningunas	algunas	algunas	muchas	muchas	muchas
30 Eficiencia biológica: % de daño estimado a 14 DDT, garranchuelo	60	ND	ND	95	95	----
35						

112
114

Reivindicaciones

1. Un procedimiento para la preparación de a composición de microcápsula, cuyo procedimiento comprende:
 - 5 (1.1) mezclar un disolvente no miscible con agua y/o por lo menos un ingrediente activo no miscible con agua y un surfactante no miscible con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua;
 - 10 (1.2) agregar a esta mezcla un componente que absorbe agua, y
 - (1.3) homogeneizar la mezcla dando una dispersión con un tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas de por debajo de 2 μm , obteniéndose la mezcla (I)
 - 15 (2) luego, combinar la mezcla (I) con un monómero formador de pared de microcápsula 1, obteniéndose la mezcla (III);
 - (3) combinar la mezcla (III) con una fase acuosa, que comprende una sal soluble en agua y una mezcla de emulsionante soluble en agua (IV) y
 - 20 (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero formador de pared de microcápsula 2.

115

2. El procedimiento según la reivindicación 1 que comprende:

- (1.1) mezclar un disolvente no miscible con agua y/o un ingrediente activo no miscible con agua (I) y un surfactante no miscible con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua
- (1.2) agregar a esta mezcla un componente absorbente de agua, y
- (1.3) homogeneizar la mezcla, dando una dispersión con un tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas de por debajo de 2 μm , dando la mezcla (I)
- (1.4) combinar la mezcla (I) con un ingrediente activo no miscible con agua (I), dando la mezcla (II),
- (2) luego, combinar la mezcla (II) con un monómero 1 formador de pared de microcápsula dando la mezcla (III);
- (3) combinar la mezcla (III) con una fase acuosa, que comprende una sal soluble en agua y una mezcla de emulsionante soluble en agua (IV) y
- (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero 2 formador de pared de microcápsula y, opcionalmente, con un agente de suspensión.

3. El procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, donde el componente adsorbente de agua es adicionado en forma de
- (a) una solución acuosa del componente adsorbente de agua;
- 5 (b) una suspensión del componente adsorbente de agua en un disolvente no miscible con agua;
- (c) una dispersión de componente adsorbente de agua en agua.
- 10 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, cuyo procedimiento comprende:
- (1) combinar bajo agitación un componente absorbente de agua de fase interna (I) obtenido
- 15 (1.1) mezclando un disolvente no miscible con agua y/o una parte de un ingrediente activo no miscible con agua y surfactantes no miscibles con agua o emulsionantes,
- (1.2) agregando a esta mezcla una solución acuosa del componente absorbente de agua, y
- 20 (1.3) homogeneizando la mezcla dando una emulsión con un tamaño de partícula medio de las partículas emulsionadas de por debajo de 2 μm ;
- (1.4) con una fase interna, que comprende un ingrediente activo, dando una mezcla (II),

11/5
11/7

- (2) combinar, luego, bajo agitación la mezcla (II) con un monómero formador de pared de microcápsula 1, dando la mezcla (III);
- (3) combinar la mezcla (III) bajo agitación con una fase acuosa, que comprende una sal soluble en agua y un emulsionante dando la
5 mezcla (IV) y
- (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero formador de pared de microcápsula 2 y, opcionalmente, con un agente de suspensión.
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el
10 componente absorbente de agua es seleccionado del grupo, que abarca:
- (a) sales o mezclas de sales inorgánicas; y
- (b) polímeros seleccionados del grupo: poliacrilamida reticulada,
15 polivinilpirrolidona, materiales celulósicos, copolímeros de pirrolidona, polidextrosa,
- (c) materiales que atraen agua, propilenglicol, etilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glucosa etoxilada, glucosa propoxilada, glicerina etoxilada, almidón hidrogenado hidrolisado, glutamato de glucosa
20 monitol, sorbital y glicerina.
6. El procedimiento según la reivindicación 1 donde la sal absorbente de agua es seleccionada del grupo, que consiste de: cloruro de sodio, sulfato

4/6/18

de magnesio, bicarbonato de sodio y carbonato de potasio.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el ingrediente activo es seleccionado del grupo, que consiste de: herbicidas, insecticidas y fungicidas.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, donde el herbicida es un compuesto de dinitroanilina y/o cloroacetanilida.
9. Una microcápsula que comprende un núcleo, que contiene una fase continua compuesta de un disolvente no miscible con agua y/o un ingrediente activo no miscible con agua (I) y surfactantes no miscibles con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua, en cuya fase continua está dispersado el componente adsorbente de agua estando el núcleo rodeado de una pared de cápsula.
10. La microcápsula según la reivindicación 9, donde el componente adsorbente de agua está presente en forma de una solución acuosa, que es emulsionada en la fase continua del material de núcleo.
11. La microcápsula según las reivindicaciones 9 y 10, que contiene 5% hasta alrededor de 50% en peso del material no miscible con agua salina y 5% hasta alrededor de 40% del componente adsorbente de agua.

112119

12. La microcápsula según la reivindicación 11, donde el material no miscible con agua salina es un herbicida o insecticida o fungicida o combinaciones de los mismos.
- 5 13. Una formulación agroquímica, que comprende las microcápsulas según una de las reivindicaciones 8 a 11 dispersadas en un disolvente.
14. Un método para proteger semillas, que comprende contactar las semillas antes de la siembra con microcápsulas según una de las reivindicaciones 9 a 10 13.
15. Semillas tratadas con microcápsulas según una de las reivindicaciones 9 a 13
- 15 16. Un método para combatir organismos nocivos y/o hongos fitopatógenos, que comprende contactar dichos organismos nocivos o su habitat, lugar de cría, suministro de comida, plantas, suelos, áreas, materiales o el medio ambiente donde crecen o pueden crecer los organismos nocivos, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a proteger 20 frente al ataque o la infestación por los organismos nocivos, con una cantidad efectiva fungicida o insecticida de una composición de microcápsula según una de las reivindicaciones 9 a 13.

11/120

17. Un método para controlar vegetación indeseada, que comprende dejar actuar una cantidad activa herbicida de una composición de microcápsula según una de las reivindicaciones 9 a 13 sobre las plantas novivas, su habitat o sobre las semillas.

119
121

Resumen

La presente invención provee un procedimiento para la preparación de composiciones de microcápsula, métodos para usar estas composiciones de microcápsula, composiciones que contienen dichas composiciones de microcápsula y microcápsulas preparadas mediante el procedimiento de la presente invención.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J13/16 A01N25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 371 635 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 6 June 1990 (1990-06-06) abstract page 4, line 29 - line 30 page 5, line 18 - line 32 page 6, line 13 - line 18 example 29	1-5,9-13
X	WO 97/14308 A (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA RT; BAKONYVARI, ILDIKO;) 24 April 1997 (1997-04-24) abstract claims 1-9,11,13-15; examples 1,8 ----- -/-	1-5,7, 9-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2006

Date of mailing of the international search report

24/10/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Verissimo, Sónia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060359

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/025986 A1 (RODHAM DAVID KIRK ET AL) 28 February 2002 (2002-02-28) abstract paragraphs [0001], [0010] - [0013], [0018], [0025], [0059], [0060]; claim 7 -----	1-4,7, 9-13
A	US 5 466 460 A (MCMAHON ET AL) 14 November 1995 (1995-11-14)	1-8
X	abstract column 3, line 29 - line 42 column 4, line 15 - line 19 claims 1,7 -----	9-13
A	US 4 140 516 A (SCHER HERBERT B) 20 February 1979 (1979-02-20)	1-8
X	abstract column 1, line 13 - line 16 column 2, line 39 - line 44 column 4, line 13 - line 15 claims 1-46 -----	9-13
A	US 2004/043078 A1 (HERAULT DAVID [FR]) 4 March 2004 (2004-03-04)	1-8
X	abstract paragraphs [0006] - [0013], [0050] - [0069], [0073], [0078], [0079] -----	9-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2006/060359

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-13

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

123/25

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

- 1. claims: 1-8
A process for the preparation of a microcapsule composition

- 2. claims: 9-13
A microcapsule

- 3. claims: 14,15
A method for the protection of seed
Seeds

- 4. claim: 16
A method of combating harmful organism with fungicides or insecticides

- 5. claim: 17
A method for controlling undesirable vegetation

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060359

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0371635	A	06-06-1990	AR 246283 A1	29-07-1994
			AU 619350 B2	23-01-1992
			AU 4295189 A	07-06-1990
			BR 8906061 A	26-06-1990
			CA 1328331 C	05-04-1994
			DE 68926846 D1	22-08-1996
			DE 68926846 T2	27-02-1997
			DK 599989 A	31-05-1990
			ES 2088899 T3	01-10-1996
			JP 2194079 A	31-07-1990
			JP 2940875 B2	25-08-1999
			KR 155353 B1	18-02-1999
			MX 169793 B	26-07-1993
			NO 894064 A	31-05-1990
			US 5045569 A	03-09-1991
			ZA 8907828 A	29-08-1990
WO 9714308	A	24-04-1997	AU 7326196 A	07-05-1997
			BG 102463 A	30-04-1999
			BR 9611016 A	13-07-1999
			CN 1202802 A	23-12-1998
			CZ 9801182 A3	16-09-1998
			EE 9800119 A	15-10-1998
			HR 960472 A2	28-02-1998
			HU 76140 A2	28-07-1997
			IS 4717 A	16-04-1998
			JP 11514360 T	07-12-1999
			NO 981747 A	19-06-1998
			OA 10681 A	03-05-2001
			PL 326504 A1	28-09-1998
			SK 49398 A3	09-09-1998
			TR 9800728 T2	21-08-1998
			ZA 9608803 A	27-05-1997
US 2002025986	A1	28-02-2002	AT 269155 T	15-07-2004
			AU 9338201 A	30-10-2001
			DE 60103882 D1	22-07-2004
			DE 60103882 T2	23-06-2005
			EP 1276554 A1	22-01-2003
			WO 0178888 A1	25-10-2001
			JP 2004501740 T	22-01-2004
US 5466460	A	14-11-1995	CA 2092328 A1	28-09-1993
			DE 4309756 A1	30-09-1993
			FR 2689032 A1	01-10-1993
			GB 2265594 A	06-10-1993
			JP 3426636 B2	14-07-2003
			JP 6040807 A	15-02-1994
			MX 9301733 A1	31-01-1994
			US 5292533 A	08-03-1994
US 4140516	A	20-02-1979	AR 217296 A1	14-03-1980
			AU 514717 B2	19-02-1981
			AU 3663978 A	06-12-1979
			BE 867646 A2	30-11-1978
			BG 29865 A3	16-02-1981
			BR 7803468 A	02-01-1979
			CA 1110503 A1	13-10-1981

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060359

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4140516	A		CH 640151 A5	30-12-1983
			CS 198299 B2	30-05-1980
			DD 137063 A5	15-08-1979
			DE 2823377 A1	07-12-1978
			DK 241678 A	01-12-1978
			ES 470373 A1	01-01-1979
			FR 2392715 A1	29-12-1978
			GB 1558460 A	03-01-1980
			HU 181952 B	28-11-1983
			IL 54804 A	31-07-1981
			IT 1115076 B	03-02-1986
			JP 1196787 C	21-03-1984
			JP 53149179 A	26-12-1978
			JP 58026969 B	06-06-1983
			MX 5644 E	25-11-1983
			NL 7805878 A	04-12-1978
			NZ 187429 A	01-11-1979
			PH 16196 A	28-07-1983
			PL 207239 A1	23-04-1979
			RO 75293 A1	30-11-1980
			SU 1022651 A3	07-06-1983
			YU 130378 A1	21-01-1983
			ZA 7803016 A	30-05-1979
US 2004043078	A1	04-03-2004	DE 10064878 A1	04-07-2002
			WO 02051536 A1	04-07-2002
			EP 1345683 A1	24-09-2003

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000056388		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2006/060359		International filing date (day/month/year) 01.03.2006		Priority date (day/month/year) 01.03.2005
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. B01J13/16				
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>16</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of <u>4</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☒ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☒ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 2006-12-01		Date of completion of this report 29.05.2007		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Authorized officer Veríssimo, Sónia Telephone No. +31 70 340-9893		

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2006/060359

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-30 as originally filed

Claims, Numbers

1-15 received on 04.12.2006 with letter of 01.12.2006

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☒ the claims, Nos. 1-17
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
4. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☒ the claims, Nos. 8 (partial)
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2006/060359

123/130

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application,

☒ claims Nos. 12-15

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed (*specify*).

☒ no international search report has been established for the said claims Nos. 12-15

☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:

☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rules 13*ter*.1(a) or (b) and 13*ter*.2.

☐ a meaningful opinion could not be formed without the tables related to the sequence listings; the applicant did not, within the prescribed time limit, furnish such tables in electronic form complying with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions, and such tables were not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in electronic form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions.

☐ See separate sheet for further details

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2006/060359

Box No. IV Lack of unity of invention

1. ☐ In response to the invitation to restrict or pay additional fees, the applicant has, within the applicable time limit:
- ☐ restricted the claims.
 - ☐ paid additional fees.
 - ☐ paid additional fees under protest and, where applicable, the protest fee.
 - ☐ paid additional fees under protest but the applicable protest fee was not paid.
 - ☐ neither restricted the claims nor paid additional fees.
2. ☒ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.
3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is:
- ☐ complied with.
 - ☒ not complied with for the following reasons:
see separate sheet
4. Consequently, this report has been established in respect of the following parts of the international application:
- ☐ all parts.
 - ☒ the parts relating to claims Nos. 1-11.

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement		
Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1, 4, 8, 10-11</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>2-3, 5-7, 9</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):
- see separate sheet**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2006/060359

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

133

Art. 34 (2)(b) PCT

The amendment of claim 1 is allowed under Art.34 (2)(b) PCT.

The amendment of claim 8 is not allowed under Art.34 (2)(b) PCT because the feature "the core is surrounded by a shell wall" is no longer present, resulting in a broadening of the scope of the claim. This amendment is not allowed because the presence of a shell surrounding the core is essential to a microcapsule. It will be considered that the mentioned feature is still part the subject-matter of claim 8 in the present report.

Re Item III

Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The subject-matter of claims 12-15 was not searched by the ISA. According to R. 66 (1)(e) PCT, claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of international preliminary examination.

Re Item IV

Lack of unity of invention

According to the PCT International Search and Examination Guidelines, Part III, 10.06 (as in force from March 25, 2004), unity of invention has to be considered in the first place only in relation to the independent claims.

There are two independent claims for which search has been established:

A process for the preparation of a microcapsule composition (claim 1);
A microcapsule (claim 8).

It appears that within these independent claims unity does not exist for the following reasons:

122
134

A) The "same" or "corresponding" technical features between these independent claims are (cl. 8) microcapsule comprising a core, which comprises a continuous phase consisting of water immiscible solvent and/or* a water immiscible active ingredient (I), and water immiscible surfactants or a mixture of water immiscible surfactants, wherein in said continuous phase the water adsorbant component is present in form of an aqueous solution or dispersion, which is emulsified in the continuous phase of the core material; and wherein the water immiscible active ingredient (I) refers at least one compound selected from the group consisting of fungicides, insecticides, nematocides, herbicide and/or safeners; and wherein the core is surrounded by a shell wall.

*Note that the active ingredient or the solvent might not be included in the microcapsule.

These features are already known from D1, where:

Microcapsules are prepared by a "two step" emulsification process. In this first step, oil phase monomer(s), emulsifier, a free radical initiator, and, optionally, a crosslinking monomer or monomers are combined, and an aqueous solution is agitated and poured into the oil phase mixture to form a water-in-oil emulsion. A thickening agent, e.g., methyl cellulose [i. e., water adsorbant] may also be included in the aqueous phase of the water-in-oil emulsion.

In the second step, a water-in-oil-in-water emulsion is formed by dispersing the water-in-oil emulsion of the first step into an aqueous phase containing an emulsifier (salts are included). This aqueous phase may also contain polar monomer(s) which was not added in step one to the aqueous phase. (p. 5, l. 18-32)

The formed microcapsules comprise therefore a core inside a polymeric shell, which comprises a continuous phase consisting of water immiscible solvent and water immiscible surfactants, wherein in said continuous phase the water adsorbant component is present in form of an aqueous solution or dispersion, which is emulsified in the continuous phase of the core material.

These features are also already known from D3, where:

An encapsulated water-in-oil-in-water (w/o/w) multiple emulsion is disclosed. (pr. 1) The active material can reside in the organic phase and can be surrounded by polymer walls (pr.10). Surfactants are used to stabilize the first emulsion (pr. 13). Water soluble

adjuvants such as urea, ammonium sulphate or other salts [i. e., water adsorbant] may also be incorporated

into the internal aqueous phases. (pr. 60)

The active can be a herbicide, insecticide, herbicide or fungicide. (pr. 12)

Since the common technical features are known, they are not special (new and inventive) technical features. Thus, no "same" or "corresponding" special technical features could be found between the independent claims 1 and 8, as required by Rule 13.2 PCT.

B) Also the common problem underlying the invention, improved stability of the microcapsules is a common desire in the field of microcapsules and is implicitly known from D3 (pr. 24-25), and can therefore not serve as general inventive concept.

No other common problem could be found which could serve as the general inventive concept required by Rule 13.1 PCT.

Consequently, these claims are not unitary according to Rule 13 PCT.

Note that it is permitted to have in addition to a claim for a given product, an independent claim for a process especially adapted for the manufacture of said product. However, it is being understood that a process is especially adapted for the manufacture of the product if it inherently results in the product with the technical relationship (involving same or corresponding special (i.e., novel and inventive) technical features) being present between the claimed product and claimed process. This is however not the case since the claimed product does not have any special technical features.

C) Thus, the application is split into 2 groups of (alleged) inventions:

I- A process for the preparation of a microcapsule composition (claim 1-7);

II- A microcapsule (claim 8-11);

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/060359

136

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Invention I

CLARITY

The subject-matter of claims 1-3 is not clear because it is not clear from the wording of the point (1.3) if the aqueous solution is dispersed in the water immiscible solvent solution or the water immiscible solvent solution in the aqueous solution. It is therefore not clear if the dispersed particles are aqueous or not. This is not allowed under Art. 6 PCT. Additionally, the subject-matter of claim 3 is not clear because it is not clear from the wording of the point (1.4) the action performed with the internal phase comprising an active ingredient. The skilled man would not know how to carry out the method of the invention and this is not allowed under Art. 6 PCT. It was considered that the dispersion of point (1.3) is w/o.

NOVELTY

The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document):

Aqueous suspensions of the hollow microspheres may be prepared by a "two-step" emulsification process which first involves forming a water-in-oil emulsion of an aqueous solution in oil phase. The oil phase comprises oil phase monomer(s), emulsifier, a free radical initiator, and, optionally, a crosslinking monomer or monomers are combined. Water may be mixed directly with the oil phase monomer, and emulsifier to form the water-in-oil emulsion. A thickening agent, e.g., methyl cellulose [i. e., water adsorbant] may also be included in the aqueous phase of the water-in-oil emulsion. In the second step, a water-in-oil-in-water emulsion is formed by dispersing the water-in-oil emulsion of the first step into an aqueous phase containing an emulsifier, for example, alkyl sulfates [i. e., water soluble salt]. This aqueous phase may also contain

138

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/060359

polar monomer(s). (p. 5, l. 18-32)

The majority of the microcapsules have at least one interior cavity that, upon drying, becomes a void. (p. 4, l. 29-30) The microspheres have diameters about 1 to 250 micrometers and the void diameter is 10 to 30% of the microcapsules diameter (0.1 to 75 micrometers). (p.6, l. 13-18).

The size of the void is considered to result from the internal aqueous phase and indicates the size of the dispersed particles.

Note that the active or the solvent might not be included in the solution of point (1.1) of claim 1 since it is written: "... water immiscible solvent and/or at least one water immiscible active ingredient...".

The subject-matter of claims 1 and 4 is therefore not new over D1.

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the **subject-matter of claim 1 and 4 is not new** in the sense of Article 33(2) PCT.

INVENTIVE STEP

Claim 1

The disclosure of D2 (cl. 5-7, 9, 11) differs from the subject-matter of claim 1 in that: The size of the dispersion of the particles in D2 is not known and that the particles are not an aqueous solution or dispersion of the adsorbant. It is not clear from the application which is the effect of the particular size of the dispersion claimed, nor of the use of an water adsorbant dissolved or dispersed in water, or of their effect together. Additionally, D2 in cl. 5 suggests the possibility of combining adsorbants with water. Therefore, no inventive step can be acknowledged for the subject matter of claim 1 over D2. Dependent claims 2-7 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which it refers, meet the requirements of the PCT in respect inventive step over D2.

The disclosure of D3 (pr. 6-9, 10, 12, 13, 18-19, 23-25, 28, 59, 60, 62) differs from the subject-matter of claim 1 in that: The size of the dispersion of the particles in D3 is not known. It is not clear from the application which is the effect of this particular size of the

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/060359

dispersion, moreover, since it depends strongly on the materials used and on the conditions used to prepare the dispersion. Therefore, no inventive step can be acknowledged for the subject matter of claim 1 over D3. Dependent claims 2-7 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which it refers, meet the requirements of the PCT in respect inventive step over D3.

Dependent claims 2-3, 5-7 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect inventive step, the reasons being as follows:

- a) the presence of active ingredients such as fungicides, insecticides, nematicides, herbicides and/or safeners inside microcapsules in the oil or internal water phase is part of the common practice in the art of microencapsulation. See for example D2-D6;
- b) the adsorbants selected are well known for their water adsorbing properties.

Consequently, the present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of **claims 2-3 and 5-7 does not involve an inventive step** in the sense of Article 33(3) PCT.

Invention II

CLARITY

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 9-10 are not clear. Salt water-immiscible material seems to be used in claims 9-10 to describe the water immiscible active ingredient (p. 16, l. 21-25 of the description). Only one term should be used to refer to the same feature for the sake of clarity.

NOVELTY

The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document):

Microcapsules are prepared by a "two step" emulsification process. In this first step, oil phase monomer(s), emulsifier, a free radical initiator, and, optionally, a crosslinking monomer or monomers are combined, and an aqueous solution is agitated and poured into the oil phase mixture to form a water-in-oil emulsion. A thickening agent, e.g., methyl cellulose [i. e., water adsorbant] may also be included in the aqueous phase of the water-in-oil emulsion.

In the second step, a water-in-oil-in-water emulsion is formed by dispersing the water-in-oil emulsion of the first step into an aqueous phase containing an emulsifier (salts are included). This aqueous phase may also contain polar monomer(s) which was not added in step one to the aqueous phase. (p. 5, l. 18-32)

The formed microcapsules comprise therefore a core inside a polymeric shell, which comprises a continuous phase consisting of water immiscible solvent and water immiscible surfactants, wherein in said continuous phase the water adsorbant component is present in form of an aqueous solution or dispersion, which is emulsified in the continuous phase of the core material.

Note that the active or the solvent might not be included in the core solution of claim 8 since it is written: "... water immiscible solvent and/or at least one water immiscible active ingredient...".

The subject-matter of claims 8 and 11 is therefore not new over D1.

The document D3 discloses (the references in parentheses applying to this document):

An encapsulated water-in-oil-in-water (w/o/w) multiple emulsion (pr. 1) The active material can reside in the organic phase and can be surrounded by polymer walls (pr.10).

Surfactants are used to stabilize the first emulsion (pr. 13). Water soluble adjuvants such as urea, ammonium sulphate or other salts [i. e., water adsorbant] may also be incorporated

into the internal aqueous phases. (pr. 60) The active can be a herbicide, insecticide, herbicide or fungicide. (pr. 12)

The subject-matter of claims 8, 10 and 11 is therefore not new over D3.

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the

129
141

subject-matter of claims 8, 10-11 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

INVENTIVE STEP

Claim 8

The disclosures of D2 and D4-D6 (see passages cited on the search report) differ from the subject-matter of claim 8 in that: The water adsorbant is not dissolved or dispersed in water. It is not clear from the application which is the effect of the use of an water adsorbant dissolved or dispersed in water. Additionally, D2 in cl. 5 suggests the possibility of combining adsorbants with water. Therefore, no inventive step can be acknowledged for the subject matter of claim 8 over D2 and D4-D6. Dependent claims 9-11 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which it refers, meet the requirements of the PCT in respect inventive step over D2 and D4-D6.

Dependent claim 9 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which it refers, meet the requirements of the PCT in respect inventive step, the reasons being as follows:

a) the percentage of active inside the core is part of the common practice in the field. See for example the percentages used in the examples of D2.

Consequently, the present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of **claim 9 does not involve an inventive step** in the sense of Article 33(3) PCT.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/060359

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/060359

Re Item VIII

Certain observations on the international application

It is used along the application as initially filed and also in the claims (as initially filed and after amendments) the word absorbant and adsorbant, apparently to describe always the same property. For the sake of clarity, it is necessary to use only one term (Art. 6 PCT).

Claims

1. A process for the preparation of a microcapsule composition which process comprises:

5

(1.1) mixing a water immiscible solvent and/or at least one water immiscible active ingredient (I) and a water immiscible surfactant or a mixture of water immiscible surfactants;

10

(1.2) adding to this mixture

(a) an aqueous solution of the water adsorbant component; or

(b) a dispersion of water adsorbant component in water, and

15

(1.3) homogenizing the mixture yielding a dispersion with a medium particle size of the dispersed particles of less than 2 μm , yielding mixture (I)

20

(2) subsequently combining mixture (I) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (III);

(3) combining mixture (III) with an aqueous phase comprising water soluble salt and a water soluble emulsifier mixture (IV) and

25

(4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2,

wherein the water immiscible active ingredient (I) refers at least one compound selected from the group consisting of fungicides, insecticides, nematicides, herbicide and/or safeners.

30

2. The process of claim 1 comprising:

35

(1.1) mixing a water immiscible solvent and/or a water immiscible active ingredient (I) and a water immiscible surfactant or a mixture of water immiscible surfactants

(1.2) adding to this mixture a water adsorbant component, and

40

(1.3) homogenizing the mixture yielding a dispersion with a medium particle size of the dispersed particles of less than 2 μm , yielding mixture (I)

- 5 (1.4) combining mixture (I) with a water immiscible active ingredient (I), yielding mixture (II),
- (2) subsequently combining mixture (II) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (III);
- 10 (3) combining mixture (III) with an aqueous phase comprising water soluble salt and a water soluble emulsifier=mixture (IV) and
- (4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2 and optionally subsequently with an anti-settling agent.
3. A process of claims 1 or 2, which process comprises:
- 15 (1) combining under agitation an internal phase water absorbing component (I) obtainable by
- (1.1) mixing a water immiscible solvent and/or a portion of a water immiscible active ingredient and water immiscible surfactants or emulsifiers,
- (1.2) adding to this mixture an aqueous solution of the water absorbant component, and
- 20 (1.3) homogenizing the mixture yielding an emulsion with a medium particle size of the emulgated particles of less than 2 μm ;
- (1.4) with an internal phase comprising an active ingredient, yielding a mixture (II),
- (2) subsequently combining under agitation mixture (II) with a microcapsule wall forming monomer 1 yielding mixture (III);
- 25 (3) combining mixture (III) under agitation with an aqueous phase comprising water soluble salt and emulsifier yielding mixture (IV) and
- (4) combining mixture (IV) with a microcapsule wall forming monomer 2 and optionally subsequently with an anti-settling agent.
- 30 4. The process of any of claims 1 to 3 wherein the water absorbing component are selected from the group consisting of
- (a) salts or mixtures of inorganic salts; and
- 35 (b) polymers selected from the group of crosslinked polyacrylamide, polyvinyl pyrrolidone, cellulosic materials, pyrrolidone copolymers, polydextrose,
- (c) water-attracting materials, propylene glycol, ethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, ethoxylated glucose, propoxylated glucose, ethoxylated glycerine, hydrogenated starch hydrolysate, glucose glutamate
- 40

monnitol, sorbital and glycerin.

5. The process according to any of claims 1 to 4, wherein the water absorbing salt is selected from the group consisting of sodium chloride, magnesium sulfate, sodium bicarbonate and potassium carbonate.
6. The process according to any of claims 1 to 5 wherein the active ingredient is selected from the group consisting of herbicides, insecticides and fungicides.
7. The process of claim 6 wherein the herbicide is a dinitroaniline compound and/or chloracetanilide.
8. A microcapsule comprising a core, which comprises a continuous phase consisting of water immiscible solvent and/or a water immiscible active ingredient (I), and water immiscible surfactants or a mixture of water immiscible surfactants, wherein in said continuous phase the water adsorbant component is present in form of an aqueous solution or dispersion, which is emulsified in the continuous phase of the core material; and wherein the water immiscible active ingredient (I) refers at least one compound selected from the group consisting of fungicides, insecticides, nematocides, herbicide and/or safeners.
9. The microcapsule of claim 8 which contains 5% to about 50% by weight of the salt water-immiscible material and 5% to about 40% of the water absorbing component in the core material.
10. The microcapsule of claim 8 or 9 wherein the salt water-immiscible material is a herbicide or insecticide or fungicide or combinations thereof.
11. An agrochemical formulation comprising the microcapsules of any of claims 8 to 10 dispersed in a solvent.
12. A method for the protection of seed comprising contacting the seeds before sowing with a microcapsules according to any of claims 8 to 10.
13. Seeds treated with a microcapsules according to any of claims 8 to 10.
14. A method of combating harmful organism such as harmful insects and/or phytopathogenic fungi, which comprises contacting said harmful organisms or their habit, breeding ground, food supply, plants, seed, soil, area, material or environment in which the harmful organisms are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from attack or infestation

34

by harmful organisms with an fungicidally or insecticidally effective amount of a microcapsule composition according to any of claims 8 to 10.

- 5 15. A method for controlling undesirable vegetation, which comprises allowing a herbicidally effective amount a microcapsule composition according to any of claims 8 to 10 to act on harmful plants, their habitat or on seed.

AMENDED SHEET

04/12/2006

~~148~~
148

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD

~~147~~
149

Reivindicaciones

1. Un procedimiento para la preparación de una composición de microcápsula, cuyo procedimiento comprende:
 - (1.1) mezclar un disolvente no miscible con agua y/o por lo menos un ingrediente activo no miscible con agua y un surfactante no miscible con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua;
 - (1.2) agregar a esta mezcla
 - (a) una solución acuosa de un componente adsorbente de agua; o
 - (b) una dispersión de un componente adsorbente de agua en agua, y
 - (1.3) homogeneizar la mezcla dando una dispersión con un tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas de por debajo de 2 μm , obteniéndose la mezcla (I)
- (2) luego, combinar la mezcla (I) con un monómero formador de pared de microcápsula 1, obteniéndose la mezcla (II);
- (3) combinar la mezcla (II) con una fase acuosa, que comprende una sal soluble en agua y una mezcla de emulsionante soluble en agua (IV) y
- (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero formador de pared de microcápsula 2,

1.1.1
1.50

en donde el ingrediente no miscible con agua (I) es por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas y/o aseguradores

2. El procedimiento según la reivindicación 1 que comprende:

(1.1) mezclar un disolvente no miscible con agua y/o un ingrediente activo no miscible con agua (I) y un surfactante no miscible con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua

(1.2) agregar a esta mezcla un componente absorbente de agua, y

(1.3) homogeneizar la mezcla, dando una dispersión con un tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas de por debajo de 2 μm , dando la mezcla (I)

(1.4) combinar la mezcla (I) con un ingrediente activo no miscible con agua (I), dando la mezcla (II),

(2) luego, combinar la mezcla (II) con un monómero 1 formador de pared de microcápsula dando la mezcla (III);

(3) combinar la mezcla (III) con una fase acuosa, que comprende una sal soluble en agua y una mezcla de emulsionante soluble en agua (IV) y



- (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero 2 formador de pared de microcápsula y, opcionalmente, con un agente de suspensión.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, cuyo procedimiento comprende:
 - (1) combinar bajo agitación un componente absorbente de agua de fase interna (I) obtenido
 - (1.1) mezclando un disolvente no miscible con agua y/o una parte de un ingrediente activo no miscible con agua y surfactantes no miscibles con agua o emulsionantes,
 - (1.2) agregando a esta mezcla una solución acuosa del componente absorbente de agua, y
 - (1.3) homogeneizando la mezcla dando una emulsión con un tamaño de partícula medio de las partículas emulsionadas de por debajo de 2 μm ;
 - (1.4) con una fase interna, que comprende un ingrediente activo, dando una mezcla (II),
 - (2) combinar, luego, bajo agitación la mezcla (II) con un monómero formador de pared de microcápsula 1, dando la mezcla (III);
 - (3) combinar la mezcla (III) bajo agitación con una fase acuosa, que comprende una sal soluble en agua y un emulsionante dando la mezcla (IV) y
 - (4) combinar la mezcla (IV) con un monómero formador de pared de microcápsula 2 y, opcionalmente, con un agente de suspensión.

100
152

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el componente absorbente de agua es seleccionado del grupo, que abarca:
- (a) sales o mezclas de sales inorgánicas; y
 - (b) polímeros seleccionados del grupo: poliacrilamida reticulada, polivinilpirrolidona, materiales celulósicos, copolímeros de pirrolidona, polidextrosa,
 - (c) materiales que atraen agua, propilenglicol, etilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glucosa etoxilada, glucosa propoxilada, glicerina etoxilada, almidón hidrogenado hidrolisado, glutamato de glucosa monitol, sorbital y glicerina.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la sal absorbente de agua es seleccionada del grupo, que consiste de: cloruro de sodio, sulfato de magnesio, bicarbonato de sodio y carbonato de potasio.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el ingrediente activo es seleccionado del grupo, que consiste de: herbicidas, insecticidas y fungicidas.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde el herbicida es un compuesto de dinitroanilina y/o cloroacetanilida.
8. Una microcápsula que comprende un núcleo, que contiene una fase continua compuesta de un disolvente no miscible con agua y/o un ingrediente activo no

153

miscible con agua (I) y surfactantes no miscibles con agua o una mezcla de surfactantes no miscibles con agua, en cuya fase continua está presente el componente adsorbente de agua en forma de una solución o dispersión acuosa, que es emulsionada en la fase continua del material de núcleo; y en donde el ingrediente activo no miscible con agua es por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende fungicida, insecticidas, nematocidas y/o aseguradores.

9. La microcápsula según la reivindicación 8, que contiene 5% hasta alrededor de 50% en peso del material no miscible con agua salina y 5% hasta alrededor de 40% del componente absorbente de agua en el material de núcleo.
10. La microcápsula según las reivindicaciones 8 ó 9, donde el material no miscible con agua salda es un herbicida o insecticida o fungicida o combinaciones de los mismos.
11. Una formulación agroquímica, que comprende las microcápsulas según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 dispersadas en un disolvente.
12. Un método para proteger semillas, que comprende contactar las semillas antes de la siembra con microcápsulas cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
13. Semillas tratadas con microcápsulas según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

154

14. Un método para combatir organismos nocivos y/o hongos fitopatógenos, que comprende contactar dichos organismos nocivos o su habitat, lugar de cría, suministro de comida, plantas, suelos, áreas, materiales o el medio ambiente donde crecen o pueden crecer los organismos nocivos, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a proteger frente al ataque o la infestación por los organismos nocivos, con una cantidad efectiva fungicida o insecticida de una composición de microcápsula según una de las reivindicaciones 8 a 10.
15. Un método para controlar vegetación indeseada, que comprende dejar actuar una cantidad activa herbicida de una composición de microcápsula según una de las reivindicaciones 8 a 10 sobre las plantas nocivas, su habitat o sobre las semillas.



No. 07-101013-00000-0000

Fecha: 2007-09-27 16:47:55 Dep. 2020 NULCRLACION:
Tra. 11 PATENTEIYII Lve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 154

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

156

154
155

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 74,944
FECHA : SEPTIEMBRE 17 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-101013-00000-0000

Fecha: 2007-09-27 16:47:55 Dep. 2020 NUECREACION:
Tra. 11 PATENTEIYII Lve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 154

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63769923	17/09/2007	38,934,000.00

***** CONCEPTO *****

CONT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
	TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

C/C 00361-841-174-2

157

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 156

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	7 101013
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/060359
	Fecha inicio fase nacional	01/10/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	4682
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

adpa11