



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 127**

51 Int. Cl.:
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
A01N 25/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07768163 .3**
96 Fecha de presentación : **28.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2160427**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Gránulo recubierto con resina de uretano.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2011

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Watanabe, Atsushi**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 361 127 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

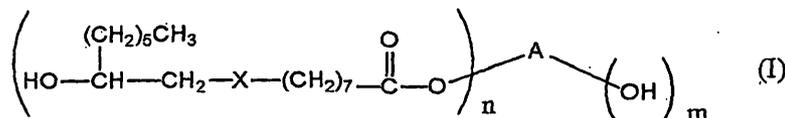
Gránulo recubierto con resina de uretano.

5 La presente invención se refiere a un gránulo recubierto con una resina de uretano.

Se propone una tecnología de recubrimiento de un ingrediente bioactivo para fertilizantes o pesticidas, con una película de recubrimiento, que, por lo tanto, controla apropiadamente su elución, de forma que se cause elución en períodos determinados de tiempo, de acuerdo con el crecimiento de las plantas (véase, por ejemplo, JP10-029886A, JP11-005704A).

10 Recientemente, se ha prestado más atención a las resinas fácilmente degradables, con una consideración plenamente reflexiva con respecto al medio ambiente. Con gránulos recubiertos por una sustancia bioactiva, sin embargo, es difícil controlar la elución utilizando una resina fácilmente degradable como película de recubrimiento, de forma que se produzca la elución de un componente bioactivo en un período dado.

15 Según la presente invención, con un gránulo recubierto de una sustancia bioactiva, la utilización de una resina de uretano como capa de revestimiento puede controlar apropiadamente la elución de la citada sustancia. La resina muestra asimismo capacidad de degradación en el suelo, y se obtiene mediante reacción de un poliisocianato aromático con un poliol que tenga un peso molecular promedio de 300 a 5.000, en el que el poliol contiene un policaprolactonapoliol y un éster hidroxilo de ácido graso, de fórmula (I):

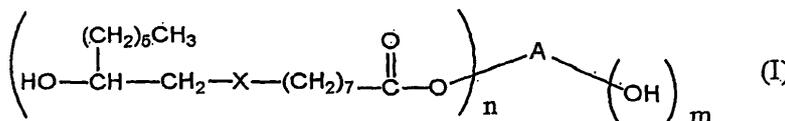


25 (en la que X representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$, n representa 1, 2 ó 3, m representa 0, 1 ó 2, y $n+m$ es 2 ó 3. En el caso de $n+m=2$, A representa a un grupo alcanediilo C_2 a C_8 , y en el caso de $n+m=3$, A representa a un grupo alcanetriilo C_3 a C_8), como película de recubrimiento, es capaz de controlar la elución de la sustancia bioactiva apropiadamente y la resina de uretano que forma la película de recubrimiento muestra degradabilidad en la tierra.

30 Es decir, la presente invención incluye la siguiente invención.

[Forma de realización 1]

35 Gránulo recubierto, obtenido recubriendo un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano, obtenida mediante la reacción de un poliisocianato aromático con un poliol que presenta un peso molecular promedio de 300 a 5.000, conteniendo el poliol un policaprolactonapoliol y un éster hidroxilo de ácido graso de fórmula (I)



40 (en la que X representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$, n representa 1, 2 ó 3, m representa 0, 1 ó 2, y $n+m$ es 2 ó 3. En el caso de $n+m=2$, A representa a un grupo alcanediilo C_2 a C_8 , y en el caso de $n+m=3$, A representa a un grupo alcanetriilo C_3 a C_8).

45 [Forma de realización 2]

El gránulo recubierto según la forma de realización 1, en el que el contenido total de un policaprolactonapoliol y de un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) en el poliol, es de 50% en peso, o más.

50 [Forma de realización 3]

El gránulo recubierto según la forma de realización 1, que se obtiene recubriendo un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida mediante reacción de un poliisocianato aromático con un poliol que presenta un peso molecular promedio de 300 a 5000, en el que el poliol contiene un policaprolactonapoliol y, por lo menos, uno seleccionado de entre aceite de ricino y aceite hidrogenado de ricino.

[Forma de realización 4]

5 El gránulo recubierto según la forma de realización 3, en el que el contenido total de un policaprolactonapoliol y de por lo menos uno seleccionado de entre aceite de ricino y aceite hidrogenado de ricino en el polioliol es del 70% en peso o más.

[Forma de realización 5]

10 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 a 4, en el que la cantidad del policaprolactonapoliol es de 20 a 80 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del polioliol.

[Forma de realización 6]

15 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 a 5, en el que la cantidad del éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) es de 10 a 60 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del polioliol.

[Forma de realización 7]

20 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 a 6, en el que la cantidad del poliisocianato aromático es de 15 a 60 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del polioliol.

25 [Forma de realización 8]

30 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 y 4 a 7, en el que la cantidad del poliisocianato aromático, policaprolactonapoliol y éster hidroxilo del ácido graso de la fórmula (I) es de 70 a 100 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del polioliol.

[Forma de realización 9]

35 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 y 4 a 8, en el que el éster hidroxilo del ácido graso de la fórmula (I) es ricinoleato triglicérido.

[Forma de realización 10]

40 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 a 9, en el que el poliisocianato aromático es polimetilenoipolifenil poliisocianato.

[Forma de realización 11]

45 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 a 10, en el que la sustancia bioactiva es un fertilizante.

[Forma de realización 12]

50 El gránulo recubierto según cualquiera de las formas de realización 1 a 10, en el que la sustancia bioactiva es un pesticida.

55 Según la presente invención, el gránulo recubierto que contiene una sustancia bioactiva está recubierto con una resina fácilmente degradable en el suelo y muestra una elución excelente que tiene la capacidad de controlar la sustancia bioactiva.

60 La resina de uretano que se utiliza como una película de recubrimiento del material granular recubierto de la presente invención, es una resina de uretano obtenida mediante reacción de un poliisocianato aromático con un polioliol, que presenta un peso molecular promedio de 300 a 5000 que contiene un policaprolactonapoliol y un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I). El contenido de un policaprolactonapoliol y de un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) en el polioliol, es habitualmente del 50% en peso o más. En vez del éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I), también puede utilizarse aceite de ricino o aceite hidrogenado de ricino como un aceite vegetal que contiene un éster hidroxilo de ácido graso de fórmula (I). En este caso, el contenido total de un policaprolactonapoliol y de por lo menos, uno seleccionado a partir de aceite de ricino y de aceite hidrogenado de ricino en el polioliol, es habitualmente del 70% o más. En este caso, el polioliol que tiene un peso molecular de 300 a 5000, significa que el número promedio del peso molecular de un policaprolactonapoliol, de un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I), y de otros polioliol que puedan estar contenidos, si es necesario, como un conjunto, es

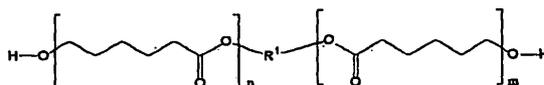
del orden de 300 a 5.000. El número promedio del peso molecular se mide mediante un análisis cuantitativo para el grupo terminal.

5 En la presente invención, la cantidad del poliisocianato aromático es preferentemente de 15 a 60 partes en peso, más preferentemente de 20 a 50 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del polioli.

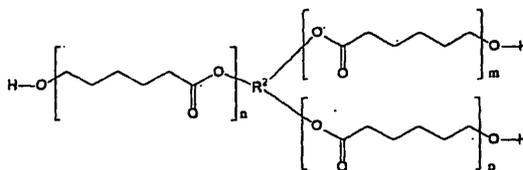
10 Ejemplos del poliisocianato aromático incluyen el 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), tolieno diisocianato (TDI), xilileno diisocianato (XDI), tolidina diisocianato (TODI), naftaleno 1,5-diisocianato (NDI), tetrametilenxilileno diisocianato (TMXDI), polimetilenoipolifenil poliisocianato (MDI polimérico), o sus derivados (sustancias modificadas tales como isocianurato, biuret, uretodiona). Particularmente, son preferibles los poliisocianatos aromáticos en los que un grupo isocianato está directamente conectado con un anillo bencénico, y ejemplos específicos de dichos poliisocianatos aromáticos incluyen MDI, TODI y MDI polimérico, siendo muy preferible el MDI polimérico.

15 En la presente invención, la proporción de un policaprolactonapoliol es preferentemente de 20 a 80 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del polioli.

20 El policaprolactonapoliol es un compuesto producido mediante polimerización de apertura cíclica, de monómeros de ϵ -caprolactona con un polioli de bajo peso molecular. El polioli de bajo peso molecular es un compuesto de 2 a 8 átomos de carbono que tiene dos o más grupos hidroxilos en una molécula, y ejemplos de polioles que tienen dos grupos hidroxilos en una molécula incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1-6-hexanodiol, y 1-8-octanodiol, y ejemplos de polioles que tienen tres grupos hidroxilos en una molécula, incluyen 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol(trimetilolpropano), 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, glicerina y trietanolamina. A continuación, se muestran estructuras químicas típicas del policaprolactonapoliol (policaprolactonadiol o policaprolactonatriol) con dos o tres grupos hidroxilos en una molécula. Este policaprolactonapoliol es un polioli que tiene por lo menos una estructura (1-oxohexa-1,6-diol)oxi, (-C(=O)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-) en una molécula.



30 [en la que m representa un número entero de 0 o más, n representa un número entero de 1 o más, y m+n es 2 o más, representando R¹ un grupo orgánico divalente (por ejemplo, grupo etileno, grupo tetrametileno)].



35 [en la que m y p representan un número entero de 0 o más, n representa un número entero de 1 o más, y m+n+p es 2 o más, y R² representa un grupo orgánico trivalente (por ejemplo, grupo propano-1,2,3-triilo)].

40 En la presente invención, los policaprolactonapoliol que presentan un peso molecular de 400 a 2.500, son preferibles. El equivalente hidroxilo de un policaprolactonapoliol es preferiblemente de 200 a 1.250. En este caso, el equivalente hidroxilo significa el peso molecular de un polioli por grupo hidroxilo. El equivalente hidroxilo de un polioli se mide mediante análisis cuantitativo para el grupo terminal.

45 En la presente invención, la proporción de un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) es preferentemente de 10 a 60 partes en peso, más preferentemente de 14 a 50 partes en peso, que se basan en 100 partes en peso de la cantidad total de un poliisocianato aromático y de un polioli.

50 El éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) es producido mediante deshidratación-condensación del ácido ricinoleico o del ácido 12-hidroxiesteárico con el polioli de bajo peso molecular anteriormente mencionado, condensándose el ácido ricinoleico o el ácido 12-hidroxiesteárico en una proporción de 1 a 3 moléculas con una molécula de un polioli de bajo peso molecular.

55 En la producción de un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I), y con respecto al polioli de bajo peso molecular que va a utilizarse como material en bruto, ejemplos de compuestos que poseen dos grupos hidroxilos en una molécula, incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1-6-hexanodiol, y 1-8-octanodiol, y ejemplos de polioles que tienen tres grupos hidroxilos en una molécula, incluyen 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilolpropano), 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, y 1,2,3 propanotriol (glicerina).

En la fórmula (I), cuando el poliol de bajo peso molecular que va a utilizarse como un material en bruto tiene dos grupos hidroxilos en una molécula, $n+m$ es 2, n es 1 ó 2, y A es un grupo alcanediilo de C_2 a C_8 (por ejemplo, el grupo etano-1,2-diilo, el grupo propano-1,3-diilo, el grupo butano-1,4-diilo, el grupo pentano-1,5-diilo, el grupo hexano-1,6-diilo), y cuando el poliol de bajo peso molecular tiene tres grupos hidroxilos en una molécula, $n + m$ es 3, n es 1, 2 ó 3, y A es un grupo alcanetriilo de C_3 a C_8 (por ejemplo, un grupo propano-1,2,3-triilo).

En el éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I), el ricinoleato triglicérido constituye un componente principal, que se contiene en una proporción de alrededor del 70% en el aceite de ricino, y como el ricinoleato triglicérido, pueden utilizarse el aceite de ricino y el aceite hidrogenado de ricino (aceite endurecido de ricino). Además, el ácido ricinoleico obtenido mediante hidrólisis del aceite de ricino puede utilizarse también para producir un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I). El ácido 12-hidroxiesteárico puede obtenerse mediante hidrogenación del ácido ricinoleico.

Como el éster hidroxilo de ácido graso de fórmula (I), el ricinoleato triglicérido se utiliza preferentemente. También es conveniente utilizar aceite de ricino o aceite de hidrogenado de ricino como el éster hidroxilo de ácido graso de fórmula (I).

En la presente invención, la proporción molar de un policaprolactonapoliol a un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) que va a utilizarse, no está particularmente restringida, y preferentemente es del orden de 1:0,1 a 1:5.

En la presente invención, el poliol para obtener una resina de uretano puede ser una mezcla compuesta sólo de un policaprolactonapoliol y un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (1), o una mezcla compuesta por un policaprolactonapoliol y aceite de ricino, o un aceite de ricino hidrogenado. Además, pueden también contenerse otros polioles.

Ejemplos de otros polioles incluyen polioles polietéricos, tales como polioxipropilendiolo, polioxipropilentriol y similares.

En la presente invención, la proporción del número de moles de un grupo isocianato en un poliisocianato aromático con respecto al número de moles de un grupo hidroxilo en el poliol es preferentemente de 1:0,9 a 1:1,5, más preferentemente de 1:1 a 1:1,2.

La resina de uretano es producida habitualmente haciendo reaccionar un poliisocianato aromático y un poliol, si es necesario en presencia de un catalizador, en la superficie de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, o sobre una película de recubrimiento que cubre un gránulo que contiene una sustancia bioactiva.

La reacción de un poliisocianato aromático y de un poliol no está particularmente restringida, y puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante un procedimiento en el que todos los poliisocianatos aromáticos y los polioles se mezclan y se endurecen, un procedimiento en el que los poliisocianatos aromáticos y una parte de los polioles se mezclan previamente para preparar un prepolímero poliisocianato-terminal, mezclando y endureciendo entonces los polioles restantes. Además, es posible también que una pequeña cantidad del disolvente orgánico se mezcle con un poliisocianato y un poliol, eliminándose un disolvente simultáneamente con la reacción. Sus condiciones reactivas pueden seleccionarse arbitrariamente, pero sin embargo, cuando la temperatura sube, la velocidad de la reacción de un grupo hidroxilo y de un grupo isocianato, aumenta. Añadiendo un catalizador, la velocidad de la reacción puede acelerarse.

Ejemplos del catalizador que vaya a utilizarse para la producción de la resina de uretano incluyen compuestos organometálicos, tales como acetato potásico, acetato cálcico, octoato de estaño, dibutiltin diacetato, dibutiltin dicloruro, dibutiltin dilaurato, ácido dibutintioestánnico, octilato estannoso, di-n-octiltin dilaurato, titanato de isopropilo, hexanoato 2-etilo de bismuto, fosfina, zincneodecanoato, titanato de tetrabutilo, vanadato de oxiiisopropilo, n-propil zirconato y similares, y catalizadores amínicos tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, trietilediamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetildidodecildiamina, N-dodecilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N,N-dimetilbencilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

En algunos casos, una mezcla de un poliisocianato aromático y de un poliol, que presente capacidad de flujo (además, a la que se pueda añadir un catalizador si es necesario), se expresa como una resina de uretano no endurecida, antes de que se produzca la reacción suficiente de un grupo diisocianato en el poliisocianato aromático con un grupo hidroxilo en el poliol.

El gránulo recubierto de la presente invención es un gránulo recubierto obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano, y el recubrimiento que utiliza una resina de uretano elimina la elución de una sustancia bioactiva en el gránulo que contiene una sustancia bioactiva. En la presente invención, como sustancias bioactivas que se mencionan y que están contenidas en el gránulo, se encuentran insecticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores del crecimiento vegetal, repelentes, fertilizantes.

Ejemplos de ingredientes pesticidas para insecticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores del crecimiento vegetal, o repelentes, incluyen compuestos organofosfóricos tales como:

fenitrothion [O,O-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenil) fosforotioato], fenthion [O,O-dimetil O-(3-metil-4-(metiltio)fenil) fosforotioato], diazinon [O,O-dietil O-2-isopropil-6-metilpirimidina-4-il-fosforotioato], chlorpyrifos [O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato], acephate [O,S-dimetil acetilfosforamidotioato], methidathion [S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-ilmetil O,O-dimetil fosforoditioato], disulfoton [O,O-dietil S-2-etiltioetil fosforoditioato], DDVP [2,2-diclorovinil dimetilfosfato], sulprofos [O-etil O-4-(metiltio)fenil S-propilfosforoditioato], cianofos [O-4-cianofenil O-dimetil fosforotioato], dioxabenzofos [2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina-2-sulfuro], dimethoato [O,O-dimetil S-(N-metilcarbamoilmetil)ditiofosfato], phenthoato [etil-2-dimetoxifosfinotioil(fenil)acetato], malathion [dietil (dimetoxifosfinotioil)(succinato)], trichlorfon [dimetil 2,2,2-tricloro-1-hidroxietilfosfonato], azinphos-metil [S-3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-ilmetil O,O-dimetil fosforoditioato], monocrotophos [dimetil (E)-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinil fosfato] y ethion [O,O,O',O',-tetraetil S,S'-metilenebis (fosforoditioato)], compuestos de carbamato tales como BPMC [2-sec-butilfenilmetilcarbamato], benfuracarb [etil N-{2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-iloxicarbonil(metil)aminotio}-N-isopropil-β-alaninato], propoxur [2-isopropoxifenil N-metilcarbamato], carbofos [2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzo[b]furanil-N-dibutilaminotio-N-metilcarbamato], carbaryl [1-naftil N-metilcarbamato], methomyl [S-metil-N-(metilcarbamoiloxi) tioacetamidato], ethiofencarb [2-(etiltioetil)fenil metilcarbamato], aldicarb [2-metil-2-(metiltio)propionaldehído O-metilcarbamoil oxima], oxamyl [N,N-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-2-(metiltio)acetamida] y fenothiocarb [S-4-fenoxibutil N,N-dimetiltiocarbamato]; compuestos piretroides, tales como etofenprox [2-(4-etoxifenil)-2-metil-1-(3-fenoxibencil)oxipropano], fenvalerato [(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil) (RS)-2-(4-clorofenil)-3-metilbutirato], esfenvalerato (S)-α-ciano-(3-fenoxibencil) (S)-2-(4-clorofenil)-3-metilbutirato], fenprothrin [(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil) 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato], cypermethrin [(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil) (1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], permethrin [3-fenoxibencil (1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], cyhalothrin [(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil) (1RS,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], deltamethrin [(S)-α-ciano-3-fenoxibencil (1R) cis-3-(2,2 dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], cycloprothrin [(RS)-α-ciano-3-fenoxibencil (RS)-2,2-diclorovinil-1-(4-etoxifenil) ciclopropanocarboxilato], fluvalinato [α-ciano-3-fenoxibencil N-(2-cloro-α,α,α-trifluoro-p-tolil)-D-valinato], biphenthrin [2-metil-3-fenilbencil (1RS,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], halfenprox [2-(4-bromodifluorometoxifenil)-2-metil-1-(3-fenoxibencil) metilpropano], tralomethrin [(S)-α-ciano-3-fenoxibencil(1R)-cis-3-(1,2,2-tetrabromoetil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], silafluofen [(4-etoxifenil)-{3-(4-fluoro-3-fenoxifenil)propil}dimetilsilano], d-phenothrin [3-fenoxibencil (1R)cis-trans-2,2-dimetil-3-(2 metil-1-propenil) ciclopropanocarboxilato], cyphenothrin [(RS)-α-ciano-3-fenoxibencil (1R)-cis,trans, 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil) ciclopropanocarboxilato], d-resmethrin [5-bencil-3-furilmetil (1R) cis,trans 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], acrinathrin[(S)-α-ciano-3-fenoxibencil(1R,3Z)-cis-2,2-dimetil-3-{3-oxo-(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropilo)propenil}ciclopropanocarboxilato], cyfluthrin [(RS)-α-ciano-4-fluoro-3-fenoxibencil 3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], tefluthrin [2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencil (1RS,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], transfluthrin [2,3,5,6-tetrafluorobencil (1R)-trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], tetramethrin [3,4,5,6-tetrahidroftalimidometil (1RS)-cis,trans-2,2,-dimetil-3-(2-metil-1-propenil) ciclopropanocarboxilato], allethrin [(RS)-2-metil-4-oxo-3-(2-propenil)-2-ciclopenten-1-il (1RS)cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], prallethrin [(S)-2-metil-4-oxo-3-(2-propinil)-2-ciclopenten-1-il (1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil) ciclopropanocarboxilato], empenethrin [(RS)-1-etinil-2-metil-2-pentenil (1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], imiprothrin [2,5-dioxo-3-(2-propinil)imidazolin-1-ilmetil (1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], d-furamethrin [5-(2-propinil) furfural (1R)-cis,trans-2,2,-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato] y 5-(2-propinil)furfural 2,2,3,3, tetrametilciclopropanocarboxilato]; derivados de la thiadiazina tales como buprofezin [2-tert-butylimino-3-isopropil-5-fenil-1,3,5,-thiadiazin-4-ona]; derivados de la nitroimidazolidina; derivados de la nereistoxina tales como cartap [S,S'-(2-dimetilaminotrimetil)bis(tiocarbamato)], thiocyclam [N,N-dimetil-1,2,3-tritran-5-ilamina] y bensultap [S,S'-2-dimetilaminotrimetil)enedi(bencenotiosulfonato)]; derivados de la N-cianoamidina tales como N-ciano-N'-metil-N'-(6-cloro-3-piridilmetil) acetamidina; compuestos de hidrocarburos clorados tales como endosulfan [6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina óxido], γ-BHC [1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano] y dicofol [1,1,-bis(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol]; compuestos de fenilfenilurea tales como chlorfluazuron [1-{3,5-dicloro-4-(3-cloro-5-trifluorometilpiridina-2-iloxi) fenil}-3-(2,6-difluorobenzoil)urea], teflubenzuron [1-(3,5-dicloro-2,4-difluorofenil)-3-(2,6-difluorobenzoil)urea] y flufenoxuron [1-{4-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)-2-fluorofenil}-3-(2,6-difluorobencil)urea]; derivados de formamidina tales como amitraz [N,N{(metilimino)dimetilidina}-di-2,4-xilidina] y chlorodimeform [N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilmetinimidamida]; derivados de la tiourea tales como diafenthiuron [N-(2,6-diisopropil-4-fenoxifenil)-N'-t-butilcarbodiimida]; compuestos de N-fenilpirazol; metoxadiazon [5-metoxi-3-(2-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-ona]; bromopropilato [isopropil 4,4'-dibromobencilato]; tetradifon [4-clorofenil 2,4,5-triclorofenil sulfona]; chinomethionat [S,S-6-metilquinoxalina-2,3-diilditiocarbonato]; propargite [2-(4-tert-butilfenoxi)ciclohexilprop 2-il-sulfito]; óxido de fenbutatina [bis{tris(2-metil-2-fenilpropil)tin}óxido]; hexythiazox [(4RS,5RS)-5-(4-clorofenil-N-clorohexil-4-metil-2-oxo-1,3-tiazolidina-3-carboxamida)] clofentezine [3,6-bis(2-clorofenil)-1,2,4,5-tetrazina]; pyridaben [2-tert-butil-5-(4-tert-butilbenciltio)-4-cloropiridazina-3(2H)ona]; fenpyroximato [tert-butil(E)-4-[(1,3-dimetil-5-fenoxipirazol-4-il)metilenoaminoximetil]benzoato]; tebufenpyrad [N-4-tert-butilbencil]-4-cloro-3-etil-1-metil-5-pirazolcarboxamida]; complejo de polinactina [tetranactina, dinactina, trinactina]; pyrimidifen [5-cloro-N-[2-{4-(2-etoxietil)-2,3-

dimetilfenoxi}etil]-6-etil-pirimidina-4-amina]; milbemectin; abamectin, ivermectin; azadirachtin [AZAD]; 5-
 metil[1,2,4]triazolo[3,4-b]benzotiazol; metil-1-(butilcarbamoil)benzimidazol-2-carbamato; 6-(3,5-dicloro-4-metilfenil)-
 3(2H)-piridazinona; 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butanona; (E)-4-cloro-2-(trifluorometil)-N-[1-
 5 (imidazol-1-il)-2-propoxietilideno] anilina; 1-[N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorofenoxi)etil]carbamoil]imidazol; (E)-1-(4-
 clorofenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-ol; 1-(4-clorofenil)-4,4,-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pentan-
 3-ol; (E)-1-(2,4-diclorofenil)-4,4-dimetil-2(1H-1,2,4-triazol-1-il) penten-3-ol; 1-(2,4-diclorofenil)- 4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-
 triazol-1-il)pentan-3-ol 4-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina; 2-(2-4-diclorofenil)-1-(1H-1,2,9-triazol-
 1-il)hexan-2-ol); O-O-dietil O-2-quinoxalinil fosforotioato; O-(6-etoxi-2 etil-4-piromidinil) O,O-dimetil fosforotioato; 2-
 dietilamino-5,6-dimetilpirimidina-4-il dimetilcarbamato; 4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetil-5-pirazolil p-toluenosulfonato;
 10 4-amino-6-(1,1-dimietil)-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona; 2-cloro-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-
 il)aminocarbonil] bencenosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N-[(4,6-dimetoxipirimidina-2-il)aminocarbonil]
 bencenosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N-[(4,6-dimetilpirimidina-2-il)aminocarbonil]bencenosulfonamida; 2-
 metoxicarbonil-N-[4-metoxi-6-metil-1,3,5 triazin-2-il)aminocarbonil] bencenosulfonamida; 2-etoxicarbonil-N-[(4-cloro-
 6-metoxipirimidina-2-il)aminocarbonil]bencenosulfonamida, 2-(2-cloroetoxi)-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)
 15 aminocarbonil] bencenosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N[(4,6-dimetoxipirimidina-2-
 il)aminocarbonil]fenilmetanosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-
 il)aminocarbonil]tiofeno-3-sulfonamida; 4-etoxicarbonil-N[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-aminocarbonil]-1-metilpirazol-5-
 sulfonamida; 2-[4-5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil-5-oxo-1H-imidazol 2-il)-3-ácido quinolinocarboxílico; 2-[4,5,-dihidro-
 4-metil-4-(1-metiletil-5-oxo-1H-imidazol-2-il)-5-etil-3-ácido piridincarboxílico; metil 6-(4-isopropil-4-metil-5-
 20 oxoimidazolin-2-il)-m-toluato; metil 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il)-p-toluato; 2-(4-isopropil-4-metil-5-
 oxoimidazolin-2-il) ácido nicotínico; N-(4-clorofenil) metil-N-ciclopentil-N'-fenilurea; (RS)-2-ciano-N-[(R)-1-(2,4-
 diclorofenil)etil]-3-3-dimetilbutiramida; N-(1,3-dihidro-1,1,3-trimetil-isobenzofuran-4-il)-5-cloro-1,3-dimetilpirazol-4-
 carboxamida; N-[2,6-dibromo-4-(trifluorometoxi)fenil]-2-metil-4- (trifluorometil)-5-tiazolecarboxamida; 2,2-dicloro-N-[1-
 (4-clorofenil)etil]-3-metilciclopropanocarboxamida; metil(E) 2-2-6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi-fenil-3-metoxiacrilato;
 25 5-metil-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzotiazol; 3-alilo-xi-1,2-benzisotiazol-1,1,-dióxido; diisopropil 1,3-ditiolan-2-
 ilidenomalonato y O,O-dipropil O-4-metiltio-fosfato.

El fertilizante en la presente invención es un componente que contiene diversos elementos tales como nitrógeno,
 fósforo, potasio, sílice, magnesio, calcio, manganeso, boro, hierro, para ser aplicados en el suelo con el fin de
 30 proporcionar nutrientes en el cultivo de las plantas, incluyendo sus ejemplos componentes de nitrógeno del
 fertilizante, como urea, nitrato amónico, nitrato amónico magnésico, cloruro amónico, sulfato amónico, fosfato
 amónico, nitrato sódico, nitrato cálcico, nitrato potásico, nitrógeno cálcico, urea condensada en formaldehído, (UF),
 urea condensada en acetaldehído (CDU), urea condensada en isobutilaldehído (IBDU) y guanilurea (GU);
 35 componentes de ácido fosfórico del fertilizante tales como superfosfato cálcico, superfosfato triple de calcio, fósforo
 fundido, fósforo húmico, fósforo calcinado, fósforo sinterizado, superfosfato magnésico, polifosfato amónico,
 metafosfato potásico, metafosfato cálcico, fosfato magnésico, fosfato sulfato amónico, nitrato fosfato potásico
 amónico, fosfato clorhidrato amónico; componentes potásicos del fertilizante, tales como potasio; cloruro, sulfato
 potásico, sulfato sódico potásico, sulfato magnésico potásico, bicarbonato potásico, fosfato potásico; componentes
 40 de ácido silícico de los fertilizantes, tales como silicato cálcico; componentes de magnesia del fertilizante, tales como
 sulfato magnésico, cloruro magnésico; componentes de calcio del fertilizante, tales como óxido cálcico, hidróxido
 cálcico, carbonato cálcico; componentes de manganeso del fertilizante, tales como sulfato de manganeso, sulfato de
 manganeso magnésico, manganeso de escoria; componentes de boro del fertilizante, tales como ácido bórico,
 borato y similares; componentes del fertilizante que contienen hierro, tales como escoria de acero.

El gránulo que contiene una sustancia bioactiva en la presente invención puede ser una sustancia bioactiva en sí
 misma, o un material que soporte una sustancia bioactiva sobre un transportador. El gránulo que contiene la
 sustancia bioactiva puede contener varios tipos de sustancias bioactivas. El gránulo recubierto de la presente
 invención puede contener simultáneamente, como núcleo interno, varios gránulos como un núcleo interno, que
 50 contengan sustancias bioactivas.

Ejemplos del transportador que soporta una sustancia bioactiva incluyen minerales de caolín tales como la caolinita
 y similares; transportadores minerales tales como montmorillonita, esmectita, talco, agalmatolita, silicato cálcico
 hidratado, carbonato cálcico, zeolita, terra alba y similares; transportadores vegetales tales como celulosa, cáscaras,
 almidón, polvo de soja y similares; transportadores hidrosolubles como lactosa, sacarosa, dextrina, cloruro sódico,
 55 tripolfosfato sódico, y similares, pudiéndose utilizar apropiadamente combinados estos transportadores.

En la presente invención, como gránulos que contienen sustancias bioactivas se mencionan los gránulos pesticidas
 que contienen compuestos pesticidas activos, tales como insecticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores
 del crecimiento vegetal, repelentes y similares; fertilizantes granulares, fertilizantes granulares que contienen
 60 pesticidas e ingredientes activos de pesticidas.

Como gránulo recubierto de la presente invención, se ejemplifican las siguientes formas de realización.

Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con
 una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático con
 65

un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso de un éster hidroxilo de ácido graso de fórmula (I).

5 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 14 a 50 partes en peso de un éster hidroxilo de ácido graso de fórmula (I).

10 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso de ricinoleato triglicérido.

15 Un material granular recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 14 a 50 partes en peso de un ricinoleato triglicérido.

20 Un material granular recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso de un ricinoleato triglicérido.

25 Un material granular recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 14 a 50 partes en peso de ricinoleato triglicérido.

30 Un material granular recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso de un éster hidróxido de ácido graso de fórmula (I), siendo la proporción de la cantidad molar de un grupo isocianato en el poliisocianato aromático a la cantidad molar de un grupo hidroxilo en el polioli, de 1:1 a 1:1,2.

35 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 14 a 50 partes en peso de un éster hidróxido de ácido graso de fórmula (I), siendo la proporción de la cantidad molar de un grupo isocianato en el poliisocianato aromático, a la cantidad molar de un grupo hidroxilo en el polioli, de 1:1 a 1:1,2.

40 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso de ricinoleato triglicérido, siendo la proporción de la cantidad molar de un grupo isocianato en el poliisocianato aromático, a la cantidad molar de un grupo hidroxilo en el polioli, de 1:1 a 1:1,2.

45 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli que contiene de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 14 a 50 partes en peso de ricinoleato triglicérido, siendo la proporción de la cantidad molar de un grupo isocianato en el poliisocianato aromático, a la cantidad molar de un grupo hidroxilo en el polioli, de 1:1 a 1:1,2.

50 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático con un polioli, de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso del éster hidróxido del ácido graso, en presencia de un catalizador.

55 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático, de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 14 a 50 partes en peso del éster hidróxido del ácido graso en presencia de un catalizador.

60 Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 15 a 60 partes en peso de un poliisocianato aromático, de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapolioli y de 10 a 60 partes en peso de ricinoleato triglicérido, en presencia de un catalizador.

Un gránulo recubierto, obtenido mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar de 20 a 50 partes en peso de un poliisocianato aromático, de 20 a 80 partes en peso de un policaprolactonapoliol y de 14 a 50 partes en peso del ricinoleato triglicérido en presencia de un catalizador.

El gránulo recubierto de la presente invención puede obtenerse formando un recubrimiento preparado con la resina de uretano anteriormente citada alrededor de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, no estando particularmente restringido el procedimiento de recubrimiento. Se mencionan, por ejemplo, (1) un procedimiento, en el que una solución o emulsión de una resina de uretano, preparada separadamente, se pulveriza alrededor de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, y entonces, un disolvente se elimina para obtener el recubrimiento; (2) un procedimiento, en el que un poliisocianato aromático y un polioliol se añaden simultánea o secuencialmente a un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, y sobre la superficie del gránulo que contiene la sustancia bioactiva se prepara una resina de uretano, para obtener el recubrimiento; (3) un procedimiento, en el que se deja que un gránulo que contiene una sustancia bioactiva contenga previamente un poliisocianato aromático o un polioliol, haciendo reaccionar entonces otro material en bruto de una resina de uretano, para llevar a cabo el recubrimiento sobre la superficie del gránulo que contiene la sustancia bioactiva.

La capacidad para suprimir la elución deseada puede obtenerse incluso si la cantidad que se utiliza de una resina para el recubrimiento es más pequeña, con tal de que la película de recubrimiento en el gránulo recubierto de la presente invención sea uniforme. De este modo, es preferible que la resina de uretano se obtenga haciendo reaccionar un poliisocianato aromático y un polioliol con la condición de que no exista disolvente sobre la superficie de un material granular que contenga una sustancia bioactiva.

Ejemplos del gránulo recubierto de la presente invención que se utilice para aplicaciones en el ámbito de la agricultura, incluyen fertilizantes granulares recubiertos, materiales granulares agrícolas recubiertos, microcápsulas sólidas agrícolas que contengan sustancias químicas, y microesferas sólidas agrícolas que contengan sustancias químicas.

Para obtener el gránulo recubierto de la presente invención, el recubrimiento puede llevarse a cabo sin utilizar un disolvente en el moldeo de la resina, si una resina de uretano endurecida posee una capacidad de flujo apropiada para un período apropiado, a temperaturas para producir una resina de uretano.

En el gránulo recubierto de la presente invención, es preferible que una resina de uretano posea un compuesto líquido hidrofóbico con una temperatura de ebullición de 100°C o superior, desde el punto de vista de la capacidad supresora de la elución de la sustancia bioactiva. El compuesto líquido hidrofóbico está habitualmente sumergido en una resina de uretano, o apoyado en su superficie. El compuesto líquido hidrofóbico es líquido a 20°C, y sus ejemplos incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como parafina líquida, hidrocarburos aromáticos como fenilxililetano, distirilxileno, Solvesso 150 (nombre comercial: Exxon Mobile Chemical), compuestos aromáticos de petróleo tales como aceite de soja, aceite de semillas de algodón, siendo preferible la parafina líquida.

En el gránulo recubierto de la presente invención, es preferible que el líquido hidrofóbico anteriormente mencionado esté contenido en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 2% en peso en el material granular recubierto de la presente invención, y en general, es preferible que el compuesto líquido hidrofóbico se añada con un grado de ligera presencia sobre la superficie del gránulo recubierto de la presente invención.

El procedimiento para producir un gránulo recubierto de la presente invención, se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia, a título ejemplo, a un procedimiento para producir un fertilizante granular recubierto.

Las partículas de un fertilizante granular se preparan, en condiciones de fluidificación o golpeteo, en un dispositivo tal como un dispositivo de flujo de chorro, charola de rodamiento o tambor de rodamiento. El tamaño de la partícula no está particularmente restringido, y habitualmente es de 0,1 a 15 mm, siendo su forma preferentemente esférica, pudiendo también mostrar otra configuración tal como la cilíndrica. Si es necesario, las partículas en condiciones de fluidificación o golpeteo se calientan. A continuación, una resina de uretano no endurecida, como mezcla de un poliisocianato aromático, un polioliol y un catalizador que deba añadirse si es necesario, se añade a la partícula en condiciones de fluidificación o golpeteo. El procedimiento de adición puede ser uno de mezcla de componentes antes de una adición rápida, o uno de adición separada de los componentes. Posteriormente, mientras se mantienen las condiciones de fluidificación o golpeteo de las partículas, la reacción de un grupo isocianato en el poliisocianato aromático y de un grupo hidroxilo en el polioliol progresa, y, como resultado de ello, la superficie de la partícula se recubre con una resina de uretano. Es preferible controlar la cantidad de la resina de uretano que deba añadirse, de forma que el espesor de una película de recubrimiento que se forme en esta operación sea habitualmente de 1 a 20 μm . Además, cuando sea necesario un mayor espesor de una película de recubrimiento, el espesor de una película de recubrimiento de una resina de uretano puede aumentar repitiendo la operación anteriormente mencionada.

En el gránulo recubierto de la presente invención, el espesor de una película de recubrimiento de una resina de uretano, es habitualmente de 1 a 600 μm , preferentemente de 8 a 400 μm y su cantidad es habitualmente del 1 al 20% en peso, (basándose en material granular recubierto de la presente invención), preferentemente de 2 a 16% en peso, en términos ponderales.

5 El tamaño de partícula del gránulo recubierto de la presente invención, es habitualmente del orden de 0,1 a 15 mm.

10 Cuando una resina de uretano posee un compuesto líquido hidrofóbico, el fertilizante granular recubierto de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento, en el que un compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular simultáneamente con una resina de uretano no endurecida, un procedimiento, en el que un compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular antes de recubrirlo con una resina de uretano, un procedimiento en el que se añade un compuesto líquido hidrofóbico, después de recubrir con una resina de uretano, al fertilizante granular recubierto con una resina de uretano, y similares, en el procedimiento anteriormente mencionado para preparar un fertilizante granular recubierto, y preferentemente, preparado mediante un procedimiento, en el que un compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular antes de llevar a cabo el recubrimiento con una resina de uretano.

Ejemplos

20 La presente invención se ilustrará con mayor detalle mediante ejemplos de producción y ejemplos de prueba, que se mencionan a continuación, pero la presente invención no está limitada únicamente a ejemplos.

Ejemplo de Referencia (preparación de la capa de resina de uretano).

25 Se preparó una capa de resina de uretano bajo las condiciones siguientes.

30 Los poliols que se describen en la Tabla 1 y 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol (catalizador) se mezclaron uniformemente a 50°C aproximadamente, añadiendo entonces un poliisocianato aromático y mezclándose rápidamente, y arrastrando la mezcla a una lámina, utilizando un conjunto aplicador con un espesor de 125 μm (para la prueba de degradación). Se dejó que la resina que se había arrastrado permaneciera todavía a 70°C durante 3 horas para provocar endurecimiento, obteniendo las capas de resina de uretano (A) A (G).

Tabla 1

	Nombre del compuesto	A	B	C	D	E	a
Poliisocianato	MDI polimérico (NCO equivalente:136)	20,0	25,0	30,0	25,0	25,0	25,0
Poliol	Policaprolactonadiol A (equivalente hidroxilo: 265)		40,0	31,0	8,7		
	Policaprolactonadiol B (equivalente hidroxilo: 492)	11,3	41,0	9,0	46,3	15,9	18,1
	Policaprolactonadiol C (equivalente hidroxilo: 1002)	38,7				9,1	56,9
	Aceite industrial de ricino (hidroxilo equivalente: 351)	30,0	30,0	30,0	20,0	50,0	
Catalizador	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cantidad total (% de peso)		100,05	100,05	100,05	100,05	100,05	100,05
Peso molecular promedio del poliols		1349	965	728	910	1100	1603

35

Tabla 2

	Nombre del compuesto	F	G
Poliisocianato	MDI polimérico (NCO equivalente: 136)	30,0	30,0
Poliol	Policaprolactonadiol A (equivalente hidroxilo: 265)	32,0	25,0
	Policaprolactonadiol C (equivalente hidroxilo: 1002)	18,0	5,0
	Aceite industrial de ricino (equivalente hidroxilo: 351)	20,0	40,0
Catalizador	2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol	0,05	0,05
Cantidad total (% de peso)		100,1	100,05
Peso molecular promedio del poliols		693	768

En las tablas 1 y 2 que se han mostrado anteriormente,

el MDI polimérico (polimetilen polifenilen poliisocianato, Sumidur 44V-10, fabricado por Sumika Beyer Urethane K.K.),

5 el policaprolactonadiol A (Placel 205, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd),

el policaprolactonadiol B (Placel 210, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd),

el policaprolactonadiol C (Placel 220, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd),

10 el policaprolactonadiol D (Placel 208, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd),

el aceite industrial de ricino (aceite industrial de ricino nº 1, que contiene ricinoleato triglicérido como principal componente en una cantidad de alrededor del 70%, fabricado por Toyokuni Seiyu K.K.),

15 el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (TAP, fabricado por Kayaku Akzo Corporation).

Ejemplo 1 de Prueba (ensayo de permeabilidad de la capa de resina de uretano)

20 Utilizando un dispositivo para experimentar la permeabilidad de la capa (fabricado por VIDREX, para capas de placa plana), se midió la permeabilidad de urea en las capas (A), (B), (C), (D), (E) y (a). 53 ml de una solución acuosa de urea del 72% se cargaron en una célula del dispositivo de experimentación de la permeabilidad de la capa, y 53 ml de agua de intercambio iónico se cargaron en otra células (lado aceptor), situándose la capa entre estas células, manteniéndose a 50°C. Durante el ensayo, la solución en cada célula se agitó mediante un agitador. Después de algunos días, se tomaron muestras de la solución acuosa a partir del lado aceptor, y se midió la cantidad de urea que penetró a través de la capa. Basándose en los grados de penetración en la capa calculados mediante la fórmula de cálculo siguiente, en la Tabla 3 se muestran los grados relativos de penetración en las capas de la resina de uretano, hipotetizando que el grado de penetración de la capa (a) es 1.

30
$$\left(\frac{\text{Grado de penetración de la capa (mol/(hr x m))}}{\text{(mol/(hr x m}^2\text{))}} \right) = \left[\frac{\text{cantidad molar de penetración de la urea por unidad de área}}{\text{(mol/(hr x m}^2\text{))}} \right] \times \text{[espesor pelicular (m)]}$$

Tabla 3

	Grado relativo de penetración
Capa (A)	0,33
Capa (B)	0,20
Capa (C)	0,13
Capa (D)	0,36
Capa (E)	0,08

35 Ejemplo 2 de Prueba (degradación de la capa de resina de uretano en el suelo)

Las capas (F) y (G) se cortaron en tamaños de 20 x 20 mm y se sepultaron en suelo obtenido del campo de la prefectura de Hyogo (limo de arcilla con un contenido en humedad del 25,9%), conservándose a 28°C. Durante la conservación, la humedad volvió a ocupar apropiadamente el suelo, y se mantuvo constante. Tres meses después, las capas se recuperaron, se lavaron con agua, y se secaron, midiéndose entonces la tasa de reducción en el peso de la capa. La capa (F) mostró una reducción del 6% en peso, y la capa (G), una del 3% en peso.

Ejemplo 1 de Producción

45 Bajo condiciones que se describen a continuación, los fertilizantes granulares recubiertos se obtuvieron recubriendo 1.000 partes en peso de urea granular (urea de granos grandes, tamaño de partícula: de alrededor de 3 mm, número de gránulos por g: 60) con 100 partes en peso de resinas de uretano de composiciones (F) y (G) de material en bruto que se describen en la Tabla 3.

50 En un baño giratorio, 1000 partes en peso de urea granular se sometieron a condiciones de golpeteo, calentándose ésta hasta aproximadamente 70°C mediante aire caliente. A continuación, se añadieron 15 partes en peso de parafina líquida y su rodamiento se continuó durante 10 minutos. Además, mientras se mantenía la situación de golpeteo, se añadieron 5 partes en peso de una resina de uretano no endurecida que presentaba la composición que se describe en la Tabla 1. La resina de uretano añadida sin endurecer se obtuvo mezclando un polioliol que se describe en la Tabla 1 y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (catalizador) a 50°C uniformemente, añadiendo entonces un poliisocianato aromático directamente antes de la adición, y mezclándolos rápidamente. Después de la adición de la resina de uretano no endurecida, la condición de golpeteo se mantuvo bajo calentamiento durante 3 minutos o más. Además, la adición de la resina de uretano no endurecida y el mantenimiento de la condición de golpeteo, bajo calentamiento durante 3 minutos, se repitió hasta que la cantidad total de la resina de uretano no endurecida que se

había añadido alcanzó 100 partes en peso. A continuación, la mezcla se enfrió hasta aproximadamente la temperatura ambiente, para obtener las ureas granulares recubiertas (F) y (G).

Ejemplo 3 de Prueba (ensayo de la propiedad de elución de la urea en un fertilizante granular recubierto)

Se añadieron 7,5 g del fertilizante granular recubierto obtenido en el Ejemplo 1 de Producción a un tubo de vidrio de 100 ml, añadiéndose 100 ml de agua de intercambio iónico a éste, dejándose que la mezcla se mantuviera todavía a 25°C. Después de un tiempo, se sometió a muestreo una pequeña cantidad de la mezcla, y se midió el contenido ureico que se había eluido a partir del fertilizante recubierto. Como resultado, la proporción eluida después de 7 días, fue del 4% para la urea granular recubierta (F), y del 2% para la urea granular (G) recubierta, lo cual significó un control suficiente de la elución inicial.

Ejemplo 2 de Producción

Ocho (8) partes en peso de N-(1,1,3-trimetil-2-oxa-4-indanil)-5-cloro-1,3-dimetilpirazol-4-carboxamida, 1,6 partes en peso de dióxido de silicio hidratado (TOKUSEAL GU-N, fabricado por Tokuyama Soda Co., Ltd) y 8 partes en peso de bentonita (BENTONITE FUJI, fabricada por Hojun Kogyo K.K.), se mezclaron suficientemente, y entonces, se pulverizaron mediante un molino de pulverización. 17,6 partes en peso del material pulverizado obtenido anteriormente, 3 partes en peso de alcohol polivinílico (mezcla de 2,5 partes en peso de GOSENOL GL-05 (fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd) y 0,5 partes en peso de PVA 217S (fabricado por Kuraray Co., Ltd)), 12 partes en peso de bentonita (BENTONITE FUJI, fabricada por Hojun Kogyo K.K.), 2 partes en peso de éter polioxietileno estiril fenilo (SOLPOL T-20, fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd), y 50,4 partes en peso de un polvo de carbonato cálcico (TANCAL NN200, fabricado por Nitto Funka Kogyo K.K.), se mezclaron suficientemente en un mezclador eléctrico, para obtener una mezcla pulverulenta. A la mezcla pulverulenta se añadieron 15 partes en peso de agua que contenía 7,5 partes en peso de azúcar granulado y 7,5 partes en peso de urea allí disuelta, amasándose suficientemente la mezcla. El material amasado resultante se granuló mediante un dispositivo de granulación compacto de extrusión, equipado con una pantalla Φ de 0,9 mm, regulándose entonces el tamaño de las partículas, secándose después los gránulos a 60°C durante 15 minutos para obtener un núcleo interno en forma de cilindro (tamaño de los gránulos: 1.400 a 850 μ m, diámetro medio de la sección transversal: 0,9 min Φ).

En un baño giratorio, 100 partes en peso del núcleo interno anteriormente mencionado, se sometieron a condiciones de golpeteo, calentándose el núcleo interno hasta alrededor de 80°C mediante aire caliente. A continuación, se añadieron 0,25 partes en peso de una resina de uretano no endurecida compuesta de 24,6% en peso de MDI (difetilmetano diisocianato, Sumidur 44S, fabricado por Sumida Beyer Urethane K.K.), 40,9% en peso de policaprolactonadiol D (Placel 208, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd), 34,5% en peso de aceite industrial de ricino (peso molecular 920, aceite industrial de ricino n° 1, conteniendo ricinoleato triglicérido como principal componente, fabricado por Toyokuni Seiyu K.K.), y 0,05% en peso de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (TAP, fabricado por Kayaku Akzo Corporation). La resina de uretano no endurecida se obtuvo mediante mezcla previa de un componente poliólico y del 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (catalizador) a 50°C de modo uniforme, y añadiendo a éste un poliisocianato aromático directamente antes de la adición, y mezclándolos entonces rápidamente. Después de la adición de la resina de uretano no endurecida, la condición de golpeteo se mantuvo bajo calentamiento durante 3 minutos o más. Además, la adición de la resina de uretano no endurecida y el mantenimiento de la condición de golpeteo bajo calentamiento durante 3 minutos, se repitió hasta que la cantidad total de la resina de uretano no endurecida que se había añadido alcanzó 5,00 partes en peso. A continuación, la mezcla se enfrió hasta aproximadamente la temperatura ambiente, para obtener los gránulos agrícolas recubiertos con sustancias químicas (A).

Ejemplo 4 de Prueba (ensayo de la propiedad de elución del componente químico agrícola del gránulo agrícola recubierto con sustancias químicas).

Doscientos (200) mg del gránulo químico agrícola recubierto (A), obtenido en el Ejemplo 2 de Producción se situaron en un tubo de ensayo de vidrio de 100 ml, añadiéndose a éste 100 ml de agua de intercambio iónico, dejándose que la mezcla permaneciera todavía a 25°C. Después de un tiempo, se muestreó una pequeña cantidad de la mezcla, y se midió el contenido de N-(1,1,3-trimetil-2-oxa-4-indanil)-5-cloro-1,3-dimetilpirazol-4-carboxamida, se eluyó del fertilizante recubierto. Como resultado, la proporción de elución del gránulo químico agrícola recubierto (A), después de una semana, fue del 26%.

Ejemplo 3 de Producción

Ocho (8) partes en peso de N-(1,1,3-trimetil-2-oxa-4-indanil)-5-cloro-1,3-dimetilpirazol-4-carboxamida, 1,6 partes en peso de dióxido de silicio hidratado (TOKUSEAL GU-N, fabricado por Tokuyama Soda Co., Ltd) y 8 partes en peso de bentonita (BENTONITE FUJI, fabricada por Hojun Kogyo K.K.), se mezclaron suficientemente, y entonces, se pulverizaron mediante un molino de pulverización. 17,6 partes en peso del material machacado obtenido anteriormente, 4,5 partes en peso de una mezcla pulverizada de 3,15 partes en peso de (E)-1-(2-cloro-1,3-tiazol-4-ilmetil)-3-metil-2-nitroguanidina] y 1,35 partes en peso de limo (SHOKOSAN Clay S, fabricado por Shokosan

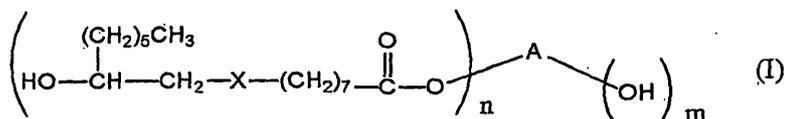
5 Kogyosho K.K.), 3 partes en peso de una mezcla de 2,5 partes en peso de una mezcla de alcohol polivinílico (GOSENOL GL-05 (fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd) y 0,5 partes en peso de PVA 217S (fabricado por Kuraray Co., Ltd), 12 partes en peso de bentonita (BENTONITE FUJI, fabricada por Hojun Koygo K.K.), 2 partes en peso de éter polioxiétileno estiril fenilo (SOLPOL T-20, fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd), y 51,9 partes en peso de un polvo de carbonato cálcico (TANCAL NN200, fabricado por Nitto Funka Kogyo K.K.), se mezclaron suficientemente en un mezclador eléctrico, para obtener una mezcla pulverulenta. A la mezcla pulverulenta se añadieron 15 partes en peso de agua que contenía 12,0 partes en peso de azúcar granulado y 1,5 partes en peso de urea allí disuelta, amasando la mezcla suficientemente. El material amasado resultante se granuló mediante un dispositivo de granulación compacto de extrusión, equipado con una pantalla Φ de 0,9 mm, regulándose a continuación el tamaño de las partículas, secándose posteriormente los gránulos a 60°C durante 15 minutos para obtener un núcleo interno en forma de cilindro (tamaño de los gránulos: 1.400 a 850 μm , diámetro medio de la sección transversal: 0,9 min Φ)

15 En un baño giratorio, 100 partes en peso del núcleo interno anteriormente mencionado, se sometieron a condiciones de golpeteo, calentándose el núcleo interno hasta alrededor de 70°C mediante aire caliente. A continuación, se añadieron 0,25 partes en peso de una resina A de uretano no endurecida. La resina A de uretano no endurecida se obtuvo mezclando previamente 47,7 partes en peso de policaprolactonapoliol (peso molecular: 832, Placel 208, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd), 21,1 partes en peso de propilenglicol monoricinoleato (peso molecular: 368, fabricado por Ito Seiyu K.K.) y 0,05 partes en peso de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (catalizador) de forma uniforme, y añadiendo a ésta 31,19 partes en peso de MDI polimérico (Sumidur 44V-10, fabricado por Sumika Beyer Urethane K.K.) directamente antes de la adición, y mezclándolos. Después de la adición de la resina de uretano no endurecida, la condición de golpeteo se mantuvo bajo calentamiento durante 3 minutos o más. Además, la adición de la resina A de uretano no endurecida y el mantenimiento de la condición de golpeteo bajo calentamiento durante 3 minutos, se repitió hasta que la cantidad total de la resina de uretano no endurecida que se había añadido, alcanzara 4,0 partes en peso. A continuación, la mezcla se enfrió hasta aproximadamente la temperatura ambiente, para obtener el gránulo recubierto de sustancias químicas para la agricultura (B). Los polioles que se utilizaron en el ejemplo de producción, mostraban un peso molecular promedio de 599.

30 En el gránulo recubierto que contiene una sustancia bioactiva, una resina que forma un recubrimiento muestra una capacidad de degradación en el suelo, y existe la capacidad de controlar la elución apropiada de la sustancia bioactiva.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Gránulo recubierto, que se obtiene mediante el recubrimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, con una resina de uretano obtenida mediante la reacción de un poliisocianato aromático con un poliol que presenta un peso molecular promedio de 300 a 5000, en el que el poliol contiene un policaprolactonapoliol y un éster hidroxilo de ácido graso, de fórmula (I)



- 10 en la que X representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$, n representa 1, 2 ó 3, m representa 0, 1 ó 2, y $n+m$ es 2 ó 3, y en el caso de $n+m=2$, A representa un grupo alcanediilo C_2 a C_8 , y en el caso de $n+m=3$, A representa un grupo alcanetriilo C_3 a C_8 .
- 15 2. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que el contenido total de un policaprolactonapoliol y de un éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) en el poliol es del 50% en peso, o más.
- 20 3. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, que se obtiene recubriendo un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida mediante la reacción de un poliisocianato aromático con un poliol que presenta un peso molecular promedio de 300 a 5000, en el que el poliol contiene un policaprolactonapoliol y, por lo menos, uno seleccionado de entre aceite de ricino y aceite hidrogenado de ricino.
- 25 4. Gránulo recubierto según la reivindicación 3, en el que el contenido total de un policaprolactonapoliol y de por lo menos uno seleccionado de entre aceite de ricino y aceite hidrogenado de ricino en el poliol es del 70% en peso o más.
- 30 5. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que la cantidad del policaprolactonapoliol es de 20 a 80 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del poliol.
6. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que la cantidad del éster hidroxilo de ácido graso de la fórmula (I) es de 10 a 60 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del poliol.
- 35 7. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que la cantidad del poliisocianato aromático es de 15 a 60 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del poliol.
8. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que la cantidad total del poliisocianato aromático, policaprolactonapoliol y éster hidroxilo del ácido graso de la fórmula (I), es de 70 a 100 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y del poliol.
- 40 9. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que el éster hidroxilo del ácido graso de la fórmula (I) es ricinoleato triglicérido.
- 45 10. Gránulo recubierto según la reivindicación 1, en el que el poliisocianato aromático es polimetilenoipolifenil poliisocianato.
11. Gránulo recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la sustancia bioactiva es un fertilizante.
12. Gránulo recubierto según las reivindicaciones 1 a 10, en el que la sustancia bioactiva es un pesticida.