



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 300**

51 Int. Cl.:

C05G 3/00 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07792681 .4**

96 Fecha de presentación : **13.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178811**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Gránulo revestido con una resina de uretano.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2011

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 2 364 300 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 revestido con una resina de uretano.

5 La presente invención se refiere a un gránulo revestido por una resina de uretano.

Antecedentes de la técnica

10 Se ha propuesto una técnica de revestimiento de un ingrediente bioactivo para fertilizantes, pesticidas y similares con una película de revestimiento, para controlar así la elución de una manera adecuada, de modo que provoque su elución en un periodo determinado en función del crecimiento de las plantas.

15 Recientemente, se presta una atención especial a las resinas fácilmente degradables por respeto y consideración al medio ambiente. Los documentos JP 11-130576A y JP 7-505B dan a conocer unos gránulos revestidos con una policaprolactona y polietileno o similares. El documento WO 97/48864 da a conocer una composición biodegradable que comprende un poliisocianato, aceite de Tung y un glicol para cubrir unos gránulos de poliuretano. Con los gránulos de fertilizantes revestidos, sin embargo, resulta difícil controlar la elución utilizando una resina fácilmente

20 Según la presente invención, con un gránulo revestido de una sustancia bioactiva se utiliza una resina de uretano obtenida mediante la reacción de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que comprende un poliesterpoliol que presenta 15% en peso o más de una estructura oxicarbonilo (-O-C(=O)-) como parte de la molécula y un alkanol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo, en el que la proporción molar de poliesterpoliol a alkanol es 1:1 hasta 100:1.

25 Es decir, la presente invención incluye las invenciones siguientes.

Invención 1

30 Un gránulo revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida mediante la reacción de un poliisocianato aromático con una mezcla de un alcohol que comprende un poliesterpoliol que presenta 15% en peso o más de una parte de estructura oxicarbonilo (-O-C(=O)-) de la molécula y un alkanol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo, en el que la proporción molar de poliesterpoliol a alkanol es 1:1 hasta 100:1. La proporción molar de poliesterpoliol a alkanol hace referencia a la proporción del número de grupos hidroxilo del poliesterpoliol en relación con el número de grupos hidroxilo del alkanol a lo largo de la descripción.

Invención 2

40 El gránulo revestido descrito en la invención 1, en el que la cantidad de poliesterpoliol es de 20 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.

Invención 3

45 El gránulo revestido descrito en la invención 1 ó 2, en el que el poliesterpoliol es policaprolactonapoliol.

Invención 4

50 El gránulo revestido descrito en la invención 3, en el que la cantidad de poliesterpoliol es de 30 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.

Invención 5

55 El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 4, en el que la cantidad del alkanol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo es de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.

Invención 6

60 El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 5, en el que el alkanol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo es n-alkan-1-ol C₄-C₁₈.

Invención 7

65 El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 5, en el que el alkanol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido

por uno o más grupos arilo es 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 2-octil-1-dodecanol, alcohol bencílico o sus mezclas.

Invencción 8

El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 7, en el que la cantidad del poliisocianato aromático es de 5 a 45 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.

Invencción 9

El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 8, en el que el poliisocianato aromático es 4,4'-difenilmetanodiisocianato o poliisocianato de polimetilfenileno.

Invencción 10

El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 8, en el que la sustancia bioactiva es un fertilizante.

Invencción 11

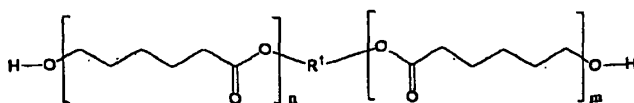
El gránulo revestido descrito en una de las invenciones 1 a 8, en el que la sustancia bioactiva es un pesticida.

Según la presente invención, el gránulo revestido que contiene una sustancia bioactiva se reviste con una resina fácilmente degradable en el suelo y muestra una controlabilidad excelente de la elución de la sustancia bioactiva.

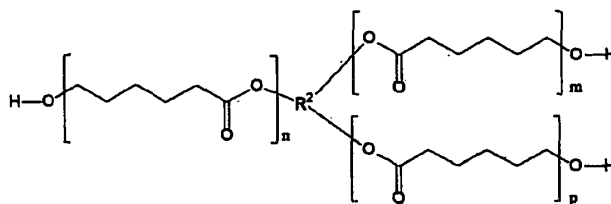
La resina de uretano utilizada como película para proporcionar el material granular revestido de la presente invención es una resina de uretano obtenido por la reacción de un poliisocianato aromática con una mezcla de alcohol que comprende un poliesterpoliol y un alcohol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo. El poliesterpoliol presenta 15% en peso o más de una estructura oxicarbonilo (-O-C(=O)-) como parte de la molécula. La proporción molar de poliesterpoliol y del alcohol es 1:1 hasta 100:1.

El poliesterpoliol preferido es el polilactonapoliol, que significa un compuesto producido por la polimerización que abre el anillo de un monómero lactona con un poliol de bajo peso molecular. Los ejemplos de monómero lactona incluyen β-propiolactona, γ-butirolactona, δ-valerolactona y ε-caprolactona. Los ejemplos de poliol de bajo peso molecular incluyen un alcohol divalente como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol y un alcohol trivalente como 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilolpropano), 2-hidroximetil-1,3-propanodiol, glicerina y trietanolamina.

El poliesterpoliol preferido es el policaprolactonapoliol, que es un compuesto producido por la polimerización que abre el anillo de un monómero ε-caprolactona con un poliol de bajo peso molecular mencionado anteriormente. Las estructuras químicas habituales de policaprolactonapoliol (policaprolactonadiol o policaprolactonatriol) que presenta dos o tres grupos hidroxilo en una molécula como se muestra a continuación. Esta policaprolactonapoliol es un poliol que presenta por lo menos la (1-oxohexa-1,6-diil)oxi estructura (-C(=O)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH) en una molécula.

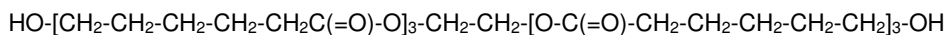


[en la que, m representa un número entero de 0 o más, n representa un número entero de 1 o más y m+n es 2 o más, y R¹ representa un grupo orgánico divalente (por ejemplo, grupo etileno, grupo tetrametileno y similares)]



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

Por ejemplo, un policaprolactonapoliol producido por la polimerización que abre el anillo de 6 moles de ε-caprolactona con un mol de etilenglicol que presenta la fórmula siguiente:



El policaprolactonapoliol que presenta aproximadamente 35% en peso de una estructura oxicarbonilo (-O-C(=O)-) que forma parte de la molécula, principalmente,

$$(44 \times 6) / (62 + 114 \times 6) = 0,354$$

en la que, el peso molecular de de ϵ -caprolactona y del etilenglicol es 114 y 62, respectivamente, y la estructura oxicarbonilo presenta un peso molecular de 44.

Además, el peso equivalente del grupo hidroxilo en relación con el policaprolactonapoliol es 373, concretamente,

$$(62 + 114 \times 6) / 2 = 373$$

en la que el peso molecular de ϵ -caprolactona se divide por el número de grupos hidroxilo.

El peso molecular del policaprolactonapoliol es preferentemente de 300 a 5.000, más preferentemente de 400 a 2.500. Además, el peso equivalente del grupo hidroxilo en relación con el policaprolactonapoliol es frecuentemente de 200 a 1.250.

Otro policaprolactonapoliol habitual es un poliesterpolioli obtenido por polimerización por condensación de un diol con un ácido dicarboxílico. Los ejemplos de diol incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol y los ejemplos del ácido dicarboxílico incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico.

La cantidad de poliesterpolioli es normalmente de 10 a 90 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.

El alcohol $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo incluye un alcohol $\text{C}_4\text{-C}_{30}$, un alcohol sustituido por uno o más grupos arilo (por ejemplo, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, metilnaftilo) que presenta de 4 a 30 del número total de carbonos y su mezcla. De entre ellos, el $\text{C}_4\text{-C}_{18}\text{-n-alcan-1-ol}$ es preferible. Además, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 2-octil-1-dodecanol, alcohol bencílico y su mezcla resultan asimismo preferidos. La cantidad de alcohol $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo es normalmente de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol. La cantidad de alcohol se fija para obtener una proporción equivalente de grupos OH en el alcohol en relación con el grupo NCO en el poliisocianato aromático a 1:0,01-1:0,4.

Los ejemplos del poliisocianato aromático incluyen diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tolidina (TODI), 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de tetrametilenoxilileno (TMXDI), poliisocianato de polimetilenpolifenilo (MDI polimérico) y sus derivados (por ejemplo, sustancias modificadas como isocianurato, biuret y uretodiona). De entre ellos, MDI, TODI y MDI polimérico resultan preferidos. La cantidad de poliisocianato aromático es normalmente de 5 a 45 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.

En la presente invención, la proporción molar del grupo isocianato (NCO) en el poliisocianato aromático en relación con el grupo hidroxilo (OH) en la mezcla polioli es normalmente 1:0,9- 1:1,5, preferentemente 1:1 - 1:1,2.

La resina de uretano se produce normalmente mediante la reacción del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol, si es necesario en presencia de un catalizador, en la superficie de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva o una película que reviste el gránulo que contiene una sustancia bioactiva.

La reacción del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol no se limita particularmente, y se puede llevar a cabo mediante, por ejemplo, un procedimiento en el que los poliisocianatos aromáticos y una mezcla de alcohol se mezclan y se endurecen. Además, también es posible que una pequeña cantidad del solvente orgánico se mezcle con un poliisocianato y una mezcla de alcohol, y se elimine simultáneamente un solvente con la reacción. Sus condiciones de reacción se pueden seleccionar arbitrariamente, sin embargo si la temperatura se eleva, la velocidad de la reacción de un grupo hidroxilo y un grupo isocianato aumenta. Al añadir un catalizador, la velocidad de la reacción se puede acelerar.

Los ejemplos del catalizador utilizado para la producción de una resina de uretano incluyen los compuestos organometálicos como acetato potásico, acetato cálcico, octoato de estaño, diacetato de dibutilina, dicloruro de dibutilina, dilaurato de dibutilina, ácido dibutintioestánico, octilato de estaño, dilaurato de di-n-octinilo, titanato de isopropilo, 2-etilhexanoato de bismuto, fosfina, neodecanoato de zinc, titanato de tetrabutilo, vanadato de oxiisopropilo, n-propilzirconato y similares, los catalizadores amina como trietilamina, N,N,N'-tetrametilendiamina, trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetildidodecilamina, N-dodecilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina,

N-etilmorfina, dimetiletanolamina, N,N'-dimetilbenzilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol y similares.

Una mezcla de un poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol que presenta fluidez (además, si es necesario se añade un catalizador), antes de que la reacción del poliisocianato aromático y el grupo hidroxilo en la mezcla de alcohol sea suficiente, se expresa como una resina de uretano sin endurecer en algunos casos.

El gránulo revestido de la presente invención es un gránulo revestido obtenido por el revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano, y el revestimiento que utiliza la resina de uretano elimina la elución de la sustancia bioactiva en el gránulo que contiene una sustancia bioactiva. En la presente invención, la sustancia bioactiva mencionada como contenida en el gránulo que contiene una sustancia bioactiva son insecticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores del crecimiento de las plantas, repelentes, fertilizantes y similares.

Los ejemplos del ingrediente pesticida para insecticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores del crecimiento de las plantas, repelentes y similares incluyen los compuestos organofosforados como fenitrothion[O,O-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenil) fosforotioato], fentión[O,O-dimetil O-(3-metil-4-(metilitio)fenil)fosforotioato], diazinón[O,O-dietil O-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il-fosforotioato], clorpirifos[O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato], acefate[O,S-dimetil acetilfosforamidotioato], metidatión[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], sulfopros[O-etil O-4(metilito)fenil S-propil fosforoditioato], cianofos[O-4-cianofenil O-dimetil fosforoditioato], dioxabenzofos[2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina-2-sulfito], dimetoato[O,O-dimetil S-(N-metilcarbamoilmetil) ditiofosfato], fentoato[etil-2-dimetoxifosfinotioil(fenil)acetato], malatión[diethyl(dimetoxifosfinotioil) succinato], triclofon[diethyl 2,2,2-tricloro-1-hidroxietilfosfonato], azinfos-metil[S-3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-ilmetil O,O-dimetil fosforoditioato], monocrotofos[dimetil(E)-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinil fosfato] y etión[O,O,O',O'-tetraeril S,S'-metilenbis (fosforoditioato)], compuestos carbamato como BPMC[2-sec-butilfenil metilcarbamato], benfuracarb[etil N-{2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-iloxycarbonil(metil)aminotio}-N-isopropil-β-alaninato], propoxur[2-isopropoxifenil N-metilcarbamato], carbosulfano[2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzo[b]furanil N-dibutilaminotio-N-metilcarbamato], carbaril (1-naftil N-metilcarbamatel, metomil[S-metil-N-(metilcarbamoiloxi)tioacetimidato], etiofencarb[2-(etilthioetil)fenil metilcarbamato], aldicarb[2-metil-2-(metilitio)propionaldehído O-metilcarbamoil oxima], oxamil[N,N-dimetil-2-metilcarbamoiloxiimino-2-(metilitio)acetamida] y fenotiocarb[S-4-fenoxibutil N,N-dimetiltiocarbamatel; compuestos piretroides 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], fenpropatrina[(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil)2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato], cipermetrina [(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil)(1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], permectrina[3-fenoxibencil(1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], cinalotrin[(RS)-α-ciano-(3-fenoxibencil)(1RS,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], deltametrina[(S)-α-ciano-3-fenoxibencil(1R)-cis-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], cicloprotrina[(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], bifentrina[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], tralometrina[(S)-α-ciano-3-fenoxibencil(1RS)-cis-3-(1,2,2,2-tetrabromoetil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], silafluofeno[4-etoxifenil]-{3-(4-fluoro-3-fenoxifenil)propil}dimetilsilano], d-fenotrina[3-fenoxibencil(1R)-cis, trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], cifenotrina[(RS)-α-ciano-3-fenoxibencil(1R)-cis, trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], d-resmetrina[5-bencil-3-furilmetil(1R)-cis, trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], acrinatrina[(S)-α-ciano-3-fenoxibencil(1R,3Z)-cis-2,2-dimetil-3-{3-oxo-(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropiloxi)propenil}ciclopropanocarboxilato], ciflutrina[(RS)-α-ciano-4-fluoro-3-fenoxibencil 3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], teflutrina[2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencil(1RS,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], transflutrina[2,3,5,6-tetrafluoro-4(1R)-trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato], tetrametrina[3,4,5,6-tetrahidroftalimidometil(1RS)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], alletrina[(RS)-2-metil-4-oxo-3-(2-propenil)-2-ciclopenten-1-il(1RS)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], pralletrina[(S)-2-metil-4-oxo-3-(2-propenil)-2-ciclopenten-1-il(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], empentrina[(RS)-1-etinil-2-metil-2-pentenil(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], imiprotrina[2,5-dioxo-3-(2-propenil)imidazolidin-1-ilmetil(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato], d-furametrina[5-(2-propenil)furfuril(1R)-cis, trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato] y 5-(2-propenil)furfuril 2,2,3,3-tetranetilciclopropanocarboxilato]; derivados de tiadiazina como buprofezina [2-terc-butilimino-3-isopropil-5-fenil-1,3,5-tiadiazin-4-ona]; derivados nitroimidazolidina, derivados de nereistoxin como cartap[S,S'-(2-dimetilaminotrimetil)bis(tiocarbamato)], tiociclam[N,N-dimetil-1,2,3-tritran-5-ilamina] y bensultap[S,S'-2-dimetilaminotrimetilendi(benzenotiodulfonato)]; derivados de N-cianoamidina como N-ciano-N'-metil-N'-(6-cloro-3-piridilmetil)acetamidina, compuestos de hidrocarburos clorados como endosulfano[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-tricloroetano]; compuestos de benzoilfenilurea como clorflazuron[1-{3,5-dicloro-4-(3-cloro-5-trifluosometilpiridin-2-iloxi)fenil}-3-(2,6-difluorobenzoil)urea], teflubenzurona[1-(3,5-dicloro-2,4-difluorofenil)-3-(2,6-difluorobenzoil)urea] y flufenoxurona[1-{4-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)2-fluorofenil}-3-(2,6-difluorobenzoil)urea], derivados de amitraz[N,N-{(metilimino)dimetilidina}-di-2,4-xilidino] y clordimeform[N'-(4-cloro-2-

metilfenilfenil)-N,N-dimetilmetinimidamida]; derivados de tiourea como diafentiuron[N-(2,6-diisopropil-4-fenoxifenil)-N'-t-butilcarbodiimida]; compuestos 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-triclofenilsulfona], quinometionato[S,S-6-metilquinoxalina-2,3-diilditiocarbonato]; propargita[sulfito de [2-(4-terc-butilfenoxi)ciclohexilprop-2-ilo], óxido de fenbutatina[bis{tris(2-metil-2-fenilpropil)tin}óxido]; hexitiazox[(4RS,5RS)-5-(4-clorofenil)-N-clorohexil-4-metil-2-oxo-1,3-tiazolidina-3-carboxamida]; clofentezina[3,6-bis(2-clorofenil)-1,2,4,5-tetrazina]; piridaben[2-terc-butil-5-(4-terc-butilbenciltio)-4-clorpiridazin-3(2H)-ona]; fenpiroximato[terc-butil(E)-4-[1,3-dimetil-5-fenoxipirazol-4-il]metilenaminoximetil]benzoato]; tebufenpirad[N-4-terc-butilbencil]-4-cloro-3-etil-1-metil-5-pirazolcarboxamida]; complejo polinactina [tetranactina,dinactina,trinactina]; pirimidifen[5-cloro-N-[2-(4-(2-etoxietil)-2,3-dimetilfenoxi)etil]-6-etilpirimidina-4-amina]; milbemectina; abamectina, ivermectina, azadiractina [AZAD]; 5-metil[1,2,4]triazolo[3,4-b]benzotiazol; metil-1-(butilcarbamoil)bencimidazol-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-cloror-2-(trifluorometil)-N-[1-(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)-1-pentan-3-ol; (E)-1-(2,4-diclorofenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-ol; 1-(2,4-diclorofenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-1-pentan-3-ol; 4-[3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina; 2-(2,4-diclorofenil)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)hexan-2-ol, fosforotioato de O,O-dietil O-2-quinoxalilino; fosforotioato de O-(6-etoxi-2-etil-4-piromidinil) O,O-dimetilo, 2-dietilamino-5,6-dimetilpirimidin-4-ildimetilcarbamat; 4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetil-5-pirazolil p-toluensulfonato; 4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-metiltio-1,2,4-trizin-5(4H)-ona; 2-cloro-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)aminocarbonil]bencenosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N-[4,6-dimetoxipirimidin-2-il]aminocarbonil]bencenosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N-[4,6-dimetilpirimidin-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-metoxipirimidin-2-il)aminocarbonil]bencenosulfonamida; 2-(2-cloroetoxi)-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)aminocarbonil]bencenosulfonamida; 2-metoxicarbonil-N-[4,6-dimetoxipirimidin-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; ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolinacarboxílico; ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-quinolinacarboxílico; metil 6-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il)-m-toluoato; metil 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il)-p-toluoato; ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il) 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-trimetilisobenzofurano-4-il)-5-cloro-1,3-dimetilpirazol-4-carboxamida; N-[2,6-dibromo-4-(trifluorometoxi)fenil]-2-metil-4-(trifluorometil)-5-tiazolcarboxamida; 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)etil]-3 metilciclopropanocarboxamida; metil(E)-2-2-6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi-fenil-3-metoxiacrilato; 5-metil-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzotiazol; 3-aliloxi-1,2-bencisotiazol-1,1-dióxido; diisopropil 1,3-ditiolan-2-ilidenomalonato y O,O-dipropil O-4-metiltiofosfato.

El fertilizante en la presente invención es un componente que contiene varios elementos como nitrógeno, fósforo, potasio, sílice, magnesio, calcio, manganeso, boro, hierro y similares para que se apliquen en el suelo para liberar nutrientes en un cultivo de plantas, y sus ejemplos incluyen componentes fertilizantes de nitrógeno como es la urea, nitrato de amonio, nitrato amónico de magnesio, cloruro amónico, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrógeno cal, urea condensada con formaldehído (UF), urea condensada con acetaldehído (CDU), urea condesada con isobutilaldehído (IBDU) y urea guanilo (GU), componentes de ácido fosfórico del fertilizante como superfosfato cálcico, superfosfato triple de cal, fósforo fundido, fósforo del humus, fósforo calcinado, fósforo aglomerado, superfosfato de magnesio, polifosfato de amonio, metafosfato de potasio, metafosfato de calcio, fosfato sulfato de amonio, fosfato nitrato amónico de potasio, fosfato clorhidrato de amonio y similares, los componentes de potasio del fertilizante son cloruro potásico, sulfato potásico, sulfato de sodio y potasio, sulfato de magnesio y potasio, bicarbonato potásico, fosfato potásico y similares, los componentes de ácido silícico del fertilizante como silicato de calcio y similares, los componentes fertilizantes de magnesio como sulfato de magnesio, cloruro de magnesio y similares, los componentes de calcio del fertilizante como óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio y similares, los componentes de manganeso del fertilizante como sulfato de manganeso, sulfato de manganeso y magnesio, residuos de manganeso y similares, los componentes de boro del fertilizante como ácido bórico, borato y similares, los componentes del fertilizante que contienen hierro como residuos de hierro y similares.

El gránulo que contiene una sustancia bioactiva en la presente invención puede ser una sustancia bioactiva por sí misma, o un material que soporta la sustancia bioactiva sobre un vehículo. El gránulo que contienen una sustancia bioactiva puede contener varios tipos de sustancias bioactivas. El gránulo revestido de la presente invención puede contener varios gránulos que contienen una sustancia bioactiva como núcleo interno simultáneamente.

Los ejemplos de vehículos que soportan la sustancia bioactiva incluyen minerales de caolín como caolinita o similares, vehículos minerales como montmorillonita, esmectita, talco, agalmatolita, silicato cálcico hidratado, carbonato cálcico, zeolita, tierra alba y similares; vehículos vegetales como celulosa, cáscara de cereales, almidón, polvo de soja y similares; vehículos solubles en agua como lactosa, sacarosa, dextrina, cloruro sódico, tripolifosfato sódico, y similares y estos vehículos se pueden utilizar combinados adecuadamente.

En la presente invención, mencionados como gránulo que contiene una sustancia bioactiva se encuentran gránulos

de pesticidas que contienen compuestos pesticidas activos como insecticidas, fungicidas, agentes reguladores del crecimiento de las plantas y similares, fertilizantes granulares, fertilizantes granulares que contienen pesticida que contienen fertilizantes y principios activos pesticidas y similares.

5 El gránulo revestido de la invención presente se ejemplifica en las formas de realización siguientes.

10 Un gránulo revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida por reacción de 5 a 45 partes en peso de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que contiene de 10 a 90 partes en peso de un poliesterpoliol que presenta 15% en peso o más de una estructura oxicarbonilo (-O-C(=O)-) como parte de la molécula y de 1 a 30 partes en peso de un alcohol C₄-C₃₀ opcionalmente sustituido por uno o más grupos arilo.

15 Un gránulo revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida por reacción de 5 a 45 partes en peso de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que contiene de 25 a 80 partes en peso de un poliesterpoliol y de 1 a 30 partes en peso de un alcohol.

20 Un gránulo revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida por reacción de 5 a 45 partes en peso de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que contiene de 10 a 90 partes en peso de un policaprolactonapoliol y de 1 a 30 partes en peso de un alcohol.

Un gránulo revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida por reacción de 5 a 45 partes en peso de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que contiene de 30 a 80 partes en peso de un policaprolactonapoliol y de 1 a 30 partes en peso de un alcohol.

25 Un fertilizante revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida por reacción de 5 a 45 partes en peso de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que contiene de 10 a 90 partes en peso de un policaprolactonapoliol y de 1 a 30 partes en peso de un alcohol.

30 Un fertilizante revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina de uretano obtenida por reacción de 5 a 45 partes en peso de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que contiene de 30 a 80 partes en peso de un policaprolactonapoliol y de 1 a 30 partes en peso de un alcohol.

35 El gránulo revestido de la presente invención se puede producir mediante la formación de un revestimiento de resina de uretano como se ha mencionado anteriormente alrededor de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, y el procedimiento de revestimiento no está particularmente limitado. Se mencionan, por ejemplo, (1) un procedimiento en el que una solución o una emulsión de una resina de uretano preparada separadamente se pulveriza alrededor de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, después, se elimina un solvente para alcanzar el revestimiento, (2) un procedimiento en el que un poliisocianato aromático y una mezcla de alcohol se añaden simultáneamente o en secuencia a un gránulo que contiene una sustancia bioactiva, y en la superficie del gránulo que contiene una sustancia bioactiva, se prepara una resina de uretano para alcanzar el revestimiento, y otros procedimientos.

45 La temperatura de la reacción del poliisocianato y la mezcla de alcohol es normalmente de 20 a 200°C, preferentemente de 50 a 150°C.

50 La capacidad de supresión de la elución deseada se puede obtener incluso si la cantidad utilizada de una resina para el revestimiento es menor para proporcionar una película de revestimiento en el gránulo revestido de la presente invención es uniforme. Resulta así preferido que la resina de uretano se prepare mediante la reacción del poliisocianato aromático y la mezcla aromática bajo la condición sin solvente en la superficie de un material granular que contiene una sustancia bioactiva.

55 Los ejemplos de gránulo revestido de la presente invención utilizados para sus aplicaciones en los campos agrícolas incluyen fertilizantes granulares revestidos, gránulos revestidos de pesticida, microcápsulas sólidas de pesticida, microesferas sólidas de pesticida y similares.

60 Para la obtención del gránulo revestido de la presente invención, el revestimiento se puede realizar sin utilizar un solvente para modelar la resina, si una resina de uretano sin endurecer presenta una fluidez durante un periodo adecuado a unas temperaturas para la producción de la resina de uretano.

65 En el gránulo revestido de la presente invención, resulta preferido que la resina de uretano presente un compuesto líquido hidrofóbico que presenta un punto de ebullición de 100°C o superior desde el punto de vista de la capacidad de eliminar la elución de la sustancia bioactiva. El compuesto líquido hidrofénico se sumerge normalmente en la resina de uretano o se apoya en su superficie. El compuesto líquido hidrofóbico es líquido a una temperatura de 20°C, y sus ejemplos incluyen unos hidrocarburos alifáticos como parafina líquida, hidrocarburos aromáticos como fenilxililetano, distitilxileno, alquilbenceno (Solvesso 150; marca comercial de Exxon-Mobile Chemical), los

compuestos éster de ácidos grasos como los aceites vegetales (por ejemplo, aceite de soja, aceite de semilla de algodón).

En el gránulo revestido de la presente invención, resulta preferido que los compuestos líquidos hidrofóbicos mencionados anteriormente estén presentes en una cantidad de 0,01 al 5% en pt en el material del núcleo del gránulo de la presente invención, y en general, resulta preferido que el compuesto líquido hidrofóbico se añada en una cantidad hasta una extensión de una ligera presencia de los compuestos líquidos hidrofóbicos en la superficie del núcleo del gránulo.

El procedimiento para la producción del gránulo revestido de la presente invención se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a un procedimiento de un fertilizante granular revestido a título de ejemplo.

Las partículas de un fertilizante granular se realiza en unas condiciones de fluidificación o bien en condiciones de alisamiento en un aparato como el aparato de flujo a chorro, molino rodante, un tambor rodante y similares. El tamaño de partícula no está restringido, y normalmente es de 0,1 a 15 mm, y su forma es preferentemente esférica, y también puede presentar otra configuración como un cilindro y similares. Las partículas bajo condiciones de fluidificación o alisamiento se calientan, si es necesario. Después, una resina de uretano sin endurecer que contiene un poliisocianato aromático, una mezcla de alcohol y se puede añadir un catalizador si es necesario, se añaden a las partículas bajo condiciones de fluidificación o alisamiento. El procedimiento de adición puede ser o bien un procedimiento de mezcla de los componentes antes de la adición rápida, o un procedimiento de adición de los componentes de manera separada. Después, al mismo tiempo que se mantienen las condiciones de fluidificación o alisamiento de las partículas, la reacción de un grupo isocianato en el poliisocianato aromático y un grupo hidroxilo en la mezcla de alcohol progresa, por ello, la superficie de la partícula se reviste con una resina de uretano. Resulta preferido controlar la cantidad de la resina de uretano que se va a añadir de modo que el grosor de la película de revestimiento formada en esta primera operación es normalmente de 1 a 20 μm . Además, cuando se necesita un grosor mayor de la película de revestimiento, el grosor de la película de revestimiento de la resina de uretano se puede incrementar repitiendo la operación descrita anteriormente.

En el gránulo revestido de la presente invención, el grosor de una película de revestimiento de una resina de uretano es normalmente de 1 a 1000 μm , preferentemente de 8 a 400 μm , y su cantidad es normalmente de 1 a 20 % en peso (basado en el material granular revestido de la presente invención), preferentemente de 3 a 16%.

El tamaño de partícula del gránulo revestido de la presente invención está habitualmente comprendido en el intervalo de 0,1 hasta 15 mm.

Cuando la resina de uretano presente un compuesto líquido hidrofóbico, el fertilizante granular revestido de la presente invención se puede producir mediante un procedimiento en el que el compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular simultáneamente con una resina de uretano sin endurecer, un procedimiento en el cual el compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular antes de revestirlo con una resina de uretano, un procedimiento en el que el compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular después de revestirlo con una resina de uretano, al fertilizante granular revestido con una resina de uretano, y similares en el procedimiento mencionado anteriormente para producir un fertilizante granular revestido, y preferentemente, producido por un procedimiento en el cual el compuesto líquido hidrofóbico se añade al fertilizante granular antes de revestirlo con una resina de uretano.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará con mayor detalle mediante los ejemplos de producción y los ejemplos de prueba mencionados a continuación, proporcionados a título no limitativo de la presente invención.

Ejemplo de referencia (producción de una película de una resina de uretano)

Se produce una película de resina de uretano bajo las condiciones siguientes.

Los poliesterpolioles y el alcohol descritos en las tablas 1 y 2 y 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol (catalizador) se mezclan uniformemente a una temperatura de aproximadamente 50°C, se añadió un poliisocianato aromático, se mezcló rápidamente y se vertió en una lámina utilizando un equipo aplicador a un grosor de aproximadamente 125 μm (mediante ensayo de degradación). La resina vertida se mantuvo a una temperatura de 70°C durante 3 horas para producir un endurecimiento, obteniendo unas películas de resina de uretano (A) a (F) y (a).

Tabla 1

	Nombre del compuesto	A	B	C	D
Poliisocianato	MDI polimérico (NCO equivalente: 136)	25,0	25,0	25,0	25,0
Poliesterpoliol	Policaprolactonadiol A (OH equivalente: 265)				1,3
	Policaprolactonadiol B (OH equivalente: 492)	63,3	64,6	65,9	65,0

Tabla 1 (continuación)

	Nombre del compuesto	A	B	C	D
	Policaprolactonadiol C (OH equivalente: 1002)	8,2	5,6	3,0	
Alcohol	1-Butanol (Pm: 74)	3,5			
	1-Hexanol (PH: 102)		4,8		
	1-Octanol (PM: 130)			6,1	
	1-Dodecanol (PM: 183)				8,7
Catalizador	2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol	0,05	0,05	0,05	0,05
Cantidad total (%en peso)		100,05	100,05	100,05	100,05

5

Tabla 2

	Nombre del compuesto	E	F	a
Poliisocianato	MDI polimérico (NCO equivalente: 136)	25,0	25,0	25,0
Poliesterpoliol	Policaprolactonadiol A (OH equivalente: 265)	7,6		18,1
	Policaprolactonadiol B (OH equivalente: 492)	53,3	64,9	56,9
	Policaprolactonadiol C (OH equivalente: 1002)		5,0	
Alcohol	2-octil-1-dodecanol (PM: 301)	14,1		
	Alcohol bencílico (PM: 108)		5,1	
Catalizador	2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol	0,05	0,05	0,05
Cantidad total (% en peso)		100,05	100,05	100,05

En las tablas 1 y 2 descritas anteriormente, se utilizan

- 10 MDI polimérico (Sumidur 44V-10, manufacturado por Sumika Beyer Urethane K.K.),
 Policaprolactonadiol A (Placel 205, manufacturado por Daicel Chemical Industries, Ltd.)
 Policaprolactonadiol B (Placel 210, manufacturado por Daicel Chemical Industries, Ltd.)
 Policaprolactonadiol C (Placel 220, manufacturado por Daicel Chemical Industries, Ltd.)
 1-butanol (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 15 1-hexanol (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 1-octanol (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 1-dodecanol (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 2-octil-1-dodecanol (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 Alcohol bencílico (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y
 20 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol (TAP, manufacturado por Kayaku Akzo Corporation).

Ejemplo de prueba 1 (degradación de la película de resina de uretano en el suelo)

- 25 Las películas (A) hasta (F) y (a) se cortan a una medida de 20 mm x 20 mm y se entierran en el suelo obtenido del campo en la provincia de Hyogo (margas arcillosas que presentan un contenido de humedad del 25,9%) y se conservan a una temperatura de 28°C. Durante la conservación, la humedad se cambió adecuadamente en el suelo y se mantuvo constante. Tres meses después, las películas se recuperaron, se lavaron con agua y se secaron, después, se midió la tasa de reducción en peso de la película. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

30 Ejemplo de prueba 2 (ensayo de permeabilidad de la película de la película de una resina de uretano)

- Utilizando un aparato para un experimento de permeabilidad de una película (manufacturada por VIDREX, para película en placa plana, se midió la permeabilidad de la película de urea en las películas (A), (B), (C) y (D). Se cargaron 53 ml de una solución acuosa de urea al 72% en una célula del aparato para el experimento de la permeabilidad, se cargaron 53 ml de agua desionizada por intercambio de iones en otra célula (parte aceptadora), y la película se colocó entre estas dos células y se mantuvo a una temperatura de 50°C. Durante el ensayo, la solución en cada una de las células se agitó. Después de unos días, se tomaron muestras de la solución acuosa del lado aceptor, y se midió la cantidad de urea que se permeabilizó a través de la película. Basado en los grados de la permeabilidad de las películas mediante la fórmula de cálculo siguiente, los grados relativos de la permeabilidad de las películas de la resina de uretano se muestran en la Tabla 3, la hipótesis del grado de permeabilidad de la película (a) es 1.

$$[\text{grado de permeabilidad de la película (mol/(h x m}^2\text{))}] = [\text{cantidad molar de permeabilidad de urea por unidad de área (mol)/(h x m}^2\text{))}] \times [\text{grosor de la película (m)}]$$

45

Tabla 3

Película	Reducción en el suelo (%)	Grado relativo de permeabilidad
A	7,4	0,68
B	7,0	0,67
C	5,8	0,20
D	10,7	0,59
E	5,3	-
F	6,0	-

Ejemplo de producción 1

Bajo las condiciones descritas posteriormente, los fertilizantes granulares revestidos se produjeron por revestimiento de urea granular (urea granular grande, tamaño de partícula: aproximadamente 3 mm, número de gránulos por gramo: 60) con unas resinas de uretano de una composición de material crudo (C) descrito en la Tabla 1.

En una bañó rotatorio, 1.000 partes en peso de urea granular se realizaron por alisamiento, y la urea granular se calentó hasta una temperatura de aproximadamente 70°C por aire caliente. Después, se añadieron 15 partes de parafina líquida y su alisamiento continuó durante 10 minutos. Además, se añadieron 5 partes en peso de una resina de uretano sin endurecer que presenta la composición descrita en la Tabla 1. La resina de uretano sin endurecer se preparó justo antes de su utilización mezclando el poliesterpoliol, el alcanol y 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol (catalizador) uniformemente a una temperatura de aproximadamente 70°C, añadiendo el poliisocianato aromático a la mezcla y mezclándolo rápidamente. Después de la adición de la resina de uretano sin endurecer, la mezcla se mantuvo bajo las condiciones de alisamiento calentándola durante 3 minutos o más. Además, se repitió la adición de una resina de uretano sin endurecer y el mantenimiento del procedimiento de alisamiento hasta que la cantidad total de la resina de uretano sin endurecer añadida alcanzó las 100 partes en peso. Después, la mezcla se enfrió hasta aproximadamente la temperatura ambiente, para obtener una urea granular revestida (C).

Ejemplo de producción 2

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 sílica hidratado (TOKUSEAL GU-N, manufacturado por Tokuyama Soda Co., Ltd) y 8 partes en peso de bentonita (BENTONITE FUJI, manufacturada por Hojun Kogyo K.K.) se mezclaron suficientemente, después, se pulverizaron mediante un molinillo de aire pulverizado. Se mezclaron 17,6 partes en peso del material aplastado obtenido anteriormente, 4,5 partes en peso de una mezcla 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 arcilla (SHOKOSAN Clay S, manufacturada por Shokosan Kogyosho K.K.), 3 partes en peso de una mezcla de 2,5 partes en peso de un alcohol polivinílico (GOHSENOL GL-05 (manufacturado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) y 0,5 partes en peso de PVA 217S (manufacturado por Kuraray Co., Ltd), 12 partes en peso de bentonita (BENTONITE FUJI, manufacturado por Hojun Kogyo K.K.), 2 partes en peso de polioxi-etileno estéril éster (SOLPOL T-20, manufacturado por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) y 51,9 partes en peso de carbonato cálcico en polvo (TANCAL NN200, manufacturado por Nitto Funka Kogyo K.K.) se mezclaron suficientemente en una batidora, para obtener una mezcla en polvo. Se añadieron a la mezcla de polvo 15 partes en peso de agua que contiene 12,0 partes en peso de azúcar granulado y 1,5 partes en peso de urea disueltos en ella, y la mezcla se amasó suficientemente. El material amasado resultante se granuló mediante una máquina de granulación por extrusión compacta provista de una malla de 0,9 mm Φ , y se reguló el tamaño de partícula, después los gránulos se secaron a una temperatura de 60°C durante 15 minutos para obtener un núcleo interno en forma de cilindro (tamaño de gránulo: 1.400 a 850 μ m, diámetro medio de una sección transversal: 0,9 mm Φ)

En un bañó rotatorio, 100 partes en peso del núcleo interno mencionado anteriormente se prepararon según el procedimiento de alisamiento, y el núcleo interno se calentó hasta una temperatura de aproximadamente 70°C mediante aire caliente. Después, se añadieron 0,25 partes en peso de una resina de uretano sin endurecer (D) descrita en la Tabla 1. La resina de uretano sin endurecer (D) se preparó mezclando uniformemente el poliesterpoliol, el alcanol y 4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (catalizador) descrito en la Tabla 1 a una temperatura de 50°C, se añadió el poliisocianato aromático y se mezcló rápidamente justo antes de su utilización. Después de la adición de la resina de uretano sin endurecer, se llevó a cabo el procedimiento de alisamiento mediante calentamiento durante 3 minutos o más. Además, se volvió a añadir la resina de uretano sin endurecer y se mantuvo el procedimiento de alisamiento bajo calentamiento durante 3 minutos hasta que la cantidad total de la resina de uretano sin endurecer añadida alcanzó 4,00 partes en peso. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, para obtener un gránulo de pesticida revestido.

Ejemplo de prueba 3

Se colocaron en un tubo de cristal de 100 ml, 200 mg del gránulo de pesticida revestido obtenido en el ejemplo de producción 2, se añadieron 100 ml de agua desionizada por intercambio iónico y la mezcla se mantuvo a una

temperatura de 25°C. Después de una semana, se tomó como muestra una pequeña cantidad de la mezcla, y se midió el contenido en N-(1,1,3-trimetil-2-oxa-4-indanil)-5-cloro-1,3-dimetilpirazol-4-carboxamida eluido del gránulo de pesticida revestido. La proporción de elución fue del 73%.

- 5 En el gránulo revestido que contiene una sustancia bioactiva, la resina que forma la cubierta muestra degradabilidad en el suelo, y existe un control de la elución adecuado de la sustancia bioactiva.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Gránulo revestido obtenido por revestimiento de un gránulo que contiene una sustancia bioactiva con una resina uretano obtenida mediante la reacción de un poliisocianato aromático con una mezcla de alcohol que comprende poliesterpoliol que presenta 15% en peso o más de una parte de estructura oxicarbonilo ($-O-C(=O)-$) en la molécula y un alcohol C_4-C_{30} sustituido opcionalmente por uno o más grupos arilo, en el que la proporción molar del poliesterpoliol y el alcohol es de 1:1 a 100:1.
- 10 2. Gránulo revestido según la reivindicación 1, en el que la cantidad de poliesterpoliol es de 20 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.
3. Gránulo revestido según la reivindicación 1 ó 2, en el que el poliesterpoliol es el policaprolactonapoliol.
- 15 4. Gránulo revestido según la reivindicación 3, en el que la cantidad de la policaprolactonapoliol es de 30 a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.
- 20 5. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad del alcohol C_4-C_{30} sustituido opcionalmente por uno o más grupos arilo es de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.
- 25 6. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el alcohol C_4-C_{30} sustituido opcionalmente por uno o más grupos arilo es n-alcohol-1-ol C_4-C_{18} .
7. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el alcohol C_4-C_{30} sustituido opcionalmente por uno o más grupos arilo es 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 2-octil-1-dodecanol, alcohol bencílico o su mezcla.
- 30 8. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad del poliisocianato aromático es 5 a 45 partes en peso basado en 100 partes en peso de la cantidad total del poliisocianato aromático y la mezcla de alcohol.
9. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el poliisocianato aromático es 4,4'-difenilmetanodiisocianato o poliisocianato de polimetilenoipolifenilo.
- 35 10. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sustancia bioactiva es un fertilizante.
11. Gránulo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sustancia bioactiva es un pesticida.