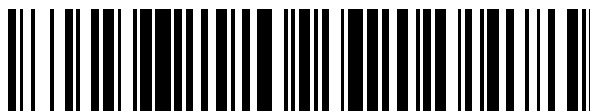


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 542**

51 Int. Cl.:

A01N 25/26 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)

C05D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2006 E 06815700 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1928231**

54 Título: **Composiciones agroquímicas granuladas de liberación controlada y procedimiento para la preparación de las mismas**

30 Prioridad:

29.09.2005 US 238376

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.05.2014

73 Titular/es:

**EVERRIS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Nijverheidsweg 1-5
6422 PD Heerlen , NL**

72 Inventor/es:

**VAN BOXTEL-VERHOEVEN, LONNEKE, JACOBA;
TERLINGEN, JOHANNES, GIJSBERTUS,
ANTONIUS y
LUNDE-VANNUYS, PETRA, LEONARDA,
HENDRICA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 462 542 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

Composiciones agroquímicas granuladas de liberación controlada y procedimiento para la preparación de las mismas

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones agroquímicas granuladas y a procedimientos para fabricar tales composiciones. Más particularmente, se refiere a composiciones agroquímicas de liberación controlada que tienen una primera capa de revestimiento que comprende una composición de cera con un ingrediente biológicamente activo incorporado en dicho lugar aplicado sobre la superficie de un material del núcleo y que tienen una segunda capa de revestimiento que comprende una composición polimérica aplicada sobre la superficie de la primera capa de revestimiento y a procedimientos para preparar tales composiciones.

Descripción de la técnica relacionada

Compuestos agroquímicos como los contemplados en la presente memoria incluyen productos de protección de las plantas/ingredientes biológicamente activos tales como insecticidas, herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, feromonas, bioestimulantes, acaricidas, miticidas, nematocidas, fungicidas y similares. Tales compuestos agroquímicos son muy conocidos y son de uso corriente para el control de plagas y enfermedades y para fomentar el crecimiento de las plantas en agricultura. En la práctica, es importante preparar suficiente cantidad de tal compuesto agroquímico o ingredientes activo disponible para el sistema biológico para el control de plagas o de enfermedades o para fomentar el crecimiento. Demasiado ingrediente activo, sin embargo, es ineficiente y no deseado debido a cuestiones medioambientales y económicas. Además, mayores cantidades de ingrediente activo conducen a un aumento de los riesgos de lixiviación a aguas subterráneas o aguas superficiales. Mayores cantidades pueden también conducir a fitotoxicidad para el cultivo. Niveles insuficientes de ingredientes activos da como resultado una falta de control de la plaga y un aumento del riesgo de resistencia.

Por ello, generalmente, se sabe que es importante distribuir la correcta cantidad de ingrediente activo al cultivo para el control de la plaga o enfermedad y para fomentar el crecimiento a lo largo de un período de tiempo determinado. Sin embargo, múltiples aplicaciones de ingredientes activos llegan a ser de mano de obra y coste intensivos. Con aplicaciones convencionales de formulaciones líquidas o en polvo, relativamente altas cantidades de ingredientes activos se aplican varias veces para asegurar el control de plagas a lo largo de un más largo período de tiempo, típicamente 3-6 veces para un control de temporada, y los usuarios están expuestos a los ingredientes activos durante cada aplicación, que no es deseable.

Cuando los ingredientes activos se aplican en forma granulada en lugar de por pulverización o espolvoreado, el riesgo de exposición al ingrediente activo es más limitado. Después de la aplicación de un pesticida granulada el ingrediente activo es liberado a la tierra bajo la influencia del agua. La velocidad de liberación varía dependiendo de la formulación del gránulo. Los gránulos pueden dividirse en dos categorías. La primera categoría libera el ingrediente activo rápidamente y tiene que ser aplicado varias veces durante la temporada. La segunda categoría libera el ingrediente activo a lo largo de un período de tiempo y proporciona control de plagas durante un período extendido de hasta una temporada completa. Para controlar plagas a lo largo de un período de tiempo más largo la concentración de ingrediente activo debe ser superior al mínimo nivel eficaz durante todo el período. Para mantener esta concentración eficaz, debe compensarse la pérdida de ingrediente activo por lixiviación, degradación y absorción por la planta. La velocidad de degradación y lixiviación depende del ingrediente activo y de la cantidad que se pierde, está directamente relacionada con la concentración del ingrediente activo en la tierra. Por ello, altas concentraciones dan como resultado relativamente más degradación y lixiviación.

En general, conocidos ingredientes activos granulados de liberación controlada experimentan serias limitaciones. Generalmente no distribuyen el ingrediente activo al sistema biológico durante períodos mayores que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad y/o no liberan completamente el ingrediente activo. Las limitaciones prácticas de los sistemas que liberan el ingrediente activo en menos que aproximadamente 30 días son las que deben volverse a aplicar periódicamente durante la temporada de crecimiento dando como resultado un coste adicional. Las limitaciones de los sistemas que no liberan completamente el ingrediente activo en el período de tiempo deseado están relacionadas con la eficiencia. Debe usarse más ingrediente activo para compensar la parte que no se libera eficazmente. Esto da lugar a un coste adicional para el usuario. Además, el ingrediente activo residual no liberado plantea una amenaza medioambiental y puede conducir a una resistencia biológica de la plaga. El ingrediente activo que no es liberado no puede usarse para controlar una plaga o enfermedad y fabricará residuos indeseables de ingrediente activo. A largo plazo, esto puede conducir a una acumulación de productos químicos en la tierra y esto es incluso menos deseable. Sin residuos después del período de liberación, la tierra puede ser reciclada sin ningún riesgo para los cultivos subsiguientes. El uso de menores cantidades de ingredientes activos y gran eficiencia son especialmente deseados desde un punto de vista medioambiental y económico.

Se han adoptado numerosos enfoques hasta ahora en la producción de composiciones agroquímicas granuladas de

liberación controlada. Por ejemplo, la patente EP 079668 describe un producto pesticida encapsulado en donde un núcleo granulado es revestido con un pesticida y, después, sobre la capa de pesticida se aplican una pluralidad de capas de una membrana a modo de revestimiento para permitir la liberación controlada de tal pesticida a lo largo de un período de tiempo en contacto con el agua. Sin embargo, los productos descritos en la patente EP 079668 son estructuralmente distintos de los productos de la presente invención y, como consecuencia, de forma desventajosa fracasan en la exhibición de una velocidad controlada de la liberación del pesticida a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial del producto a la humedad en una forma tal que esencialmente todo el pesticida revestido sobre el núcleo es liberado de la composición granulada antes de que la parte soluble en agua del material del núcleo sea liberado del producto como se logra con las composiciones de la presente invención.

La patente de EE.UU. nº 6.682.751 describe un pesticida granulado que comprende un material nuclear revestido con una membrana polimérica interna formada *in situ* sobre el material del núcleo con un pesticida aplicado a la membrana polimérica interna y una membrana polimérica externa de liberación controlada formada *in situ* sobre el pesticida para permitir la liberación controlada. El pesticida puede ser incorporado en varias capas de tipo "sandwich". De nuevo, los productos de la patente de EE.UU. nº 6.682.751, son estructuralmente diferentes de los productos de la presente invención y fracasan en la exhibición de una velocidad de liberación controlada del pesticida a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial del producto a la humedad en una forma tal que esencialmente todo el pesticida revestido sobre el núcleo es liberado de la composición granulada antes de que la parte soluble en agua del material del núcleo sea liberada del producto.

La patente de EE.UU. nº 6.080.221 describe el revestimiento de superficies porosas de partículas de fertilizantes con sólidos de pesticida-resina tenaces para formar partículas de combinaciones de fertilizante-pesticida resistentes al agotamiento. En esta descripción, el pesticida es dispersado en una matriz resinosa, que se une posteriormente sobre y dentro de la superficie del fertilizante. La patente de EE.UU. con nº de patente 4.971.796 describe otro producto granulado de liberación lenta en el que el pesticida está matrizado en el revestimiento. El gránulo comprende una capa de material proteínico o más capas de material proteínico con capas de separación intermedias. El ingrediente activo está en la capa proteínica y es liberado cuando esta capa se degrada. La velocidad de liberación se cambia variando el reticulado o el espesor de la capa. Los productos de la patente de EE.UU. nº 6.080.221 y de la patente de EE.UU. nº 4.971.796 fracasan en la exhibición de una velocidad de liberación controlada del pesticida a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial del producto a la humedad en una forma tal que esencialmente todo el pesticida revestido sobre el núcleo es liberado de la composición granulada antes de que el material del núcleo sea liberado del producto.

La patente de EE.UU. nº 6.187.074 y la patente de EE.UU. nº 6.309.439 describen un fertilizante revestido con un copolímero de etileno portador de carboxilo, estando compuesto el copolímero de etileno portador de carboxilo de 75%-90 % de etileno en peso y de 10%-25% en peso de un ácido carboxílico C₃-C₈ alfa-olefinicamente insaturado. Las partículas de fertilizantes revestidas no contienen específicamente ningún producto químico para la protección del cultivo. Por ello, los productos descritos en estas patentes fracasan en la exhibición de una velocidad de liberación controlada del pesticida a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial del producto a la humedad en una forma tal que esencialmente todo el pesticida revestido sobre el núcleo es liberado de la composición granulada antes de que el material del núcleo sea liberado del producto.

La patente de EE.UU. nº 6.693.063 describe productos que son estructuralmente distintos de las microcápsulas de cera y de la dispersión de cera de pesticidas que enseñan las presentes composiciones en ausencia de un material del núcleo soluble en agua. Otros pesticidas encapsulados que no incluyen materiales del núcleo solubles en agua se describen en la publicación de patente examinada japonesa JP-B 5002/1989, JP-A 9304/1994 y JP-A 72805/1994.

La solicitud de patente EP 0305918 describe composiciones que comprenden un núcleo de material bioactivo farmacéuticamente, de forma insecticida, de forma herbicida o fertilizante, un primer revestimiento que envuelve el núcleo de material bioactivo y un segundo revestimiento que envuelve el primer revestimiento.

La patente de EE.UU. nº 5.652.196 describe productos que tienen un núcleo de agente soluble en agua y un primer y segundo revestimiento.

Otros pesticidas que presentan sistemas matriciales de liberación se describen en la patente de EE.UU. nº 4.435.383 en donde los productos pesticidas sólidos de liberación controlada se forman comprendiendo un ingrediente activo incorporado en una combinación homogénea con un polímero fundiendo el polímero y mezclándolo con el ingrediente activo. Durante este procedimiento se añaden agentes reticulantes adicionales. Otro pesticida de base matricial se describe en la patente de EE.UU. nº 5.516.520 en donde un ingrediente activo como pesticida está encapsulado en una matriz de almidón-bórax-urea. La lenta liberación desde esta matriz está limitada por los pesticidas solubles en aceite. La velocidad de liberación se cambia variando la cantidad de urea.

La patente EP 0755370 describe otros productos matriciales de liberación que son mezclas de un nitrometileno o sustancias relacionadas con fertilizantes y pegamento. La patente EP 1063215 describe briquetas que liberan ingrediente activos de forma lenta. La lenta liberación se consigue por absorción o adsorción del ingrediente activo

sobre sólidos de gran superficie específica.

5 Todos los sistemas matriciales muestran mecanismos de liberación en donde la liberación de ingredientes activos desde los sistemas matriciales es por desorción desde un estado absorbido o por difusión y no por un mecanismo de liberación osmótica (bomba) como se emplea en la presente memoria. La velocidad de liberación de tales sistemas matriciales depende de la concentración del ingrediente activo en el sistema. Por ello, la velocidad de liberación de tales gránulos disminuye a lo largo del tiempo dando como resultado una rápida liberación inicial de ingredientes activos que proporciona grandes cantidades de ingrediente activo en la tierra al principio, y una lenta liberación al final.

10 Otros tipos de productos agroquímicos que pueden liberar un ingrediente activo a lo largo de un período de tiempo son sistemas biodegradables tales como los descritos en la patente de EE.UU. n° 4.062.855 en donde los ingredientes activos están incorporados en un polímero que los libera por biodegradación. La patente de EE.UU. n° 4.267.280 describe un producto que tiene un sistema polimérico biodegradable que contiene el pesticida. El pesticida es liberado dependiendo de las condiciones medioambientales por hidrólisis o despolimerización.

15 Una desventaja de estos productos biodegradables es que la liberación del ingrediente activo depende de la velocidad de degradación del polímero y esta degradación depende de la actividad de los microorganismos del ambiente. La actividad de los microorganismos puede variar enormemente dependiendo del tipo de tierra y de las condiciones medioambientales locales, tipos de microbios, pH, temperatura, humedad y similares. Por ello, la velocidad de liberación de ingredientes activos varía y es difícil hacer coincidir de forma precisa la liberación con las concentraciones mínimas requeridas de ingrediente activo.

20 Otras composiciones pesticidas granuladas revestidas se describen en la publicación de patente internacional WO 02/05641 en donde se describe una composición pesticida que puede liberar de forma lenta un ingrediente activo. Esa publicación describe la preparación de varios materiales granulados con diferente número de capas de revestimiento o propiedades de las capas de revestimiento. Cada uno de los materiales granulados tiene su propio perfil de liberación. Mezclando los diferentes gránulos pueden obtener el modelo de liberación deseado del producto. La variación de liberación se basa simplemente en las propiedades del revestimiento y no en la solubilidad de los componentes en la formulación.

25 La patente EP 0966882 describe un producto granulado de liberación controlada en donde sólo los gránulos individuales muestran un retardo de la liberación después de que el pesticida sea liberado. Por ello, después de un período de tiempo, un gránulo cualquiera se fractura y distribuye una parte de ingrediente activo al entorno. La liberación a lo largo de un período de tiempo se establece combinando múltiples gránulos "de liberación retardada", en la que todos tienen diferente tiempo de retardo. Los propios gránulos no muestran propiedades de liberación controlada, sólo una liberación retardada.

30 La patente EP 1148107 describe un procedimiento de revestimiento de los gránulos con un bajo contenido de sustancias volátiles. Este procedimiento de revestimiento asegura que la función de liberación de los gránulos no cambia en un tiempo de dos semanas.

35 Otro ejemplo de formulaciones de este tipo general se describe en la publicación de patente internacional WO 99/07654 que comprende fertilizantes encapsulados con una envoltura polimérica que contiene una hormona (p. ej., auxina o citocinina). La hormona se mezcla con un monómero que forma una envoltura polimérica. De nuevo, los productos descritos en esta referencia no muestran una velocidad de liberación controlada del pesticida a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial del producto a la humedad en una forma tal que esencialmente todo el pesticida revestido sobre el núcleo es liberado de la composición granulada antes de que el material del núcleo sea liberado del producto.

40 A la vista de los beneficios que pueden derivarse de las composiciones agroquímicas que proporcionan la liberación controlada de ingredientes activos, incluidas la eficiencia y la economía de uso de los ingredientes activos, el reducido impacto medioambiental logrado, la capacidad de emplear una sola aplicación de la composición para un más amplio control de plagas y enfermedades, la disminución de exposición del usuario a las composiciones, es evidente que serían muy deseables nuevos productos agroquímicos técnicamente más avanzados. En particular, un objetivo deseado es proporcionar composiciones agroquímicas que proporcionen una vida útil más amplia con una liberación mayor del 90 % de un ingrediente activo que se dé a lo largo de períodos mayores que aproximadamente 45 30 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad.

50 Por ello, composiciones agroquímicas de la técnica anterior se han quedado cortas para proporcionar la funcionalidad deseada y la presente invención está pensada para superar tal problema al proporcionar composiciones que, funcionalmente, muestran una velocidad de liberación controlada del ingrediente activo a lo largo de un período de tiempo mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial de las composiciones a la humedad en una forma tal que más del 90 % del peso inicial del ingrediente activo revestido sobre el núcleo es liberado de la composición granulada antes de que el contenido de material del núcleo soluble en agua se agote completamente.

Breve compendio de la invención

La presente invención se refiere a composiciones agroquímicas granuladas que muestran funcionalidad en donde se da una liberación mayor del 90% de los ingredientes activos a lo largo de un período de tiempo mayor que aproximadamente 30 días. Estas composiciones granuladas comprenden un material granulado del núcleo que es soluble en agua, revestido con una primera capa de revestimiento que comprende un material de cera que tiene un ingrediente biológicamente activo incorporado en dicho lugar y que tiene una segunda capa de revestimiento que comprende un material de revestimiento polimérico termoestable aplicado sobre la superficie de la primera capa de revestimiento.

La presente invención supone el desarrollo de un nuevo sistema para la liberación de ingrediente activos, tales como herbicidas, reguladores del crecimiento, feromonas, bactericidas, insecticidas, acaricidas y fungicidas y similares, a lo largo de un período concreto de tiempo con gran eficiencia.

En una realización preferida, la composición agroquímica granulada de la presente invención muestra una velocidad de liberación controlada del ingrediente biológicamente activo desde allí a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial de la composición granulada a la humedad por lo que más del 90 % del peso inicial del ingrediente biológicamente activo incorporado en el material de cera de la primera capa de revestimiento es liberado de la composición granulada mientras al menos una cantidad residual del material del núcleo queda en la composición granulada. En este sentido, se ha encontrado que la velocidad de liberación de las composiciones puede verse influida al cambiar las propiedades del revestimiento, la solubilidad del material del núcleo y al ajustar otros diversos constituyentes del producto.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

La Figura 1 ilustra la velocidad de liberación de una composición agroquímica granulada de la presente invención.

La Figura 2 ilustra la velocidad de liberación de otra realización de las composiciones agroquímicas granuladas de la presente invención.

La Figura 3 ilustra la velocidad de liberación de otra realización de las composiciones agroquímicas granuladas de la presente invención.

La Figura 4 ilustra la velocidad de liberación de otra realización de las composiciones agroquímicas granuladas de la presente invención.

La Figura 5 ilustra la velocidad de liberación de otra realización de las composiciones agroquímicas granuladas de la presente invención.

Detallada descripción de la invención

Los productos de la presente invención comprenden composiciones agroquímicas granuladas que incluyen un material granulado del núcleo que tiene una primera capa de revestimiento aplicado sobre la superficie del material del núcleo y una segunda capa de revestimiento aplicado a lo largo de la superficie de la primera capa de revestimiento. La primera capa de revestimiento comprende un material de cera que tiene una temperatura de fusión mayor que 50 °C y que tiene un producto de protección de las plantas incorporado en dicho lugar, y la segunda capa de revestimiento que comprende un material de revestimiento polimérico termoestable.

La composición granulada de esta invención muestra una velocidad de liberación controlada de un producto de protección de las plantas desde allí a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial de la composición granulada a la humedad, por lo que más del 90 % del producto de protección de las plantas incorporado en el material de cera de la primera capa es liberado desde la composición granulada mientras al menos una cantidad residual del material del núcleo soluble en agua queda en la composición granulada, y métodos para hacer tal composición agroquímico granulada.

Por ello, las presentes composiciones permiten menores velocidades de aplicación durante el mismo período de control porque el producto de protección de las plantas es liberado de una forma esencialmente completa a una velocidad de control a lo largo de un período mayor que 30 días desde la fecha de la exposición inicial al agua. Los productos de esta invención tienen una gran eficiencia. Esto significa que más del 90 % del peso inicial del ingrediente activo en la capa de revestimiento de cera es liberado al entorno antes de que el contenido soluble en agua del material del núcleo esté completamente agotado.

El procedimiento para preparar las composiciones granuladas de la presente invención que muestran más del 90 % de liberación del ingrediente activo a lo largo de un período mayor que 30 días, comprende preferiblemente revestir un material del núcleo con una primera capa de revestimiento que comprende un material de cera que tiene una temperatura de fusión mayor que 50 °C y que tiene un ingrediente biológicamente activo incorporado en dicho lugar, y aplicar una segunda capa de revestimiento que comprende un material de revestimiento polimérico termoestable aplicado sobre la superficie de la primera capa de revestimiento.

Lo más preferiblemente, el material del núcleo es al menos parcialmente soluble en agua asegurándose el transporte del agua hasta el gránulo a través de la primera y segunda capas de revestimiento por ósmosis. El transporte "osmótico" de los ingredientes se da como resultado del bombeo de agua en el interior y de una solución fuera del gránulo y continúa hasta que se ha liberado todo el material del núcleo. En consecuencia, una vez disuelto, el material del núcleo soluble en agua así como el ingrediente biológicamente activo en la primera capa de revestimiento son transportados fuera del gránulo.

Ejemplares de materiales del núcleo adecuados para uso en la presente memoria son fertilizantes tales como sulfato de amonio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, urea, nitrato de amonio, sulfato monopotásico, fosfato de amonio, super-fosfato, fosfatos de calcio, fosfato de potasio, cloruro de potasio, óxido de magnesio, sulfato de magnesio, dolomita y similares o cualquiera de los fertilizantes obtenidos de la elaboración de una mezcla de estos fertilizantes. También, si se desea, como material del núcleo en la presente memoria pueden emplearse materiales no activos tales como azúcar y otros materiales granulados.

En una realización preferida de esta invención, los materiales del núcleo comprenden al menos un nutriente secundario y/o un micronutriente. Los nutrientes secundarios adecuados incluyen calcio, magnesio, azufre y mezclas de los mismos. Los micronutrientes adecuados, en forma quelada o no quelada, incluyen hierro, cobre, cinc, manganeso, boro, cobalto, cloro, sodio, molibdeno y mezclas de los mismos.

Con relación a la composición de cera que se empleará para formar la primera capa de revestimiento, en una realización más preferida de esta invención, la cera debería ser soluble en agua para facilitar una incluso mejor disolución del ingrediente activo en la capa de revestimiento.

La composición agroquímica granulada de la presente invención muestra una velocidad de liberación controlada de un producto de protección de las plantas (ingrediente activo) desde allí a lo largo de un período mayor que aproximadamente 30 días desde la fecha de la exposición inicial de la composición granulada a la humedad por lo que más del 90% de producto de protección de las plantas incorporado en el material de cera de la primera capa es liberado de la composición granulada mientras al menos una cantidad residual del material del núcleo soluble en agua queda en la composición granulada.

De manera ejemplar, de ingredientes biológicamente activos adecuados para uso en la presente memoria son pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, feromonas, bioestimulantes, acaricidas, miticidas, nematocidas y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, uno o más herbicidas adecuados para uso en la presente memoria incluyen ácido diclorofenoxiacético, ácido dicloropicolínico, ácido dicloro-*o*-anísico, diquatón, fosfometilglicina, ácido isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-nicotínico, 2-((((4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino)carbonil)amino)sulfonil)benzoato de metilo, butil-4-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil-delta²-1,3,4-oxadiazolin-5-ona (Nota: delta² = delta elevado a 2), etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamina, 2-cloro-5,4-cloro-(5-difluorometoxi)-1-metil-1H-pirazol-3-il-4-fluorofenoxiacetato de etilo (nombre CAS), ácido dicloro-8-quinolincarboxílico, ácido tricloro-2-piridiniloxiacético, glifosato, glufosinato-amonio, derivados de ácido fenoxiacético, ácido fenoxipropiónico, ácido fenoxibutírico, ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico, ácido fenoxietilsulfúrico, ácido benzoico halogenado, ácido acético halogenado, ácido propiónico halogenado, fenilurea, o bupiridilo, y ciertas sales minerales de clorato sódico, 2,4-diclorofenoxiacetato de sodio o de potasio, 4-cloro-2-metilfenoxiacetato de sodio o de potasio, 2,4,5-triclorofenoxiacetato de sodio o de potasio, 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)-propionato de sodio o de potasio, 2-(2,4-diclorofenoxi)-propionato de sodio o de potasio, 4-(2,4-diclorofenoxi)-butirato de sodio o de potasio, 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)-butirato de sodio o de potasio, 4-(2,4,5-triclorofenoxi)-butirato de sodio o de potasio, 4-amino-3,5,6-tricloropicolinato de sodio o de potasio, 2-(2,4-diclorofenoxi)-etilsulfato de sodio, ácido 2,3,6-triclorobenzoico, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico, cloroacetato de sodio, ácido tricloroacético, 2,2-dicloropropionato de sodio, 2,2,3-tricloropropionato de sodio, N,N-dimetil-N'-fenil-urea y su sal tricloroacética, el tricloroacetato de N,N-dimetil-N'-(4-clorofenil)urea, sulfato de cobre, sulfato de hierro, dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo, dicloruro de 1,1'-bis(3,5-dimetil-4-morfolinil)-carbonilmetil-4,4'-bipiridilo, dibromuro de 9,10-dihidro-8a,10a-diazafenantreno, 3-amino-1,2,4-triazol, triazinas simétricas y similares.

Insecticidas adecuados incluyen uno o más de los siguientes: acetilfosforoamidato de dimetilo; N-((6-cloro-3-piridinil)metil)-N'-ciano-N-metil-etanoimidamida, (E)-(9CI) (nombre Índice CA); éster 1-metiletilico del ácido 2-(4-metoxi{1,1'-bifenil}-3-il)-hidrazincarboxílico, (9CI) (Nombre en el Índice CA); {1.alfa.,3.alfa.(Z)}-(+)-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de metil{1,1'-bifenil}-3-il)metilo; naftil-n-metilcarbamato; 4-bromo-2-(4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-pirrol-3-carbonitrilo; ácido cloro-alfa-(1-metiletil)benzoacético, ciano-(3-fenoxifenil)metil éster amino-1-(2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil)-4-(1,R,S)-(trifluorometil)sulfonil)-1H-pirazol-3-carbonitrilo; 2-benzoi-2-(1,1-dimetiletil)hidrazida del ácido 4-cloro-benzoico (9CI) (nombre Índice CA); piretrinas; desoxi-2,3,4-tri-*o*-metil-alfa-L-manopiranosil)oxi)-13-{{5-(dimetilamino)tetrahidro-??metil-2H-piran-2-il}-oxi}-9-etil-2,3,3-A,5-A,5B,6,9,10,11,12,13,14,16A,16B-tetradecahidro-14-metil-1H-as-indaceno{3,2-D}oxaciclododecin-7,15-diona,(qual. continuada; 3-(2-cloro-5-tiazolil)metiltetrahidro-5-metil-N-nitro-oxadiazin-4-imina, (9CI) y similares.

Fungicidas adecuados para uso en la presente invención incluyen tetracloroisofaltonitrilo; etoxi-3-(triclorometil)-1,2,4-tiadiazol; diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il)metil)-1H-1,2,4-triazol; éster 2-1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-

iloximetilfenilmetoxi-metil del ácido carbámico, (nombre CAS); dimetil((1,2-fenilen)bis(iminocarbonotioil))bis(carbamato) y similares.

Adecuados reguladores del crecimiento de las plantas para uso en la presente invención incluyen RS,3RS)-1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pentan-3-ol; éster etílico del ácido 4-(ciclopropilhidroximetilen)-3,5-dioxo-ciclohexanocarboxílico.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Otros ejemplos de ingredientes biológicamente activos que puede emplearse en preparar las composiciones granuladas de esta invención incluyen acetato de (z)-11-tetradecenoil; 1,2-benzisotiazolin-3-ona; 1,2-dibromoetano; 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína; 1,3-dicloro-5-etil-5-metilhidantoína; 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetilhidantoína; 1-cloro-2,3-epoxietano; 1-metilciclopropeno; 1-naftilacetamida; ácido 1-naftilacético; 2-(tiocianometil)benzotiazol; 2,2-dibromo-3-nitropropionamida; 2,2'-bipiridilo; 2,2-ditiobisbenzamida; 2,4,5-T,2,4-D, 2,4-DB; 2,4-dicloroanisol; ácido 2,4-diclorobenzoico; 2,4-diclorofenol; 2,6-diclorofenol; 2-aminopiridina; 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol; 2-bromo-4-hidroxiacetofenona; 2-fenilfenol; 2-metil-4-isotiazolin-3-ona; 2-metiltio-4-ter-butilamino-ciclopropilamino-s-triazina; ácido 3-indolilacético; 4,4'-bipiridilo; ácido 4,6-dicloro-2-metilfenoxiacético; 4,6-dicloro-o-cresol; ácido 4,6-dicloro-o-toliloxiacético; 4-cloro-2-bencilfenol; 4-cloro-3-metil-fenolato de sodio; 4-cloro-m-cresol; 4-cloro-o-cresol; 5-cloro-2-metil-1-4-isotiazolin-3-ona; 5-oxo-3,4-dicloro-1,2-ditioil; ácido 6-cloro-2-metilfenoxiacético; ácido 6-cloro-o-toliloxiacético; 6-cloro-p-cresol; abamectina; Acefate; acetamiprida; aclonifen; Alacloro; Aldicarb; Aldrina; alquildimetilpolicoléter; cloruro de alquildimetilbencilamonio; cloruro de alquildimetiletilbencilamonio; cloruro de alquiltrimetilamonio; alfa-Cipermetrina; alfa-Cipermetrina; fosfuro de aluminio; sulfato de aluminio; Ametrina; amfotensidas; Amidato; amidosulfurón; Aminocarb; Amitraz; Amitrol; bicromato de amonio; bifluoruro de amonio; ancymidol; Anilazina; pentóxido de arsénico; Asulam; Atrazina; auxina; azaconazol; azadirachtine-a; azametifos; Azinfos metilo; azociclotin; azoxistrobina; metaborato de bario; dialdehido del ácido del ámbar; beauveria bassiana; benazolin etilo; Bendiocarb; Benfluralina; Benfuracarb; Benomilo; Bensulfurón metilo; Bensultap; Bentazón; bentiavalcarb isopropilo; Benzoilprop etilo; benciladenina; bencilbenzoato; beta-Ciflutrina; BHTO; bifenazato; Bifenox; bifentrina; Binapacril; Bioaletrina; bis(etilendiamin)cobre; Bitertanol; betún; borato; Borax; ácido bórico; boscalida; Brodifacouma; Bromacil; Bromadiolona; verde de bromocresol; azul de bromofenol; Bromofos; azul de bromotimol; Bromoxinil; bromuconazol; mezclas de bromo-cloro-5,5-dimetilhidantoína; bromofenoxim; bromonitroestireno; bromopropilato; buminafos; bupirimato; buprofezina; Butaclor; butocarboxim; butoxicarboxim; Butilato; cloruro de butilmagnesio; cianuro de calcio; hipoclorito de calcio; Captan; carbaril; carbeetamida; Carbenazima; carbendosulf; Carbetamida; Carbofurán; disulfuro de carbono; Carbosulfán; carboxin; carfentrazón etilo; Cartap; bromuro de cetilpiridinio; Quinometionato; clofentezina; Clorambén; Clordimeformo; dióxido de cloro; clorofacona; ácido clorofenoxiacético; Clorfeninfos; Cloridazón; Clormequat; Clorobencilato; clorobromurón; clorobromurón; Clorodecona; Cloropropilato; Clorotalonil; clorotolurón; Cloroxurón; Clorfoxim; Clorprofam; Clorpirifos; Clorsulfurón; Clorthal; cinidón etilo; cis-dicloropropeno; clodinafop propargilo; Clofentezina; clomazona; clopiralida; codlemon; rojo congo; coniothyrium minitans; cobre; sulfato de etilenediamin-cobre; óxido de cobre(I); hidróxidocarbonato de cobre(II); óxido de cobre(II); hidróxido de cobre; naftenato de cobre; oxiquinolato de cobre; oxiclururo de cobre; resinato de cobre; silicofluoruro de cobre; sulfato de cobre; tiocianato de cobre; Coumatetrail; Cianazina; ácido hidrociánico; ciazofamid; Cicloato; Cicloxidim; cyfenotrin; ciflutrina; Cihexatina; Cimoxanilo; Cipermetrina; Ciproconazol; ciprodinil; ciromazina; Dalapón; d-aletrina; daminozida; dazomet; DDT; Deltametrina; d-empentrina; Desclorofosfamid; desmedifam; Desmetryn; d-fenotrina; cloruro de dialquildimetilamonio; Diazinón; Diazometan; Dicamba; Dichlobenil; diclofentión; Diclofluanida; Diclorán; diclorodifluorometano; dicloropropeno; Diclorprop; Diclorvos; Diclofop; Dicofol; cloruro de didecildimetilamonio; Dieldrina; dienoclor; dietofencarb; dietil-m-toluamida; difenacum; difenoconazol; difetialón; Diflubenzurón; Diflufenican; derivado de Dimedona; dicianuro de mercurio; dimetenamida; Dimetoato; Dimetomorfo; sulfato de dimetilo; octaborato disódico; cianoditioimidocarbonato disódico; dinoseb; Dinoterb; Dioxano; Diquat; dibromuro de Diquat; Disulfotón; Ditianón; ditiocarbamato; Ditzión; diurón; d-karvon; dnoc; cloruro de dodecildihidroxietilbencilamonio; dodemorfo; Dodina; d-tetrametrina; d-trans-Aletrina; Dustability; Edifenfos; Endosulfán; Endrina; enilconazol; Epiclorhidrina; Epoxiconazol; EPTC; Erichrome; Esfenvalerato; Etefón; Etofencarb; Etión; Etirimol; Etofumesato; Etoprofos; 3-(n-n-butil-n-acetil)aminopropion-etilo; óxido de etileno; ácido etilendiaminotetraacético; Etofenprox; etridiazol; etrimfos; ETU; famoxadona; fenamidona; fenamifos; fenarimol; óxido de Fenbutatina; fenclorazol etilo; fenhexamida; Fenitrotión; fenmedifam; Fenobucarb; Fenoprop; fenotrina; fenoxaprop-p-etilo; fenoxicarb; fenciclonil; fenpropatrina; fenpropidin; Fenpropimorfo; Fensulfotión; Fentión; Fentin; acetato de Fentin; hidróxido de Fentin; Fenvalerato; fosfato férrico; sulfato de ferroína; sulfato ferroso; Fipronil; flocoumafén; florasulam; Fluazifop butilo; Fluazifop-P-butilo; fluazinam; flucycloxurón; fludioxonil; flufenacet; Fluometurón; fluorglicofén etilo; fluoxastrobina; flurenol; fluoxipir; Flusilazol; flutolanil; Folpet; fonofos; foramsulfuron; Formaldehido; Formotión; fosalón; fosetil aluminio; fosfamidón; fosmet-fostiazato; foxim; fuberidazol; furalaxyl; furatiocarb; giberelina; gibberella; Glufosinato; glufosinato amónico; glutaraldehido; bromoacetato de glicol; glifosato trimesio; Glifosato; guazatina; haloxifop etoxietilo; haloxifop-p-metilo; heptenofos; ácido hexadecanoico; Hexazinona; hexitiazox; fenoxacrim; hidrametilón; sulfuro de hidrógeno; cloruro de hidroxilamonio; himexazol; Icaridina; Imazalil; imazametabenz metilo; Imidacloprid; indoxacarb; yodosulfurón-metil-sodio; ioxinil; iprodión; isofenfos; isoproturón; isoxaflutol; yodoforo; kasugamicina; kresoxim metilo; lambda-Cihalotrina; lenacil; lindano; linurón; fosfuro de magnesio; malatión; maleine hidrazida; mancozeb; maneb; MCPA; m-Cresol; mecoprop; mecoprop-p; mepanipirim; mesotrina; metalaxil; metalaxil-m; metaldehido; metamitrón; metam de sodio; metarhizium anisopliae; metazaclor; metabenzotiazurón; metamidofos; metidatión; metiocarb; metomil; metopreno; metoxifenozida; bromuro de metilo; bistiocianato de metileno; metilnaftilacetamida; ácido metilnaftilacético; metiram; metobromurón; metolaclor; metoxurón; metribuzina; metsulfurón metilo; mevinfos;

milbemectina; molinato; ácido monobromoacético; dihidrogenosulfato de monocarbamida; monolinurón; monurón; miclobutanil; N-(2-etilhexil)-8,9,10-tribonen-2,3-dicarboxamida; n,n-diallildicloroacetamida; bicromato de sodio; bisulfito de sodio; bromuro de sodio; clorito de sodio; dicloroisocianurato de sodio; fluoracetato de sodio; hidróxido de sodio; hipoclorito de sodio; octaborato de sodio; perborato de sodio; p-toluensulfoncloramida de sodio; nicosulfurón; 5 nitrotal isopropilo; n-octilbicicloheptendicarboximida; nonilfenol etoxilado; nuarimol; metilfosforoamidotioato de O,O-dimetilo; fosforoamidotioato de O,O-dimetilo; S-metilcarbamoilmetilfosforoditioato de O,O-dimetilo; metilfosforoamidotioato de O,S-dimetilo; 4-nitrofenilfosforotioato de O,S-dimetilo; o-Cresol; ácido octanoico; octilfenoxipolietoxietanol; octilisotiazolin-3-ona; ometoato; oxadixil; oxamil; oxi-demeton-metil; paclobutrazol; paecilomyces fumosoroseus; paraformaldehido; paraquat; paraquat dicloruro; paratión (etilo); paratión metilo; 10 p-cloro-m-cresol; p-Cresol; penconazol; pencicurón; pendimetalina; permetrina; herbicidas fenoxialcanoicos; p- hidroxifenilsalicilamida; picloram; picoxistrobina; piperonilbutóxido; pirimicarb; pirimifos etilo; pirimifos metilo; poli[oxietileno(dimetilimino)etileno]; polybutenen; bicromato de potasio; bifluoruro de potasio; hidróxido de potasio; n-metilditiocarbamato de potasio; procloraz; proclmidona; profam; prohexadiona de calcio; prometrina; propacloro; propamocarb hidrocloreuro; propaquizafop; propetamfos; propham; propiconazol; propoxur; propizamida; 15 prosulfocarb; protioconazol; pimetozina; piraclostrobina; pirazofos; piretrinan; piridaben; piridato; pirifenox; pirimetanil; piriproxifen; quinmerac; quinoclamina; quinoxifen; quizalofop etilo; quizalofop-p-etilo; aceite de semilla de colza; rimsulfurón; ácido salicílico; setoxidim; simazina; s-metopreno; s-metolaclor; spinosad; spirodiclofen; spiromesifen; streptomyces griseoviridis; sulfato de estreptomycin; sulcofuron; sulcotriona; sulfotep; azufre; tebuconazol; tebufenpirad; teflubenzurón; teflutrina; temefos; tepaloxidim; terbufos; terbutilazina; terbutrina; tetra- 20 acetiletilenediamina; tetraclorvinfos; tetradifon; tetrametrina; tiabendazol; tiacloprid; tiametoxam; tifensulfurón; Thiobencarb; hidrógenoxalato de tiociclam; tiodicarb; tiofanato de metilo; tiometon; tiram; disulfuro de tiuram; tolclfos metilo; tolifluanaida; transflutrina; triadimefón; triadimenol; trialato; triazamato; triazofos; copolímero de acrilato y tributilestaño; fluoro de tributilestaño; fosfato de tributilestaño; metacrilato de tributilestaño; óxido de tributilestaño; triclorfón; ácido tricloroisocianúrico; tricoderma harzianum rifai t-22; triclorpir; tridemorf; fluoruro de 25 trifenilestaño; trifloxistrobina; triflumizol; triflumurón; trifluralina; triflusulfurón metilo; triforina; trinexapac etilo; herbicidas de urea; validamicina; vamidotión; verticillium dahliae kleb.; verticillium lecanii; ácidos grasos saturados; vinclozolina; warfarina; peróxido de hidrógeno; tiosulfato de plata; zineb; borato de cinc; naftenato de cinc; oxalato de cinc; óxido de cinc; piritionato de cinc; silicofluoruro de cinc; ziram; γ -clorofosfamidón y similares.

30 Para asegurar que la composición agroquímica granulada libere más del 90 % de su ingrediente activo, el material del núcleo debería liberar menos que el ingrediente activo. De otro modo, residuos de ingrediente activo quedarían en el sistema de liberación controlada después de la completa liberación del material del núcleo.

35 En una realización preferida de la presente invención, el material granulado del núcleo empleado para preparar las composiciones es al menos parcialmente soluble en agua y puede comprender cualquier variedad de los muy conocidos estándares NPK u otros de tales gránulos de fertilizante como los descritos en European Community Regulation (EC) No. 2003/2003. Alternativamente, el material del núcleo puede ser una sal soluble en agua u otros materiales de ese tipo, p. ej., sales sódicas o sales cálcicas.

También, pueden ser adecuados otros materiales no iónicos para su uso en la formación del núcleo de las presentes composiciones, particularmente, los que pueden proporcionar presión osmótica cuando se disuelven. Ejemplos de tales materiales son los gránulos de azúcar y de urea.

40 Típicamente, los materiales para uso en la formación del núcleo en las composiciones de esta invención deberían tener una solubilidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 800 g/l, preferiblemente, aproximadamente 120-450 g/l. También, el material del núcleo debería ser conformado como un gránulo con un diámetro de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 6 mm, preferiblemente, aproximadamente 0,72 - 4 mm para una mejor distribución del producto.

45 Preferiblemente, el material de cera que se empleará para su uso en preparar la primera capa de revestimiento debería tener una temperatura de fusión entre aproximadamente 50 °C y la temperatura de degradación del ingrediente activo o material del núcleo, preferiblemente superior a aproximadamente 80 °C. La cera puede ser hidrófoba o hidrófila.

50 Ejemplares de ceras adecuadas para uso en la presente memoria son alquenos superiores; estearamidas; poliolefinas tales como polietileno, polietilenos oxidados, polipropileno, poliisobutileno, polímeros basados en estireno; copolímeros (de bloques) de poliolefinas; poliésteres; copolímeros (de bloques) de poliésteres; poliéteres, p. ej., poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno); copolímeros (de bloques) de poliéteres; resinas vinílicas tales como poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpirrolidona), poli(vinil acetal), poli(vinilmetilacetamida); polímeros acrílicos; derivados de celulosa, p. ej., 55 acetato de celulosa; poliamidas; poliaminas; poliimididas; policarbonatos; polisulfonas; polisulfuros; polisacáridos. También pueden usarse mezclas de estas ceras.

60 En una realización preferida adicional de esta invención el ingrediente biológicamente activo o producto de protección de las plantas para su incorporación en la cera para formar la primera capa de revestimiento debería ser seleccionada del grupo que consiste en insecticidas, herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, feromonas, bioestimulantes, acaricidas, miticidas, nematocidas, fungicidas y mezclas de los mismos y similares.

Los sistemas de liberación controlada de esta invención permiten la aplicación económica de una cantidad total de ingrediente activo necesario para el control de una temporada larga sin un aumento del riesgo de lixiviación, fitotoxicidad para los cultivos y es seguro para los usuarios. El ingrediente activo es aplicado sin el uso de un disolvente. Por ello, pueden usarse ingredientes activos de solubilidad baja. Significativamente, el sistema es eficiente.

Como máximo, sólo cantidades muy limitadas, preferiblemente menores que aproximadamente 10% en peso y, lo más preferiblemente, menores que aproximadamente 1% en peso, del ingrediente activo debería quedar dentro del sistema.

Para lograr la gran eficiencia de las características de liberación de las composiciones de la presente invención, se prefiere ajustar la solubilidad en agua del material del núcleo para que coincida con la solubilidad en agua del ingrediente activo. Cuando la solubilidad del material del núcleo es demasiado alta comparada con la solubilidad del ingrediente activo, todo el material del núcleo puede ser liberado antes de la liberación de todo el ingrediente activo. Esto da como resultado un residuo de ingrediente activo en los gránulos que no es deseable desde un punto de vista medioambiental y comercial. Si la solubilidad del material del núcleo es demasiado baja comparada con la solubilidad del ingrediente activo, en la composición puede quedar demasiado material del núcleo después la liberación del activo. Esto da como resultado un uso ineficiente del material del núcleo.

La solubilidad del ingrediente activo y del material del núcleo puede verse influenciada por aditivos, tales como tensioactivos iónicos o no iónicos, polímeros solubles en agua o agentes complejantes. No todos los ingredientes activos muestran una buena solubilidad en agua. Aumentar la solubilidad de un ingrediente activo, por ejemplo, usando un tensioactivo no iónico para la aplicación del ingrediente activo vuelve a los activos más solubles y puede hacer que las composiciones de esta invención sean más ampliamente aplicables. No sólo la solubilidad del material del núcleo sino también la velocidad de disolución del material del núcleo frente al ingrediente activo debería ser considerada en la formulación de las composiciones de esta invención. Típicamente, la relación de material del núcleo frente a ingrediente activo debería ser de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 0,1 y, preferiblemente, de aproximadamente 200-10. Después del período de liberación, menos que aproximadamente un 10%, preferiblemente, menos que un 1% de la cantidad inicial de ingrediente activo debería estar presente dentro del sistema de liberación controlada. Para lograr la longevidad de liberación controlada de las composiciones de esta invención, el espesor del revestimiento empleado debería equipararse con la solubilidad del material del núcleo y del ingrediente activo.

Además, debería observarse que la longevidad de la liberación de los ingredientes activos de las presentes composiciones puede modificarse variando la cantidad de revestimiento polimérico empleado. Alternativamente, puede cambiarse la permeabilidad al agua del revestimiento del polímero. La capa de revestimiento de polímero puede formarse a partir de cualquier material polimérico permeable (o semipermeable) al agua, incluidos los copolímeros, conocidos en la técnica como las conocidas resinas termoestables, las resinas termoplásticas y otros materiales poliméricos o polímeros de látex y mezclas de los mismos. El revestimiento de polímero permite la lenta liberación del ingrediente activo a lo largo de un período de aproximadamente 6 a aproximadamente 104 semanas, preferiblemente, aproximadamente 3 - 6 meses.

Ejemplares de adecuados polímeros para uso en la presente invención son materiales de revestimiento termoplásticos como resinas vinílicas tales como poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpirrolidona), poli(vinil acetal), poli(vinil metilacetamida); poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, poliiisobutileno; polímeros basados en estireno; polímeros acrílicos; poliésteres tales como poli(tereftalato de alquileño), poli(caprolactona); los poli(oxalquileño), tales como poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno); derivados de celulosa, tales como acetato de celulosa; poliamidas; poliaminas; policarbonatos; poliimidias; polisulfonas; polisulfuros; polisacáridos y similares.

Materiales de revestimiento polimérico termoestable adecuados para uso en la presente memoria incluyen poliésteres tales como compuestos alquídicos o compuestos alquídicos modificados; resinas epoxi; resinas de uretano; y aminoplásticos.

En una realización más preferida de esta invención, la composición polimérica para su uso en la formación de la segunda capa de revestimiento comprende un producto polimérico dicitropentadieno ("DCPD") (que contiene o aceite de linaza o una resina alquídica basada en aceite de semilla de soja) como los revestimientos poliméricos empleados para fabricar fertilizantes tales como los comercializados por The Scotts Company bajo la marca registrada Osmocote® como se describe en la patente de EE.UU. nº 3.223.518 y en la patente de EE.UU. nº 4.657.576.

En la preparación de las presentes composiciones, el ingrediente activo es aplicado sobre el material granulado del núcleo con una cera. Preferiblemente, la combinación de ingrediente activo/cera es un sólido a temperatura ambiente y se aplica sobre el material granulado del núcleo en forma de líquido. El ingrediente activo puede mezclarse con una cera (fundida) y aplicarse gota a gota o pulverizarse sobre el material granulado. El ingrediente activo no necesita disolverse. La mezcla de ingrediente activo y cera puede aplicarse como una dispersión. Además, con los ingredientes activos pueden aplicarse aditivos funcionales como los tensioactivos, que se usan para

modificar la solubilidad en agua. El uso de tensioactivos iónicos o no-iónicos permite el uso de ingredientes activos en las presentes composiciones que tienen una baja solubilidad en agua, ampliando, así, su aplicabilidad. También, en la presente memoria pueden usarse ceras que sean tensioactivos no-iónicos.

5 La presente invención abarca tanto las composiciones agroquímicas granuladas de liberación controlada como los procedimientos para la preparación de las mismas y aborda los problemas encontrados con respecto a la funcionalidad de las composiciones previas en lo que se refiere a la liberación de ingrediente activo a lo largo de un período de tiempo prolongado

10 Las composiciones y procedimientos de la presente invención se ilustran adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. Los ejemplos sirven sólo para ilustrar la invención y no deberían contemplarse como limitantes ya que otras modificaciones de la invención descrita serán evidentes para los expertos en la técnica. Todas esas modificaciones se considerarán dentro del alcance de la invención según se define en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

15 Una muestra de las composiciones agroquímicas granuladas de la presente invención se preparó empleando un gránulo de fertilizante 0-2-40 obtenido de The Scotts Company (Howden, GB) como material granulado del núcleo. Este núcleo granulado estaba compuesto principalmente de sulfato potásico. La composición de la muestra se preparó calentando inicialmente 50 g de los gránulos de fertilizante 0-2-40 (1,7-2,0 mm) en un tambor rotatorio a 110 °C. Después, se fundieron 0,75 g de una cera tensioactiva no iónica (un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno, CAS n.º.: [251553-55-6], índice de hidroxilo 52,00 mg KOH/g, que contenía un 20% (en peso) de polietilenglicol, obtenido de Sigma-Aldrich) y en la misma cera fundida se mezclaron 0,25 g de un ingrediente biológicamente activo (imidacloprid, obtenido de Sigma-Aldrich).

20 Después, la mezcla resultante de imidacloprid y cera se añadió a los gránulos de fertilizante (sulfato de potasio) en caliente para formar una capa de revestimiento sobre el núcleo granulado. Los gránulos con el imidacloprid y el revestimiento de cera sobre él se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se aplicó una segunda capa de revestimiento sobre el imidacloprid y la capa de revestimiento de cera según el siguiente procedimiento. Los gránulos impregnados de ingrediente activo se calentaron durante 15 minutos en un matraz rotatorio en un baño de aceite a 95 °C. A los gránulos en caliente se añadió una resina alquídica basada en copolímero de aceite insaturado modificado comercializada bajo la marca registrada Necolin S9363 por Ashland-Sudchemie-Kemfest GmbH, Alemania, a lo largo de un período de 40 minutos. El contenido en sólidos de la resina añadida era del 40%. Se usó white spirit como disolvente y se usó un secador para realzar el curado. Durante el procedimiento de aplicar la segunda capa de revestimiento polimérico, se purgó aire a través del sistema para separar por evaporación el disolvente de la resina. Después de 5,5 ppc (partes por cien en peso) de revestimiento sobre la composición granulada que tiene la primera capa de revestimiento al respecto, la composición resultante se enfrió a temperatura ambiente y quedó lista para ensayar. La concentración de imidacloprid en esta composición era del 0,30 % en peso determinada por técnicas de análisis estandarizadas en química analítica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento.

35 La muestra de ensayo de este Ejemplo 1 se sometió a un ensayo de liberación en donde la liberación del ingrediente activo de la composición granulada revestida se evaluó en agua en un ensayo llamado de lixiviación de agua. Para este ensayo de lixiviación de agua, se añadieron 200 ml de agua a 10 g de la composición granulada revestida. Después, la muestra se almacenó a 21 °C y el agua se reemplazó completamente con agua de reciente aportación después de 1 día y posteriormente con intervalos de una semana. El agua retirada se analizó en cuanto al contenido de ingrediente activo con métodos analíticos estandarizados. Por ejemplo, la liberación de ingrediente activo imidacloprid de las muestras de ensayo del Ejemplo 1 se analizó con HPLC, columna: de silicio inerte ODS-2 150 x 4,6 mm, eluyentes acetonitrilo/agua (pH=3 con ácido fosfórico).

45 El perfil de liberación se calculó a partir de la concentración inicial de ingrediente activo en el gránulo. La disolución en el núcleo se calculó a partir de la conductividad medida. La conductividad medida puede traducirse en una cantidad total de nutrientes liberados usando las constantes de calibración apropiadas. Estas constantes de calibración son específicas para un tipo particular de fertilizante y se determinan experimentalmente.

50 El resultado de esta evaluación analítica se registró en un gráfico basado en el porcentaje de liberación de ingrediente activo frente a porcentaje de liberación del material del núcleo soluble en agua a lo largo de un período de tiempo de hasta 287 días como se ilustra en la Figura 1. Como puede verse de la visualización gráfica en la Figura 1, la composición granulada que tiene el ingrediente biológicamente activo imidacloprid incorporado en la cera tensioactiva no-iónica proporcionó un sistema eficaz y eficiente para la liberación del ingrediente activo a lo largo de un período de más de 30 días. En realidad, como queda demostrado por los resultados mostrados en la Figura 1, las composiciones de esta invención proporcionaban una liberación de aproximadamente 95 % (en peso) del ingrediente activo a lo largo de un período de 287 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad mientras alrededor de sólo aproximadamente un 50 % (en peso) del material del núcleo era liberado a lo largo de ese mismo período de tiempo de manera que aproximadamente 50% (en peso) de la parte soluble en agua del material granulado del núcleo quedaba dentro de la composición granulada a lo largo de los 287 días de duración.

Ejemplo 2

La composición producida de acuerdo con este Ejemplo 2 se diferencia de las composiciones producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 en relación con el material de cera empleado en la formación de la primera capa de revestimiento de la muestra de ensayo de la composición agroquímica granulada de la presente invención. El procedimiento usado para fabricar la muestra de ensayo de este Ejemplo 2 estaba de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1.

Específicamente, un gránulo de fertilizante 0-2-40 obtenido de The Scotts Company que estaba compuesto principalmente de sulfato potásico se empleó como material granulado del núcleo para la composición de la muestra que se preparó calentando inicialmente 50 g de los gránulos de fertilizante 0-2-40 (1,7-2,0 mm) en un tambor rotatorio a 110 °C. Después, se fundieron 0,75 g de un copolímero de bloques de polietilenglicol-polietileno, CAS n°.: [97953-22-5], índice de hidroxilo 55,00 mg KOH/g, que contenía 50 % (en peso) de polietilenglicol, obtenido de Sigma-Aldrich) y se mezclaron en la cera fundida con 0,25 g de un ingrediente biológicamente activo (imidacloprid, obtenido de Sigma-Aldrich). Esta cera era diferente de la cera empleada en el Ejemplo 1 pero poseía, de forma similar, adecuadas características tensioactivas para el ingrediente biológicamente activo imidacloprid que se incorporaba mezclando en la cera fundida como se describe en el Ejemplo 1.

Después, la mezcla resultante de imidacloprid y cera se añadió a los gránulos de fertilizante (sulfato de potasio) en caliente para formar una capa de revestimiento sobre el núcleo granulado. Los gránulos con el imidacloprid y el revestimiento de cera al respecto se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, la misma segunda capa de revestimiento polimérico descrita en el Ejemplo 1 se aplicó sobre el imidacloprid y la capa de revestimiento de cera empleando el mismo procedimiento que en Ejemplo 1 para fabricar la composición granulada para ensayar. La concentración de imidacloprid en la composición de este Ejemplo 2 era de 0,22 % (en peso) determinada por técnicas de análisis estandarizadas en química analítica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento .

La composición de este Ejemplo 2 se sometió al procedimiento de ensayo de liberación descrito en el Ejemplo 1 y los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 2. Como puede verse de la visualización gráfica en la Figura 2, esta composición granulada que tiene el ingrediente biológicamente activo imidacloprid incorporado en la cera proporcionaba un sistema eficaz y eficiente para la liberación del ingrediente activo a lo largo de un período de más de 30 días. En realidad, como se demuestra por los resultados mostrados en la Figura 2, la composición de esta invención proporcionó una liberación de aproximadamente 96 % (en peso) de ingrediente activo a lo largo de un período de 287 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad mientras sólo aproximadamente 65 % (en peso) del material del núcleo era liberado a lo largo de ese mismo período de tiempo de manera que aproximadamente 35% (en peso) de la parte soluble en agua del material granulado del núcleo quedaba dentro de la composición granulada a lo largo de 287 días de duración.

Ejemplo 3

La composición producida de acuerdo con este Ejemplo 3 es distinguible de las composiciones producidas de acuerdo con el Ejemplo 2 en relación con la cantidad del ingrediente activo que se incorporaba en el material de cera en la formación de la primera capa de revestimiento de la muestra de ensayo de la composición agroquímica granulada de la presente invención.

El procedimiento usado para fabricar la muestra de ensayo de este Ejemplo 3 estaba de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. Específicamente, un gránulo fertilizante 0-2-40 obtenido de The Scotts Company que estaba compuesto principalmente de sulfato potásico se empleó como el material granulado del núcleo para la composición de la muestra que se preparó calentando inicialmente 50 g de los gránulos de fertilizante 0-2-40 (1,7-2,0 mm) en un tambor rotatorio a 110 °C. Después, se fundieron 0,75 g de un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno, CAS n°.: [97953-22-5], índice de hidroxilo 55,00 mg KOH/g, que contenía 50 % de polietilenglicol, obtenido de Sigma-Aldrich) y se mezclaron en cera fundida con 0,75 g de un ingrediente biológicamente activo (imidacloprid, obtenido de Sigma-Aldrich). Esta cantidad de ingrediente biológicamente activo es mayor que la cantidad usada en el Ejemplo 2.

Después, la mezcla resultante de imidacloprid y cera se añadió a los gránulos de fertilizante (sulfato de potasio) en caliente para formar una capa de revestimiento sobre el núcleo granulado. Los gránulos con el imidacloprid y el revestimiento de cera al respecto se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, la misma segunda capa de revestimiento polimérico descrita en el Ejemplo 1 se aplicó sobre el imidacloprid y la capa de revestimiento de cera empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para fabricar la composición granulada para ensayar. La concentración de imidacloprid en la composición de este Ejemplo 3 era del 0,95 % en peso determinada por técnicas de análisis estandarizadas en química analítica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento.

La composición de este Ejemplo 3 se sometió a un procedimiento de ensayo de liberación descrito en el Ejemplo 1 y los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 3. Como puede verse de la visualización gráfica en la Figura 3, esta composición granulada que tiene el ingrediente biológicamente activo imidacloprid incorporado en la cera proporcionó un sistema eficaz y eficiente para la liberación del ingrediente activo a lo largo de un período de más de 30 días. En realidad, como se demuestra por los resultados mostrados en la Figura 3, la composición de esta invención proporcionaba una liberación de aproximadamente 86% (en peso) del ingrediente activo a lo largo de un

período de 175 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad mientras sólo aproximadamente 67 % (en peso) del material del núcleo era liberado a lo largo de ese mismo período de tiempo de manera que aproximadamente 33% (en peso) de la parte soluble en agua del material granulado del núcleo quedaba dentro de la composición granulada a lo largo de 175 días de duración.

5 Ejemplo 4

La composición producida de acuerdo con este Ejemplo 4 es distinguible de las composiciones producida de acuerdo con el Ejemplo 1 en relación con el ingrediente activo que se incorporaba en el material de cera en la formación de la primera capa de revestimiento de la muestra de ensayo de la composición agroquímica granulada de la presente invención y en relación con la composición de polímero que se empleó en la formación de la segunda capa de revestimiento en las composiciones. El procedimiento usado para fabricar la muestra de ensayo de este Ejemplo 4 estaba de acuerdo con el procedimiento de Ejemplo 1.

Específicamente, un gránulo de fertilizante 0-2-40 obtenido de The Scotts Company que estaba compuesto principalmente de sulfato potásico se empleó como el material granulado del núcleo para la composición de la muestra que se preparó calentando inicialmente 50 g de gránulos de fertilizante 0-2-40 (1,7-2,0 mm) en un tambor rotatorio a 110 °C. Después, se fundieron 3,5 g de cera tensioactiva no-iónica del Ejemplo 1 (un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno, CAS nº : [251553-55-6], índice de hidroxilo 52,00 mg KOH/g, que contenía 20% en peso de polietilenglicol, obtenido de Sigma-Aldrich), y en la cera fundida se incorporaron mezclando 3,5 g de un ingrediente biológicamente activo Fosetil Aluminio obtenido de Bayer CropSciences mediante el mismo procedimiento descrito en Ejemplo 1.

Después, la mezcla resultante de Fosetil Aluminio y cera se añadió a los gránulos de fertilizante (sulfato de potasio) en caliente para formar una capa de revestimiento sobre el núcleo granulado. Los gránulos con el Fosetil Aluminio y el revestimiento de cera al respecto se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se aplicó una segunda capa de revestimiento polimérica sobre el Fosetil Aluminio y la cera, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, para fabricar la composición granulada para ensayar. El polímero empleado como segunda capa de revestimiento era una resina alquídica basada en un copolímero de aceite insaturado modificada comercializada bajo la marca registrada Necolin 4071 por Ashland-Sudchemie-Kemfest GmbH, Alemania. La concentración de Fosetil Aluminio en la composición de este Ejemplo 4 era del 4,75 % (en peso) determinada por técnicas de análisis estandarizadas en química analítica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento.

La composición de este Ejemplo 4 se sometió al procedimiento de ensayo de liberación descrito en el Ejemplo 1 excepto que se analizó la liberación de Fosetil Aluminio con una columna de cromatografía iónica: Phenomenex starion A300: 1.050 x 4,6 mm, eluyentes 5% de acetona en agua, con HNO₃ 1 mM y NaNO₃ 3 mM y los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 4. Como puede verse de la visualización gráfica en la Figura 4, esta composición granulada que tiene el ingrediente Fosetil Aluminio biológicamente activo incorporado en la cera proporcionó un sistema eficaz y eficiente para la liberación del ingrediente activo a lo largo de un período de más de 30 días. En realidad, como se demuestra por los resultados mostrados en la Figura 4, la composición de esta invención proporcionó una liberación del 99% (en peso) de ingrediente activo a lo largo de un período de aproximadamente 267 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad mientras sólo aproximadamente 50% (en peso) del material del núcleo era liberado a lo largo de ese mismo período de tiempo.

Ejemplo 5

Otra composición de muestra de ensayo granulada de acuerdo con esta invención se fabricó utilizando un material de cera hidrófoba en la formación de la primera capa de revestimiento. El procedimiento usado para fabricar la muestra de ensayo de este Ejemplo 5 estaba de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1.

Específicamente, un gránulo de fertilizante 0-2-40 obtenido de The Scotts Company que estaba compuesto principalmente de sulfato potásico se empleó como el material granulado del núcleo para la composición de la muestra que se preparó calentando inicialmente 50 g de los gránulos de fertilizante 0-2-40 (1,7-2,0 mm) en un tambor rotatorio a 110 °C. Después, se fundieron 2,5 g de una cera hidrófoba (Novoflow 02102 obtenido de Holland Novochem BV, Nieuwegein, Holanda) y se incorporaron en la cera fundida mezclando con 2,5 g de un ingrediente Fosetil Aluminio biológicamente activo obtenido de Bayer CropSciences por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Después, la mezcla resultante de Fosetil Aluminio y cera se añadió a los gránulos de fertilizante (sulfato de potasio) en caliente para formar una capa de revestimiento sobre el núcleo granulado. Los gránulos con el Fosetil Aluminio y el revestimiento de cera al respecto se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se aplicó una segunda capa de revestimiento polimérica sobre el Fosetil Aluminio y la cera, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, para fabricar la composición granulada para ensayar. El polímero empleado como segunda capa de revestimiento era una resina alquídica basada en un copolímero de aceite insaturado modificado comercializado bajo la marca registrada Necolin 4071 por Ashland-Sudchemie-Kemfest GmbH, Alemania. La concentración de Fosetil Aluminio en la composición de este Ejemplo 5 era de 3,5 % en peso determinada por técnicas de análisis estandarizadas en química analítica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento.

5 La composición de este Ejemplo 5 se sometió al procedimiento de ensayo de liberación descrito en el Ejemplo 1 como se modifica en el Ejemplo 4 y los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 5. Como puede verse de la visualización gráfica en la Figura 5, esta composición granulada que tiene el ingrediente Fosetil Aluminio biológicamente activo incorporado en la cera hidrófoba proporcionó un sistema eficaz y eficiente para la liberación del ingrediente activo a lo largo de un período de más de 30 días. En realidad, como se demuestra por los resultados mostrados en la Figura 5, la composición de esta invención proporcionó una liberación de aproximadamente 80 % (en peso) de ingrediente activo a lo largo de un período de aproximadamente 266 días desde la fecha de la exposición inicial a la humedad mientras sólo aproximadamente un 36% (en peso) del material del núcleo era liberado a lo largo de ese mismo período de tiempo de manera que aproximadamente un 64% (en peso) de la parte soluble en agua del material granulado del núcleo quedaba dentro de la composición granulada a lo largo de aproximadamente unos 266 días de duración. Este resultado demuestra los beneficios derivados de emplear una cera hidrófoba que da como resultado una menor liberación de producto, lo cual es deseable cuando un ingrediente activo muy soluble se incorpora en dicho lugar.

10 Aunque la invención se ha descrito en sus formas preferidas con un cierto grado de particularidad, debe comprenderse que la presente descripción se ha hecho sólo a modo de ejemplo. Los expertos en la técnica comprenderán, o podrán comprobar usando nada más que la experimentación de rutina, muchas realizaciones equivalentes a las específicas de la invención descrita en la presente memoria. Tales realizaciones equivalentes deben contemplarse dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición agroquímica granulada, que comprende:
- 5 a) un material granulado del núcleo que incluye a parte soluble en agua;
- b) una primera capa de revestimiento que comprende una composición de cera que tiene a ingrediente biológicamente activo incorporado en dicho lugar aplicado sobre la superficie del material del núcleo; en donde la composición de cera tiene una temperatura de fusión mayor que 50°C; y
- 10 c) una segunda capa de revestimiento que comprende una composición polimérica aplicada sobre la superficie de la primera capa de revestimiento en donde la composición polimérica comprende un material de revestimiento polimérico termoestable;
- 15 d) mostrando dicha composición granulada una velocidad de liberación controlada del ingrediente biológicamente activo de allí a lo largo de un período mayor de 30 días desde la fecha de la exposición inicial de la composición granulada a la humedad en donde más del 90 % del peso inicial del ingrediente biológicamente activo incorporado en el material de cera de la primera capa de revestimiento es liberado de la composición granulada antes de que el contenido soluble en agua del material del núcleo se agote completamente.
- 2.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicho material del núcleo tiene una solubilidad que oscila desde 2 a 800 g/l.
- 20 3.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicho material de revestimiento polimérico termoestable se selecciona del grupo que consiste en compuestos alquídicos o en compuestos alquídicos modificados, resinas epoxi, resinas de uretano, y aminoplásticos.
- 4.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicho material de revestimiento polimérico termoestable se escoge de compuestos alquídicos o de compuestos alquídicos modificados.
- 25 5.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicho material de revestimiento polimérico termoestable es una resina alquídica basada en un copolímero de aceite insaturado.
- 6.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicha composición de cera comprende un polietileno y/o un polietileno oxidado.
- 7.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicha composición de cera comprende un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno.
- 30 8.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde dicha composición de cera comprende un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno, y dicho material de revestimiento polimérico termoestable se escoge de compuestos alquídicos y de compuestos alquídicos modificados.
- 9.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde el material del núcleo soluble en agua es un fertilizante.
- 35 10.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 9 en donde el fertilizante se selecciona del grupo que consiste en sulfato de amonio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, urea, nitrato de amonio, sulfato monopotásico, fosfato de amonio, super-fosfato, fosfatos de calcio, fosfato de potasio, cloruro de potasio, óxido de magnesio, sulfato de magnesio, dolomita y mezcla de los mismos.
- 40 11.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 9, en donde el material del núcleo incluye al menos un nutriente secundario o un micronutriente.
- 12.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 11, en donde el nutriente secundario se selecciona del grupo que consiste en calcio, magnesio, azufre y mezclas de los mismos.
- 45 13.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 11, en donde el micronutriente se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobre, cinc, manganeso, boro, cobalto, cloro, sodio, molibdeno y mezclas de los mismos, quelados o no quelados.
- 14.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde el material del núcleo incluye un material no activo.
- 15.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde el material del núcleo es conformado como un gránulo que tiene un diámetro de 0,35 a 6 mm.
- 50 16.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde el ingrediente biológicamente activo

se selecciona del grupo que consiste en pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, feromonas, bioestimulantes, acaricidas, miticidas, nematocidas y mezclas de los mismos.

- 17.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde la composición de cera es hidrófoba.
- 5 18.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde la composición de cera es hidrófila.
- 19.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde la composición de cera es soluble en agua.
- 20.- La composición agroquímica granulada de la reivindicación 1, en donde más del 90 % del ingrediente biológicamente activo incorporado en la composición de cera de la primera capa es liberado de la composición granulada mientras una cantidad residual de la parte soluble en agua del material del núcleo queda en la composición granulada.
- 10 21.- Un procedimiento para preparar una composición agroquímica granulada, que muestra una velocidad de liberación controlada de un ingrediente biológicamente activo incorporado en la composición granulada a lo largo de un período mayor de 30 días desde la fecha de la exposición inicial de la composición granulada a la humedad en donde más del 90% del peso inicial del ingrediente biológicamente activo es liberado de la composición granulada antes de que el contenido soluble en agua del material del núcleo se agote completamente que comprende:
- 15 a) proporcionar un material granulado del núcleo;
- b) aplicar una primera capa de revestimiento que comprende una composición de cera que tiene un ingrediente biológicamente activo incorporado en dicho lugar sobre la superficie del material del núcleo, en donde la composición de cera tiene una temperatura de fusión mayor de 50°C;
- 20 c) y aplicar una segunda capa de revestimiento que comprende una composición polimérica sobre la superficie de la primera capa de revestimiento, en donde la composición polimérica comprende un material de revestimiento polimérico termoestable.
- 22.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicho material del núcleo tiene una solubilidad de 2 a 800 g/l.
- 25 23.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicho material de revestimiento polimérico termoestable se selecciona del grupo que consiste en compuestos alquídicos o compuestos alquídicos modificados; resinas epoxi; resinas de uretano; y aminoplásticos.
- 24.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicho material de revestimiento polimérico termoestable se escoge de compuestos alquídicos o compuestos alquídicos modificados.
- 30 25.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicho material de revestimiento polimérico termoestable es una resina alquídica basada en un copolímero de aceite insaturado.
- 26.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicha composición de cera comprende un polietileno y/o un polietileno oxidado.
- 35 27.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicha composición de cera comprende un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno.
- 28.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde dicha composición de cera comprende un copolímero de bloques de polietilenglicol y polietileno y dicho material de revestimiento polimérico termoestable se escoge de compuestos alquídicos o compuestos alquídicos modificados.
- 40 29.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde el material del núcleo soluble en agua es un fertilizante.
- 30.- El procedimiento de la reivindicación 29, en donde el fertilizante se selecciona del grupo que consiste en sulfato de amonio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, urea, nitrato de amonio, sulfato monopotásico, fosfato de amonio, super-fosfato, fosfatos de calcio, fosfato de potasio, cloruro de potasio, óxido de magnesio, sulfato de magnesio, dolomita y mezcla de los mismos.
- 45 31.- El procedimiento de la reivindicación 29, en donde el material del núcleo incluye al menos un nutriente secundario o un micronutriente.
- 32.- El procedimiento de la reivindicación 31, en donde el nutriente secundario se selecciona del grupo que consiste en calcio, magnesio, azufre y mezclas de los mismos.
- 50 33.- El procedimiento de la reivindicación 32, en donde el micronutriente se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobre, cinc, manganeso, boro, cobalto, cloro, sodio, molibdeno y mezclas de los mismos, quelados o no

quelados.

- 34.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde el material del núcleo incluye un material no activo.
- 35.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde el material del núcleo es conformado como un gránulo que tiene un diámetro de 0,35 a 6 mm.
- 5 36.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde el ingrediente biológicamente activo se selecciona del grupo que consiste en pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, feromonas, bioestimulantes, acaricidas, miticidas, nematocidas y mezclas de los mismos.
- 37.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde la composición de cera es hidrófoba.
- 38.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde la composición de cera es hidrófila.
- 10 39.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde la composición de cera es soluble en agua.
- 40.- El procedimiento de la reivindicación 21, en donde más del 90% del ingrediente biológicamente activo incorporado en la composición de cera de la primera capa es liberado de la composición granulada mientras que en la composición granulada queda una cantidad residual del material del núcleo.

15

FIGURA 1

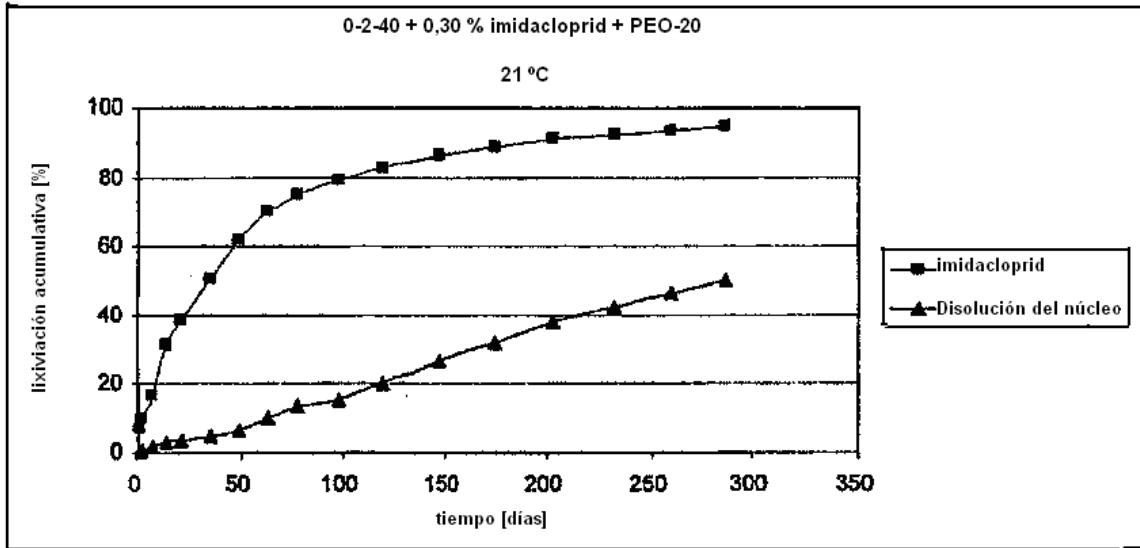


FIGURA 2

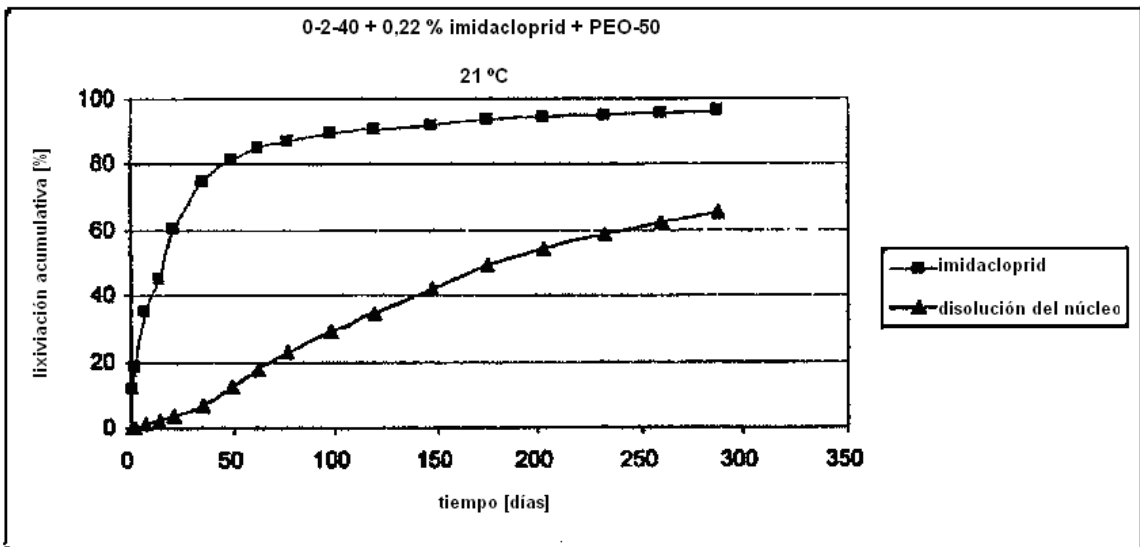


FIGURA 3

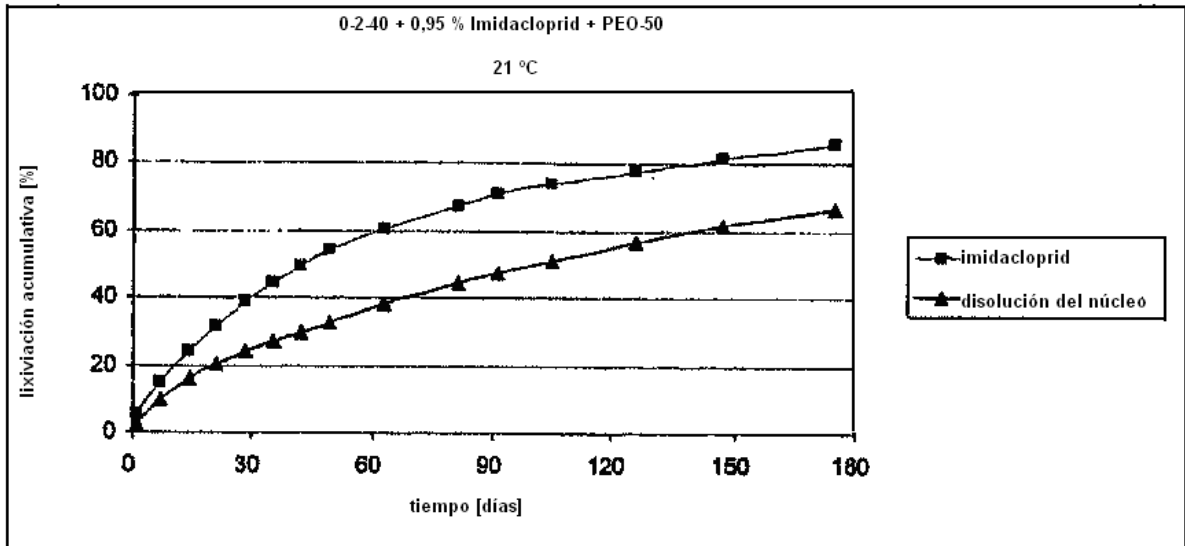


FIGURA 4

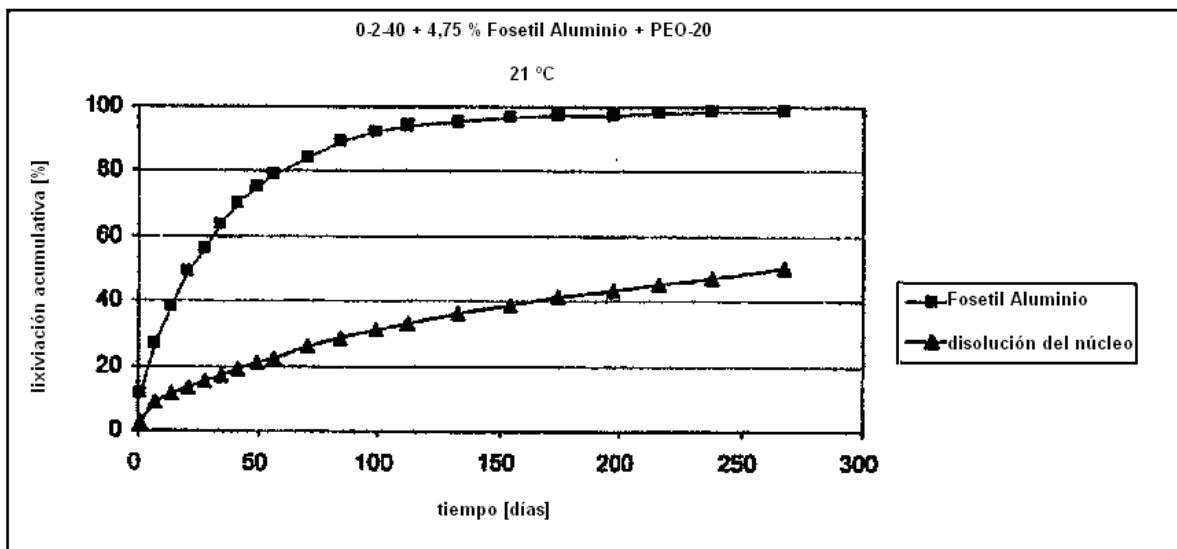


FIGURA 5

