

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 21 480.253	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 4-5-79	

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

**PATENTE DE INVENCION**

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
902.572	4 de mayo de 1.978	EE. UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J 8/00	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA IMPREGNAR UN GRANULO POROSO CON UN MATERIAL QUE ES AL MENOS PARCIALMENTE INMISCIBLE CON AGUA.

71 SOLICITANTE (S)

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westport, Connecticut 06880, EE. UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

Alice Ulhee Hahn, Richard Harold Rider, Herbert Benson Scher, Garrard Lee Hargrove.

73 TITULAR (ES)

**CADUCADO**

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar gránulos revestidos. En particular, esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar gránulos porosos que contienen material líquido retenido en los mismos para su lenta liberación por un revestimiento poroso que cubre la abertura de cada poro. El efecto del revestimiento es aplazar la velocidad de liberación del material líquido al medio circundante. El revestimiento sirve así para aumentar la vida útil de los gránulos como un medio para dispersar el material al medio circundante. Limitando la velocidad máxima de difusión desde los poros, el revestimiento ayuda también a evitar la aparición usual de un rápido aumento inicial y de una ulterior disminución rápida en la concentración del material en el medio circundante. De este modo, se consigue una curva más plana de la concentración contra el tiempo en el exterior del gránulo.

El empleo de membranas, revestimientos y cápsulas para la liberación controlada de materiales líquidos es bien conocido en la técnica de los productos químicos agrícolas y no agrícolas. En el campo agrícola, tales técnicas de liberación lenta han mejorado la eficacia de los herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas y fertilizantes. La tecnología de los revestimientos en el campo agrícola se manifiesta en forma de gotas revestidas, tales como microcápsulas, sólidos revestidos tales como partículas porosas o no porosas y agregados revestidos de partículas sólidas. Los empleos no agrícolas incluyen colorantes, tintas, productos farmacéuticos, agentes sazonantes y aromas, todos ellos encapsulados. En algunos casos, se desea un material encapsulante soluble en agua, con lo cual el material encapsulado se libera inmediatamente después del contacto de la cápsula con agua. Algunos revestimientos están pro-

yectados para liberar el líquido atrapado tras la aplicación de presión externa, al objeto de romper o estallar el revestimiento.

5 Los revestimientos anteriores encierran totalmente al material retenido en su interior y evitan cualquier liberación del material hasta que el revestimiento se rompe, disuelve o se separa de otro modo. Otros revestimientos son de estructura porosa, permitiendo una velocidad lenta de difusión del material atrapado al medio circundante. Este tipo es particularmente eficaz en el campo agrícola. Los revestimientos insolubles en agua son particularmente útiles en agricultura, especialmente cuando el medio circundante es agua, un material que contiene agua tal como tierra o aire en zonas de lluvias frecuentes.

10 Los gránulos porosos ofrecen ventajas distintivas para los productos químicos en una amplia variedad de aplicaciones comerciales, al mejorar la facilidad de manipulación así como la facilidad de distribución o dispersión de los productos químicos en una amplia zona, y al ofrecer características de lenta liberación inherentes en la estructura porosa del gránulo mismo. Por otra parte, los gránulos de alto volumen de poros son capaces de retener un volumen considerable de líquido en el interior de sus poros, exponiéndose inicialmente solo una pequeña fracción al medio exterior.

15 El empleo de revestimientos de la superficie externa de los gránulos para realzar adicionalmente las características de aplazamiento de la liberación de los gránulos ya es conocido. Sin embargo, se han encontrado ciertos problemas cuando se utilizan las técnicas convencionales. La adhesión del revestimiento a la superficie del gránulo es frecuentemente un problema.

20

25

30 La adhesión puede mejorarse por pre-tratamiento de la superficie

del gránulo sin revestir. Alternativamente, puede aplicarse un revestimiento de primer inicial. Puesto que el revestimiento primer mismo es insatisfactorio para los fines de una lenta liberación, puede aplicarse entonces un revestimiento encapsulante exterior.

Otro problema encontrado en las técnicas convencionales del revestimiento de gránulos, es la consecución de un espesor de revestimiento uniforme. Cuando el material de revestimiento se pulveriza sobre el gránulo, gran parte del material se deposita sobre la superficie desnuda del gránulo, mientras que solo parte del mismo se deposita en el poro que contiene pesticida u otro líquido cuya liberación retardada se desea. El espesor del revestimiento varía en función de la técnica de pulverización empleada y del ángulo con el cual incide la pulverización sobre el gránulo. De este modo, parte del material de revestimiento se desperdiciará sobre la superficie seca del gránulo en donde no existe ningún efecto de liberación lenta. Ciertas áreas de exposición del líquido contenido en los poros del gránulo se revestirán muy ligeramente, permitiendo el escape de una cantidad de líquido demasiado grande. Otras áreas importantes no pueden ser revestidas en absoluto. Esta falta de uniformidad surge en parte del hecho de que la composición de revestimiento no es premezclada con el pesticida en un solo cuerpo de líquido antes de su aplicación al gránulo. La eficacia del material de revestimiento así aplicado y la reproducibilidad del proceso, son por tanto inferiores al grado deseado.

Por tanto, un objeto de esta invención es resolver los problemas indicados anteriormente y proporcionar un procedimiento para la preparación de gránulos porosos impregnados con un material líquido y sellados con un revestimiento encapsulante exterior.

sulante, el cual sella de forma uniforme al material líquido existente en el interior de los poros, proporcionando una velocidad controlada de liberación.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un nuevo gránulo impregnado con poros uniformemente sellados por un solo revestimiento uniforme capaz de proporcionar una velocidad controlada de liberación del líquido contenido en los poros.

10 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que los poros de extremo abierto de un gránulo poroso pueden sellarse eficaz y uniformemente con una membrana porosa de poliurea, atrapando en los mismos un material líquido y permitiendo que dicho material se difunda a través de los mismos a una velocidad lenta. En particular, esta invención se relaciona con un método para impregnar un gránulo poroso con un material orgánico que al menos es parcialmente inmiscible con agua y para  
15 sellar el material existente dentro de los poros del gránulo mediante recubrimiento de las aberturas de los poros con una membrana porosa de poliurea, cuyo método comprende:

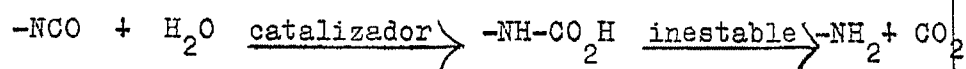
- 20 (a) aplicar a dicho gránulo una solución orgánica que comprende al material que ha de ser atrapado y un poliisocianato orgánico; y
- 25 (b) aplicar al gránulo una solución acuosa que comprende agua y una cantidad catalítica de un catalizador elegido del grupo consistente en una amina terciaria orgánica básica y un carboxilato de alquilestaño.

Según otro aspecto, esta invención se relaciona con el gránulo impregnado producido por el método anterior.

30 El método y producto de la presente invención están caracterizados por el hecho de que la membrana de poliurea se

forma in situ en la interfase entre las dos fases líquidas. Según esta invención, las mitades reactantes se ponen en contacto solamente en el punto real en donde se forma la membrana. Este procedimiento se diferencia de las técnicas anteriores de revestimiento de gránulos, ya que la totalidad de los ingredientes requeridos para la formación del revestimiento se mezclan primeramente entre si en un cuerpo comun de fluido el cual se aplica entonces al gránulo en una sola aplicación.

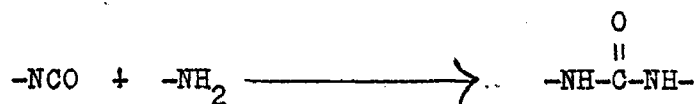
De acuerdo con la presente invención, la solución orgánica se aplica al gránulo por separado de la solución acuosa y antes de la aplicación de esta última. Después de la primera aplicación, al menos algunos de los poros contendrán depósitos líquidos en donde está disuelto el poliisocianato. Aunque parte del poliisocianato disuelto sedimentará inevitablemente sobre la superficie exterior de los gránulos, la cantidad de dicho poliisocianato será negligible en comparación con la cantidad existente en los poros. Cuando se aplica la solución acuosa, se forma una interfase líquido-líquido en las aberturas de los poros o a cierto nivel de profundidad en el interior de los poros, en función de la cantidad de poros que se llena con la solución no acuosa. En esta interfase, tienen lugar las siguientes reacciones (el poliisocianato viene representado por el símbolo -NCO):



La velocidad que determina las etapas en la secuencia anterior es la reacción entre el poliisocianato y el agua para formar el ácido carbámico. La lentitud de esta reacción se debe parcialmente al hecho de que el poliisocianato y el agua

se encuentran en fases separadas. Por otra parte, y una vez que comienza a formarse la membrana, las moléculas de agua deben difundirse a través de la misma para alcanzar a las moléculas de poliisocianato. De este modo, la velocidad de reacción disminuye aun más.

Una vez formado el ácido carbámico, se presenta instantáneamente su ulterior descomposición a la amina y dióxido de carbono tal y como se indica en el esquema anterior. Los grupos isocianato situados cerca de la interfase se convierten así a grupos amino con dos hidrógenos activos. Estos grupos amino recientemente formados reaccionan entonces con los isocianatos sin reaccionar que permanecen en la fase orgánica, para formar poliureas de acuerdo con la siguiente reacción:



Al igual que la descomposición del ácido carbámico, la reacción anterior ocurre instantáneamente, antes de que las aminas tengan la posibilidad de difundirse lejos de la proximidad de la interfase. Por tanto, la membrana de poliurea resultante se forma en la interfase.

Las reacciones anteriores agotan el area interfacial de los isocianatos, estimulando así la difusión de isocianatos adicionales desde la fase orgánica hacia la interfase. De este modo, la membrana de poliurea se forma en la interfase misma y es altamente uniforme a lo largo de la superficie interfacial en virtud de la extracción de sus componentes de la masa de cada una de las fases. El material cuya liberación lenta se persigue está incluido así dentro de los poros y escapa principalmente por difusión a través de la membrana.

El material granular a emplear en el proceso de esta invención, puede ser cualquier sustancia sólida inerte porosa que sea insoluble en cualquiera de los materiales líquidos usados en el proceso. Los gránulos formados por extrusión, aglomeración o granulación son de utilidad en la presente invención, así como los materiales que se encuentran en su estado natural. Los gránulos porosos de origen natural pueden someterse a modificación física antes de su empleo, tal como secado, triturado, y tamizado, para conseguir las características deseadas de tamaño y humedad. En general, el tamaño del gránulo puede oscilar desde por debajo de 1 mm hasta por encima de 1 cm de diámetro o longitud. En su empleo agrícola, el tamaño de gránulo típico es de 1 a 2 mm de diámetro aproximadamente. Ejemplos de tales vehículos son vermiculita, gránulos de arcilla sinterizada, caolin, arcilla de atapulgita, serrín y carbón granulado. Un material vehículo disponible en el comercio es "Trusorb". Este material es de origen natural y comprende gránulos de arcilla-sericita calcinados, normalmente con un tamaño de grano de -24+48 malla (Tyler) y tiene el siguiente análisis químico típico:

	<u>%</u>
Sílice (SiO).....	85,40
Oxido de aluminio (AlO) .....	4,48
Oxido de hierro (FeO) .....	0,88
Oxido de calcio (CaO) .....	0,20
Oxido de magnesio (MgO) .....	0,54
Oxido de sodio y potasio (RO) .....	0,15
Pérdida tras ignición (agua muy combinada) .....	<u>8,35</u>
	100,00

La solución que comprende al líquido a retener en los poros y al poliisocianato, puede aplicarse al gránulo por cualquier técnica convencional. La pulverización es la técnica más común. Se consiguen los mejores resultados cuando todos los componentes de la solución se disuelven completamente para constituir una sola fase líquida homogénea. Esto puede conseguirse seleccionando un poliisocianato que sea totalmente soluble en el líquido a retener o limitando la concentración del líquido o del poliisocianato al objeto de obtener una solución completamente homogénea. La homogeneidad puede conseguirse también disolviendo tanto el líquido a retener como el poliisocianato en un tercer componente que sirve como disolvente. Será adecuado cualquier disolvente inerte que forme una fase separada tras el contacto con agua, particularmente compuestos alifáticos, compuestos aromáticos o sus derivados halogenados. Ejemplos de disolventes útiles para esta finalidad incluyen heptano, octano, benceno, tolueno, xileno, mesitileno, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano y clorobenceno.

Es esencial que la primera solución forma una fase separada cuando se pone en contacto con agua. En muchos casos, el material a retener es un material biológicamente activo con una ligera solubilidad en agua. Frecuentemente es ésta ligera solubilidad en agua la que hace posible la difusión del material a través de la membrana de poliurea, particularmente cuando el medio circundante es agua misma o algún material con un alto contenido en agua, tal como tierra húmeda. El sistema líquido de dos fases requerido para la presente invención puede conseguirse fácilmente con dicho material, empleando una concentración en exceso a la requerida para la saturación de la solución acuosa. De este modo, el proceso es particularmente

5 útil cuando se emplea para controlar la liberación de líquidos cuyo límite de solubilidad superior en agua se encuentra en la gama de varios cientos de partes por millón. Alternativamente, puede utilizarse un disolvente inerte para formar la segunda fase líquida, a condición de que el disolvente se elija de tal manera que el material que ha de ser atrapado se encuentre preferentemente en el disolvente.

10 Según el proceso de la presente invención pueden atraparse, en los poros de los gránulos, una amplia variedad de líquidos. Los líquidos de mayor utilidad serán aquellos que no reaccionen con los isocianatos, aminas o agua, o cualquiera de los catalizadores contemplados para utilizarse en la presente invención. De este modo, es adecuado cualquier material no reactivo que se difunda a través de la membrana de poliurea.

15 El material puede ser un solo compuesto químico o una mezcla de dos o más compuestos. El material puede difundirse en agua, tierra o en cualquier otro medio circundante.

20 Agentes químicos-biológicos adecuados para ser atrapados, incluyen herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, rodenticidas, moluscidas, acaricidas, larvacidas, agentes repeledores de animales, insectos y aves, reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, feromonas, incitadores sexuales y agentes de reclamo, así como composiciones sazonantes y odorizantes. Ejemplos de herbicidas incluyen:

S-propil-diproiltiocarbamato

$\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina,

S-etil-diisobutiltiocarbamato,

30 2,6-diclorobenzonitrilo,

5                   dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridino,  
                  ácido 2,4-diclorofenoxiacético,  
                  2,4-diclorofenoxiacetato de sodio,  
                  3-amino-2,5-diclorobenzoato de amonio,  
                  S-etil-dipropiltiocarbamato,  
                  S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato,  
                  S-etil-ciclohexiletiltiocarbamato,  
                  ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético,  
                  ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético,  
10                   2,4-bis(3-metoxipropilamino)-6-metiltio-s-triazina,  
                  2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,  
                  2-etilamino-4-isopropilamino-6-metilmercapto-s-tria-  
                  zina,  
                  3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea,  
15                   N,N-dialil- $\alpha$ -cloroacetamida,  
                  N-( $\alpha$ -cloroacetil)hexametenimina,  
                  N,N-dietyl- $\alpha$ -bromoacetamida, y  
                  ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico.

Ejemplos de insecticidas incluyen:

20                   O-etil-S-feniletilfosfonoditioato,  
                  S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato,  
                  metil-O,O-dimetil-o,p-nitrofenilfosforotioato,  
                  1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenilo), y  
                  2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilmetilcarbamato.

25                   Los agentes incitadores sexuales y agentes de reclamo,  
                  incluyen metil-4-alil-2-metoxifenol y terc-butyl-4-cloro-2-  
                  metil ciclohexano-carboxilato. Para encontrar una lista amplia  
                  de composiciones pesticidas adecuadas pueden verse O. Johnson,  
                  Chemical Week, pp. 39-64, junio 21, 1972. Otras composiciones  
30                   adecuadas para usarse según la invención serán evidentes para

Los expertos en esta materia.

Si bien no existe una cantidad crítica de solución no acuosa a aplicar al gránulo, para los expertos en la materia será evidente que una vez llenos los poros, el gránulo no retendrá más líquido. De este modo, el proceso de la invención se pone en práctica de un modo más eficaz con una cantidad de solución no acuosa aproximadamente igual o inferior al volumen de poros disponible de los gránulos. El volumen de poros real puede determinarse por mediciones de la absorción de aceite o mediante técnicas analíticas tales como porosimetría de nitrógeno o mercurio. Es preferible que los poros no estén llenos después de la aplicación de la solución acuosa, permitiendo con ello que la solución acuosa ulteriormente aplicada resida en el volumen de poros restante. De este modo, las dos fases se mantienen en contacto de una forma más eficaz, lo que se traduce en una uniformidad mejorada de la membrana formada en la interfase.

El término "poliisocianato" intenta incluir cualquier molécula orgánica que contenga dos o más grupos isocianato ( $-N=C=O$ ). Cuando tres o más de tales grupos o dos grupos más un tercer grupo reactivo están presentes en una molécula, puede ocurrir la reticulación con otros grupos polifuncionales. La membrana resultante es de estructura particularmente firme. Los poliisocianatos orgánicos que pueden utilizarse en la presente invención incluyen los poliisocianatos alifáticos, alifáticos y aromáticos convencionales. Se prefieren los poliisocianatos aromáticos. Ejemplos de poliisocianatos adecuados son:

hexametileno-1,6-diisocianato

1-cloro-2,4-fenilendiisocianato

m-fenilendiisocianato

p-fenilendiisocianato

4,4'-metilen-bis(fenilisocianato)

2,4-toluenodiisocianato

2,6-toluenodiisocianato

5 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato

4,4'-metilen bis(2-metilfenilisocianato)

3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilendiisocianato

2,2',5,5'-tetrametil-4,4'-bifenilendiisocianato

1,5-naftalenodiisocianato.

10 También pueden utilizarse isocianatos poliméricos tales como polimetilenpolifenilisocianatos, por ejemplo aquellos vendidos con los nombres registrados "Mondur MRS<sup>®</sup>" (Mobay Chemical Company) y "PAPI<sup>®</sup>" (The Upjohn Company). Algunos de los poliisocianatos anteriormente mencionados han mostrado una efi-

15 cacia particular cuando se utilizan en combinaciones de dos o mas. Uno de tales ejemplos es una mezcla 80:20% en peso de los isómeros 2,4 y 2,6 de toluenodiisocianato. Otro de tales ejemplos es una mezcla 65:35% en peso. Estas combinaciones pueden encontrarse en el comercio con nombres registrados tales como

20 "Hylene TM<sup>®</sup>" (E.I. Dupont de Nemours & Co., Inc.), "Nacconate 80<sup>®</sup>" (mobay Chemical Company). También son adecuados para usarse en la presente invención, los productos de adición de poliisocianatos y polioles para formar prepolímeros de isocianato.

Ejemplos incluyen:

25 hexametilendiisocianato y hexanotriol

2,4-toluenodiisocianato y benzocatecol

2,4-toluenodiisocianato y hexanotriol

2,4-toluenodiisocianato y trimetilolpropano

xilendiisocianato y trimetilolpropano.

30 Una lista adicional de poliisocianatos útiles comer-

cialmente disponibles puede encontrarse en Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk y Othmer, 2ª Edición, Volumen 12, Interscience Publishers (1967) en páginas 46-47.

5 Para los expertos en la materia de la encapsulación polimérica será evidente que las propiedades de difusión de la membrana se determinarán por el espesor de la misma. El espesor se determinará por consideraciones tales como velocidad de difusión deseada del material atrapado a través de la membrana y por consideraciones generales de economía del proceso. La  
10 concentración de poliisocianato orgánico en la solución no acuosa determina el espesor de la membrana. De este modo puede utilizarse una amplia gama de concentraciones de poliisocianatos, teniendo en cuenta solamente las consideraciones anteriores. En general, sin embargo, será más conveniente utilizar una con-  
15 centración de poliisocianato de 2 a 75% en peso aproximadamente. Con preferencia, la concentración será de 5 a 50% en peso aproximadamente de la mezcla no acuosa.

En la segunda etapa del proceso, se aplica una solución acuosa que comprende agua y catalizador al gránulo, al  
20 cual ya se había aplicado la solución no acuosa. Para aplicar la solución acuosa puede emplearse el mismo método de aplicación usado para la solución no acuosa. La cantidad de solución acuosa añadida será al menos suficiente para cubrir totalmente todas las superficies líquidas de la solución no acuosa pre-  
25 viamente aplicada. Este resultado se consigue más fácilmente cuando se aplica una cantidad suficiente de solución acuosa para cubrir toda la superficie exterior del gránulo incluyendo to-  
das las aberturas de poros así como las superficies sólidas desnudas exteriormente expuestas del gránulo. Será más conve-  
30 niente aplicar una cantidad en exceso a esta cantidad, particu-

larmente cuando los poros se encuentran menos de totalmente llenos con la fase no acuosa. En este último caso, la solución acuosa en exceso quedará retenida en el volumen de poros previamente sin rellenar por la solución no acuosa. Dicha técnica de aplicación promueve un contacto interfacial más completo entre las dos fases líquidas y un producto que es más fácil de manejar puesto que todo el líquido quedará situado en el interior de los poros y ninguno en la superficie exterior del gránulo.

Los catalizadores adecuados para usarse en la presente invención son aminas terciarias orgánicas básicas y carboxilatos de alquilestaño. Entre dichas aminas se encuentran las monoaminas y poliaminas, así como aminas que contienen otros átomos no carbonados tal como oxígeno. Ejemplos de aminas terciarias útiles en la presente invención son:

triethylamina

triethylendiamina

tri-n-butylamina

trimethylamina

N-methylmorpholine

N,N-dimethylethanolamina

triethanolamina

N,N,N',N',tetramethyl-1,3-butanodiamina

N,N,N',N'-tetraquis-(2-hydroxypropylamina).

Ejemplos de carboxilatos de alquilestaño que son de utilidad como catalizadores en la presente invención, son:

diacetato de dibutylestaño

acetato de tributylestaño

dilaurato de dibutylestaño

laurato de dibutylestaño

maleato de dibutilestano

laurato-maleato de dibutilestano

bis(6-metilaminocaproato) de dibutilestano.

5 La cantidad de catalizador que constituirá una cantidad catalítica y que de este modo será de utilidad en el proceso de la invención, será evidente para los expertos en la materia, pudiéndose emplear cualquier cantidad que aumenta a la velocidad de reacción entre agua y el poliisocianato. El grado de efecto catalítico variará con el isocianato particular empleado, concentración del isocianato en la fase acuosa y temperatura de las soluciones durante el proceso de aplicación. Los poliisocianatos más reactivos y las mayores temperaturas disminuirán la cantidad de catalizador requerido. De este modo, no existe ninguna gama crítica de concentración catalítica. En general, sin embargo, será más conveniente utilizar una concentración de catalizador comprendida entre 0,1 y 10% en peso aproximadamente en la fase acuosa. Con preferencia, la concentración de catalizador será de 0,05 a 5% en peso aproximadamente.

20 Como variante del proceso básico, la velocidad de reacción puede aumentarse aun más mediante un catalizador de transferencia de fases. Promoviendo el contacto entre los reactantes situados en fases separadas, el catalizador de transferencia de fases puede realizar tanto la reacción entre el poliisocianato y el agua como la reacción entre el poliisocianato y su derivado amina. Para conseguir este resultado pueden emplearse los catalizadores de transferencia de fases conocidos. Las sales de amonio cuaternario son ejemplos de tales catalizadores, particularmente cloruro de tricaprilmetilamonio (Aliquat<sup>®</sup> 336) y cloruro de dimetildicocoamonio (Aliquat<sup>®</sup> 221),

ambos productos de General Mills Company, Chemical Division, Kankakee, Illinois.

5 Aunque la temperatura a la cual puede realizarse el proceso de esta invención no es crítica, será más conveniente aplicar las soluciones a temperatura ambiente aproximadamente, entre unos 15 y 30°C. En general, sin embargo, la velocidad de reacción puede aumentarse incrementando la temperatura y el límite superior de la temperatura se determinará por consideraciones tales como estabilidad de los materiales a atrapar en los poros y pérdida de cualquiera de los materiales líquidos por vaporización. Las temperaturas próximas a la temperatura ambiente son particularmente preferidas cuando se emplean componentes tóxicos en el sistema. Dichas sustancias tóxicas pueden ser o bien el material que ha de ser atrapado o bien el poliisocianato.

10

15

Tras terminarse el proceso de revestimiento, puede separarse por evaporación cualquier líquido en exceso no absorbido por los poros del gránulo. Frecuentemente, la separación del líquido en exceso no es necesario, particularmente cuando se utiliza originalmente una cantidad de fase no acuosa inferior a la requerida para llenar los poros. La fase acuosa sin reaccionar en exceso se absorberá entonces por el restante volumen de poros, obteniéndose un gránulo revestido listo para su empleo y de fácil manipulación sin tratamiento adicional.

20

25 A continuación se ofrecen ejemplos específicos que ilustran la preparación de gránulos revestidos según el proceso de la presente invención, así como los efectos resultantes de liberación lenta. Estos ejemplos se incluyen únicamente con fines ilustrativos y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la invención. Dichas limitaciones vienen solamen

30

te indicadas por el contenido de las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS 1 - 11

Ensayo de inmersión en agua.

5 Los ejemplos 1-11 se ofrecen para mostrar los resultados de un ensayo de inmersión en agua para demostrar las propiedades de liberación lenta de los gránulos preparados según la invención. Los materiales utilizados son gránulos Trusorb de un tamaño de malla -24+48 Tyler, el herbicida S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato y el poliisocianato PAPI<sup>®</sup> (un polimetilenpolifenilisocianato, suministrado por The Upjohn Co.).

10 Para preparar los gránulos, se pulveriza una solución del herbicida y PAPI<sup>®</sup> en la relación en peso indicada, empleando aire comprimido y una tobera de pulverización sobre gránulos Trusorb en un tambor rotativo. Antes de la pulverización se añade a la mezcla de herbicida-PAPI<sup>®</sup>, un catalizador de transferencia de fases, cuando se utilice. El catalizador de transferencia de fases empleado es cloruro de tricaprilmetilammonio, un producto de General Mills Co., designado como ALIQUAT 336<sup>®</sup>. La cantidad de solución pulverizada sobre el gránulo es tal que se consiga aproximadamente un 10% en peso de herbicida en el producto final.

15 Después de la primera pulverización, se aplica del mismo modo una segunda pulverización, consistente en una solución acuosa de catalizador de amina a una concentración de 1% en peso aproximadamente, de manera que la cantidad de amina en el producto final sea de 0,1% en peso aproximadamente, excluyendo el agua.

20 Después de la segunda pulverización, se añade una pequeña cantidad de agente humectante al tambor al objeto de facilitar la dispersión de los gránulos revestidos en agua durante

30

el ensayo de durabilidad en agua. El agente humectante empleado es Aerosol OTE<sup>®</sup>, un producto de American Cyanamid Corp., identificado como ester de dioctilo de ácido N-sulfosuccínico.

5           Tras completarse la preparación del gránulo, se determina un valor de pre-ensayo del contenido en herbicida pesando una muestra de los gránulos revestidos y extractando de los mismos el herbicida por reflujo de la muestra en una mezcla 60:40 en volumen de cloroformo y acetona durante una hora. El contenido en herbicida de la mezcla se determina entonces  
10           por un análisis cromatográfico gaseoso empleando un detector fotométrico de llama.

          Para el ensayo de inmersión, se coloca una cantidad de 100 mg de los gránulos revestidos en 2 litros de agua durante un periodo de 48 horas. Los gránulos se filtran entonces del  
15           agua y se determina el contenido herbicida del mismo modo que anteriormente se ha indicado. El valor resultante se divide luego por el valor inicial para dar la cifra indicada en la Tabla I. La primera entrada en la Tabla representa un gránulo sin revestir impregnado con el herbicida solamente. La comparación  
20           con el resto de los resultados demuestra un aumento grande y consistente en la retención de herbicida en los gránulos.

TABLA I

Resultados del ensayo de inmersión en agua después de 48 horas.

Herbicida: S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato, designado como AI (ingrediente activo).

Poliisocianato: PAPI<sup>®</sup>

Gránulo: Trusorb

<u>Ejemplo No</u>	<u>Relación en peso AI:PAPI</u>	<u>Catalizador</u>	<u>% retención AI</u>
1 (control)	1:0	-	0,3
2	1:1	TEA <sup>(a)</sup>	21
3	1:0,25	TEA, 336 <sup>(b)</sup>	1,0
4	1:0,5	TEA, 336	8,0
5	1:1	TEDA <sup>(c)</sup>	18,1
6	1:0,5	TEA	7,0
7	1:0,5	TEA	6,0
8	1:1	TEA, 336	15,5
9	1:1	TEA, 336	17,5
10	1:1	TEA	20,8
11	1:1	TEA, 336	9,5

(a) TEA : trietilamina

(b) 336 : ALIQUAT 336<sup>®</sup>

(c) TEDA: trietilendiamina

EJEMPLOS 12-14

Ensayo en invernadero sobre arrozales

Los ejemplos 12-14 se ofrecen para demostrar la eficacia de las propiedades de lenta liberación de los gránulos revestidos en el control de hierbajos presentes en arrozales. Los gránulos se preparan de la misma manera y a partir de los mismos materiales que anteriormente se ha descrito. El ensayo se efectúa como sigue:

Tubos de plástico de 25,4 x 19 x 14,6 cm se llenan hasta una profundidad de hasta 5,1 cm con 3,6 kgr de una tierra de arena arcillosa, conteniendo 50 ppm de cada uno de cis-N<sub>7</sub> (triclorometil)tio<sub>7</sub>-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida (un fungicida comercial designado como "Captan" <sup>®</sup>) y fertilizante 18-18-18 (conteniendo 18% de N, 18% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 18% de K<sub>2</sub>O sobre una base en peso). Se separan 0,47 litros de tierra, se iguala la tierra restante y se plantan 7 filas a través del ensayo del semillero. Se planta, en filas separadas, tubérculos de juncia amarilla (Cyperus esculentus) y arroz (Oryza sativa). Se emplean entonces los 0,47 litros de tierra para colocar una capa de 1,27 cm sobre las semillas y tubérculos. La tierra plantada se coloca en un invernadero y se irriga mediante riego según sea necesario para mantener húmeda la tierra. Tres días después de la germinación inicial se coloca otra fila de 1,27 cm de profundidad a través del ancho del plano y se plantan semillas de hierba de agua (Echinochloa crusgalli), cubriéndose mediante pinchado conjunto de la tierra en cualquiera de los lados de la fila del semillero. Transcurridos de 7 a 10 días desde la germinación original, se inunda la tierra con 5,1 cm de agua. En el momento de la inundación, las especies de hierba se encontraban en la etapa de dos hojas de 2,54 a 5,1 cm de al-

tura y la juncia tenia una altura de 2,54 cm. Los gránulos pre-  
parados son añadidos entonces a la tierra inundada en una can-  
tidad tal que se consiga una proporción de aplicación equiva-  
lente de 0,84 kgr/hectárea de ingrediente activo (herbicida).  
5 Durante tres semanas después de la aplicación de los gránulos,  
se dejan reposar los tubos y se añade agua en la medida ne-  
cesaria para mantener el nivel de agua. Al final de este pe-  
riodo de tres semanas, las especies se evalúan visualmente con  
respecto al porcentaje de control en una escala de 0 a 100% en  
10 donde 0% representa la ausencia de daños y 100% representa la  
destrucción completa en comparación con un testigo sin tratar.  
El porcentaje de control está basado en los daños totales pro-  
ducidos a las plantas debido a todos los factores.

Los resultados, en términos de porcentaje de control,  
15 se ofrecen en la Tabla II en la cual la primera entrada repre-  
senta un gránulo sin revestir impregnado con herbicidas sola-  
mente. Como en los ejemplos anteriores, la comparación de los  
gránulos sin revestir y revestidos muestra una mejora grande  
y consistente en la eficacia del herbicida debido a las carac-  
20 terísticas de retención del revestimiento.

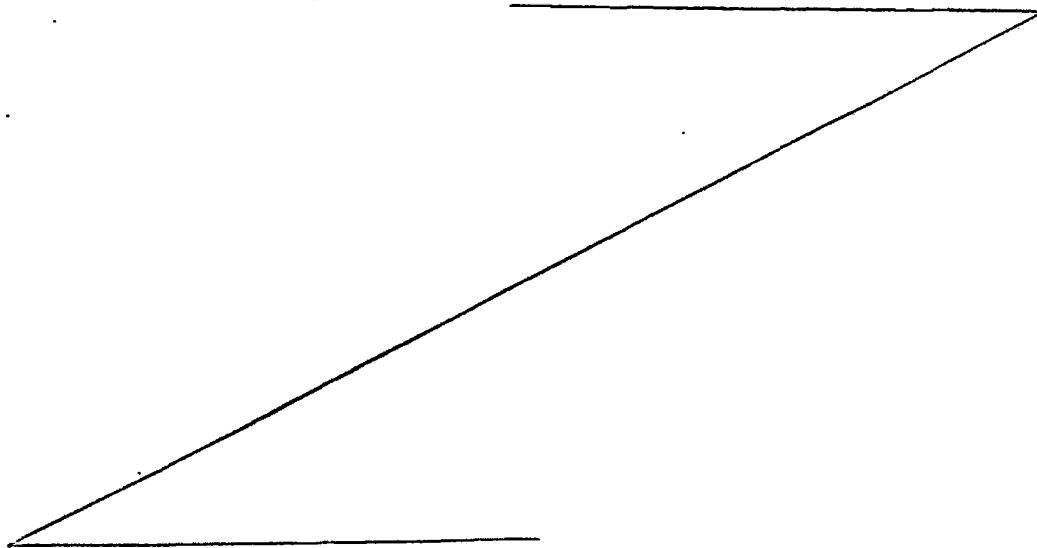


TABLA II

Resultados den ensayo en invernadero después de tres semanas (a 0,84 kg/Ha)

Herbicida: S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato, designado como AI (ingrediente activo)

Poliisocianato: PAPI<sup>®</sup>

Gránulo: Trusorb

<u>Ejemplo No</u>	<u>Relación en peso AI:PAPI<sup>®</sup></u>	<u>Catalizador</u>	<u>% control</u>
12	1:0	-	20
13	1:1	TEA (a)	80
14	1:0,5	TEA	60

(a) TEA: trietilamina.

EJEMPLOS 15-20

Ensayo de volatilidad en aire

Los ejemplos 15-20 se ofrecen para demostrar la forma en la cual la presente invención afecta a la velocidad de liberación de líquidos volátiles a la atmósfera desde los poros de los gránulos. El material granular y el poliisocianato empleados en estos ensayos fueron los mismos que en los ejemplos 1-14. El líquido retenido en los poros de los gránulos (el ingrediente activo) era S-etil-di-n-propiltiocarbamato (Ejemplos 15-17), S-n-propil-di-n-propiltiocarbamato (Ejemplos 18-19) y S-etil-diisobutiltiocarbamato (Ejemplo 20).

Los gránulos fueron preparados y se determinó un valor de pre-ensayo del contenido en ingrediente activo de la forma descrita en los ejemplos 1-11. Para cada experimento, se colocaron muestras de 100 mg de gránulos revestidos y sin revestir, incluyéndose estos últimos con fines comparativos, en un horno ventilado a 50°C durante 2 horas. Las mezclas fue-

ron entonces extraídas del horno y analizadas con respecto a su contenido en tiocarbamato mediante la técnica descrita en los ejemplos 1-11, implicando el reflujo de los gránulos en una mezcla de cloroformo-acetona y la realización de un análisis de cromatografía gaseosa sobre la solución resultante.

5

Los resultados del ensayo se ofrecen en la Tabla III. Las variaciones en la cantidad retenida en el gránulo sin revestir de un ejemplo al siguiente, reflejan las variaciones en las condiciones del horno. Los resultados relativos a los gránulos revestidos y sin revestir en cualquier ejemplo simple, se obtuvieron sin embargo bajo condiciones idénticas, representando muestras experimentadas al mismo tiempo. Cada ejemplo demuestra una mejora significativa en el gránulo revestido con respecto a su contrapartida sin revestir, demostrando un aumento sustancial en el porcentaje de la cantidad original de ingrediente activo retenido en los gránulos después de 2 horas.

10

15

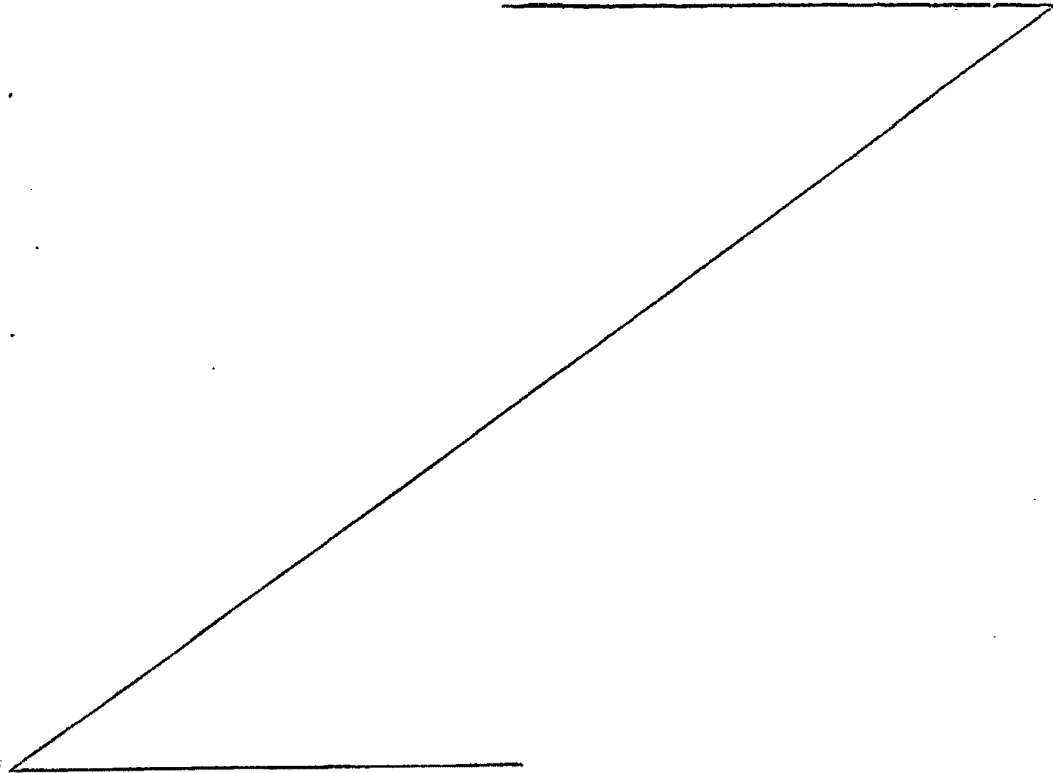


TABLA III

Resultados ensayo de volatilidad en aire después de 2 horas

Ingrediente activo (AI):

Ejemplos 15-17: S-etil-di-n-propiltiocarbamato

Ejemplos 18-19: S-n-propil-di-n-propiltiocarbamato

Ejemplo 20: S-etil-diisobutiltiocarbamato

Poliisocianato: PAPI<sup>®</sup>

Gránulo: Trusorb

<u>Ejemplo No</u>	<u>Relacion en peso AI:PAPI</u>	<u>Catalizador</u>	<u>% retencion AI Sin revestir</u>	<u>AI Revestido</u>
15	2:1	TEA <sup>(a)</sup>	14,9	22,8
16	2:1	TEA	12,7	38,0
17	2:1	TEA	12,7	40,0
18	2:1	TEA	28,4	37,6
19	2:1	TEA	40,7	75,1
20	2:1	TEA	14,4	48,4

(a) Trietilamina

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento para impregnar un gránulo poroso con un material que es al menos parcialmente inmisible con agua, y para sellar dicho material dentro de los poros del gránulo cubriendo las aberturas de dichos poros con una membrana porosa, para llevar a cabo una lenta liberación de dicho material desde el citado gránulo; caracterizado porque comprende las etapas de:

10 (a) aplicar a dicho gránulo una solución orgánica que contiene el citado material y de 2 a 75% en peso aproximadamente de un poliisocianato orgánico; y

15 (b) aplicar a dicho gránulo una solución acuosa que comprende agua y de 0,01 a 10% en peso aproximadamente de un catalizador elegido del grupo consistente en una amina terciaria orgánica básica y un carboxilato de alquilestaño.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato orgánico es un polimetileno-polifenilisocianato.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de poliisocianato orgánico en la solución orgánica es de 5 a 50% en peso aproximadamente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de catalizador en la solución acuosa es de 0,05 a 5% en peso aproximadamente.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones orgánica y acuosa se aplican a una temperatura de 15 a 30°C aproximadamente.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sellado dentro de los poros es S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carboticato.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sellado dentro de los poros es S-etil-diisobutiltiocarbamato.

5

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sellado dentro de los poros es S-propil-dipropiltiocarbamato.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sellado dentro de los poros es S-etil-dipropiltiocarbamato.

10

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sellado dentro de los poros es O-etil-S-feniletilfosfonoditioato.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sellado dentro de los poros es S-etil-ciclohexiletiltiocarbamato.

15

12.- Procedimiento para impregnar un gránulo poroso con un material que es al menos parcialmente inmisible con agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 JUL 1979

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBO  
c. e. Firmado J. Suarez Diaz