

DE LA PROPIEDAD

REGISTRO



ESPAÑA

INDUSTRIAL

31 NUMERO 84 01362		DATOS DE PRIORIDAD 32 FECHA 27-4-1984	33 PAIS HOLANDA	A1	12 PATENTE DE INVENCION 21 NUMERO DE SOLICITUD 542622
					22 FECHA DE PRESENTACION 26 ABR. 1985

71 SOLICITANTES NEDERLANDSE CENTRALE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK		NACIONALIDAD holandesa	
DOMICILIO Juliana van Stolberglaan 148, 2595 CL, THE HAGUE, HOLANDA			
72 INVENTOR(ES) Leendert HUIZER, Ing.			
73 TITULAR(ES)			
11 N.º DE PUBLICACION 8606837	45 FECHA DE PUBLICACION	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO ISOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN
63 Int. Cl. ³ C05G 3/00			
64 TITULO PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR AL MENOS PARTE DE UN SUSTRATO SOLIDO.			

67 RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO) Un sustrato sólido, que contiene ó consiste en una sustancia biológica ó químicamente activa, es revestido con material de revestimiento que contiene al menos un compuesto acrílico ó metacrílico polifuncional, reticulable, polimerizable, tras lo cual el material de revestimiento se somete a polimerización sustancialmente en ausencia de componentes no polimerizables, para formar un revestimiento reticular de polímero sobre la superficie del sustrato sólido. Este revestimiento permite la liberación controlada de sustancia activa desde el sustrato revestido ó bién el acceso controlado de material que reacciona con dicha sustancia activa en el sustrato revestido y la liberación controlada de los productos de reacción resultantes desde el sustrato revestido.
--

La presente invención se relaciona con un sustrato que consiste al menos en parcialmente en una sustancia biológica ó químicamente activa, parte de cuya superficie por lo menos se encuentra revestida con un revestimiento reticular permeable de un polímero. Este revestimiento permite la liberación controlada de sustancia activa desde el sustrato revestido ó bién el acceso controlado del material que reacciona con dicha sustancia activa en el sustrato revestido y la liberación controlada de los productos de reacción resultantes desde dicho sustrato revestido. La invención se relaciona fundamentalmente con un procedimiento para la producción de dicho sustrato revestido.

Ya es conocido el proporcionar sustratos que contienen una sustancia activa con un revestimiento que permite la liberación de dicha sustancia activa al ambiente, y ello de una manera controlada.

De este modo, se conoce en general el revestimiento de fertilizantes particulados. A este respecto se puede hacer referencia a un artículo que aparece en Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 10 (1975), página 233 y bibliografía allí citada.

Según una técnica anterior, un fertilizante, por ejemplo, se mezcla con una solución de un polímero de un compuesto vinílico polar en un disolvente orgánico. Después de la separación del disolvente, las partículas resul-

tan estar revestidas con una capa del polímero.

5 Igualmente, se sabe que los fertilizantes pueden
ser revestidos empleando soluciones acuosas que contienen
una mezcla de un precondensado de 20 a 80 % en peso de un
precondensado aminoplasto y 80 a 20 % en peso de copolíme-
ro de 50 a 90 % en peso de un éster de ácido acrílico ó
metacrílico con un alcohol monovalente no polimerizable,
5 a 30 % en peso de un ácido mono- ó dicarboxílico α, β -
etilénicamente insaturado y 2 a 45 % en peso de otros com-
puestos copolimerizables monoméricos.

10 También, se ha utilizado una solución acuosa de
una mezcla de 20 a 80 % en peso de un precondensado de
aminoplasto y 80 a 20 % en peso de un componente poliéster.

15 Después del revestimiento de los fertilizantes
con las soluciones acuosas, los componentes de estas solu-
ciones endurecen para formar una capa de revestimiento so-
bre las partículas de fertilizante.

20 Para el revestimiento de partículas fertilizan-
tes, de acuerdo con otra técnica anterior, se utilizan co-
polímeros de dicitlopentadieno y aceites secantes ó semi-
secantes y, por otro lado, ya es conocido el empleo de
polímeros de polieno, oleosos, secantes, que son isomeri-
zados bajo la influencia de catalizadores y que se secan
después de la aplicación sobre las partículas.

25 De este modo, ya se ha utilizado una mezcla de

un polímero de polieno conteniendo grupos vinilo libres con un aceite secante y un condensado de aminoplasto lipofílico. Igualmente, se conoce la incorporación de sustancias orgánicas, que hinchán en agua, ó sales, óxidos y/o metales, finamente divididos, en revestimientos plásticos destinados al revestimiento de partículas fertilizantes. Para el revestimiento de fertilizantes se ha utilizado un plástico que es degradable bajo la influencia de la luz ultravioleta.

Por Chemical Abstracts, vol. 78 (1973), página 410, abstracto 28544g se conoce el mezclar granulos fertilizantes con una solución acuosa de acrilamida y la exposición de la mezcla a radiación γ , para proporcionar así un fertilizante polimerizado de lenta liberación y con baja higroscopicidad. Sin embargo, mediante este proceso, se forma, sobre los granulos fertilizantes, un revestimiento soluble en agua de un polímero lineal, el cual retarda de hecho la liberación del fertilizante a la tierra después de haberse colocado en esta última los granulos fertilizantes, pero no permite la liberación controlada del fertilizante durante un largo periodo de tiempo. Una vez que la poliacrilamida se ha disuelto de los granulos, el contenido total de fertilizantes de los granulos llega a ser inmediatamente activo.

Asímismo, es conocido el revestimiento de drogas

5 con polímeros con el fin de asegurar que la liberación de la droga en el tracto gastro-intestinal pueda ser controlada de manera precisa. Se puede hacer referencia a Kirk-Otmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, volumen 17 (1982), página 304 y a la bibliografía allí citada.

10 En los procesos para el revestimiento de partículas con el fin de permitir la liberación controlada de una sustancia activa como anteriormente se ha descrito, se han utilizado soluciones acuosas u orgánicas de polímeros así como mezclas oleosas. El inconveniente de estos procesos conocidos es que el disolvente debe ser separado ó secado y debe llevarse a cabo un endurecimiento durante un tiempo regularmente largo. En el transcurso del mismo, 15 se presenta siempre un estado en el cual el revestimiento de las partículas es viscoso y/o adherente, como resultado de lo cual las partículas se adhieren entre sí, lo cual conduce a la formación de aglomerados así como al daño de la capa de revestimiento aplicada. El inconveniente de dañar las capas de revestimiento puede resolverse, de manera 20 cierta, aplicando más de una de tales capas, pero el inconveniente de la posibilidad de formación de aglomerados persiste todavía.

25 Dicho inconveniente se presenta también cuando se utiliza un procedimiento de acuerdo con la técnica ante-

rior para el revestimiento de granulos de sustancias higroscópicas, en cuyo procedimiento se añaden pequeñas cantidades de un compuesto vinílico polimérico a dichos granulos, disolviendose generalmente el compuesto vinílico en agua ó en un diluyente orgánico ó suspendiendose ó emulsionandose en agua. El revestimiento resultante impide la aglomeración de los granulos higroscópicos. De acuerdo con este último procedimiento, es posible añadir también el compuesto vinílico como un monómero a los granulos y proceder entonces a la polimerización del mismo in situ. Sin embargo, el inconveniente de esta modalidad es que los compuestos vinílicos usados son líquidos con una viscosidad muy baja, de manera que se debe utilizar una cantidad considerable de compuesto vinílico para obtener un revestimiento suficiente, cuyo revestimiento aparecerá además como muy irregular. Si se utilizara este procedimiento para revestir granulos conteniendo una sustancia activa, que se debería liberar al ambiente, la liberación seria insatisfactoria a la vista de la capa gruesa, la cual además reforma una reticula adecuada.

Igualmente, se conoce el tratamiento de granulos fertilizantes con un monómero ó mezcla monómera en estado gaseoso. Como ejemplo, se puede mencionar el revestimiento de granulos de úrea mediante contacto de los mismos con un vapor de metacrilato de metilo, mientras se somete a ra-

diación γ a 60°C. De este modo, se forma un revestimiento de un polímero lineal sobre los granulos, el cual retarda de hecho la liberación del fertilizante, pero no es satisfactorio para controlar la liberación del fertilizante desde los granulos. Si se utilizara este último procedimiento con metacrilato de metilo líquido, se encontrarían los mismos inconvenientes descritos en relación con el procedimiento descrito en el parrafo inmediatamente anterior, especialmente la formación, a la vista de la viscosidad muy baja del metacrilato de metilo, de un revestimiento muy espeso y/o irregular sobre los granulos, el cual no es adecuado para permitir la liberación controlada del fertilizante al ambiente.

Ya se ha descrito también el revestimiento de materiales pulverulentos con un polímero sometiendo el material pulverulento a una descarga eléctrica de alta frecuencia bajo presión reducida, en presencia de al menos un compuesto orgánico polimerizable que se encuentra en estado líquido ó gaseoso ó que puede disolverse en una solución. Se conocen ya ejemplos de compuestos monoméricos polimerizables que tienen una viscosidad muy baja. Es necesario una gran cantidad de dicho monómero para formar un revestimiento completo y el referido revestimiento completo es demasiado grueso para permitir la liberación controlada deseada de la sustancia activa presente dentro del reves-

timiento del polímero.

Se ha encontrado ahora que un sustrato sólido, consistente al menos parcialmente en una sustancia biológica ó químicamente activa, parte de cuya superficie por lo menos está revestida con un revestimiento reticular permeable a base de un polímero acrílico ó metacrílico insoluble en agua, tiene propiedades muy convenientes con respecto a la posibilidad de la liberación controlada de la sustancia activa presente ó con respecto al acceso controlado de material que reacciona con dicha sustancia activa en el sustrato revestido y la liberación controlada de los productos de reacción resultantes desde dicho sustrato revestido. El procedimiento que proporciona dicho sustrato revestido no hace uso de soluciones ó emulsiones poliméricas. El procedimiento comprende poner en contacto la superficie a revestir del sustrato sólido con un material de revestimiento que contiene al menos un compuesto acrílico ó metacrílico polifuncional, reticulable, polimerizable, y someter el material de revestimiento a polimerización prácticamente en ausencia de componentes no polimerizables.

Dado que el procedimiento según la invención se efectúa en ausencia sustancial de componentes no polimerizables, no es necesario separar compuestos volátiles, tales como disolventes.

Los sustratos a revestir pueden ser de cualquier forma y dimensión. En la práctica se revestirán en general fibras, películas y especialmente granulos conteniendo sustancias activas. No siempre es necesario ó conveniente revestir la superficie completa del sustrato que contiene sustancia activa. Este sustrato puede quedar anclado, por ejemplo, sobre soportes sólidos y, en ese caso, únicamente se revestirá las superficies expuestas al ambiente. En el revestimiento, el espesor y la resistencia de la capa resultante se determina de la mayoría de los casos mediante la naturaleza de la sustancia activa del sustrato.

La sustancia biológica ó químicamente activa presente ó que forma parte del sustrato, puede ser de hecho de cualquier naturaleza. Ejemplos de estas sustancias son drogas de cualquier tipo, agentes sazonzantes, aromas, compuestos agroquímicos tales como herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas, fertilizantes, agentes mejoradores del suelo, reguladores del crecimiento vegetal, etc. En muchos casos, el revestimiento se aplica no a sustancias activas puras sino a preparados ó formulaciones de estas sustancias activas. Las formulaciones ó preparados pueden contener cualquiera de los diluyentes, agentes de superficie activa y otros aditivos conocidos en la técnica. Las sustancias activas como las descritas anteriormente pueden ser liberadas de las composiciones revestidas de

manera controlada.

Por otro lado, es factible revestir composiciones catalíticas sólidas con un polímero acrílico ó metacrílico para hacer así posible que el catalizador desarrolle su actividad de manera controlada, al liberarse únicamente de forma gradual hacia el sistema que ha de ser catalizado. Lo mismo se puede decir de las composiciones sólidas conteniendo enzimas, las cuales podrían revestirse de tal modo que el enzima queda retenido dentro del revestimiento, pero se admite desde el exterior, al interior de la composición revestida, un medio, preferiblemente un medio líquido tal como un medio acuoso, que contiene la sustancia que ha de ser sometida a la acción del enzima, liberandose entonces, de manera controlada hacia el ambiente, el producto obtenido por la acción enzimática sobre el medio. Consideraciones similares se pueden aplicar a las composiciones sólidas conteniendo microorganismos, bacterias, etc. En consecuencia, el sustrato puede contener también a la sustancia activa de forma inmovilizada. En estos casos, será el medio del ambiente, el cual será en la mayoría de los casos un líquido, pero que también puede ser un gas, el que penetre a través del revestimiento reticular, actue ó reaccione con la sustancia activa y transporte los productos resultantes fuera del revestimiento del sustrato sólido. El amplio espectro de posibilidades de los reves-

timientos de sustratos sólidos está basado en la variabilidad prácticamente ilimitada de tipos y estructuras de retículas formadas sobre el sustrato como anteriormente se ha descrito, lo que significa que, para cualquier finalidad específica, se puede desarrollar un revestimiento adecuado variando los tipos y/o cantidades proporcionales de los ingredientes del material de revestimiento.

Los compuestos acrílicos y metacrílicos usados en el proceso de la invención son denominados polifuncionales debido a que los materiales de revestimiento adecuados deben tener dos ó más grupos (met)acrílicos, dado que de otra manera no forman una retícula tras la polimerización. Por tanto, los compuestos tales como acrilamida ó metacrilato de metilo no son adecuados. Compuestos adecuados pueden ser, por ejemplo, los representados por las fórmulas generales $R-(-CO-C=CH_2)_n$ ó $R-(-CO-C(CH_3)=CH_2)_n$. En estas fórmulas, n representa un entero de por lo menos 2 y preferiblemente es 2, 3 ó 4; R es, por ejemplo, la mitad de un polialcohol ó poliamina, con la cual las mitades (met)acrílicas forman el material de revestimiento. Este polialcohol ó poliamina puede ser un compuesto monomérico, por ejemplo, 1,6-n-hexanodiol, trimetilolpropano ó pentaeritritol ó compuestos amínicos similares, un compuesto oligomérico, tal como un compuesto dimérico, trimé-

rico ó tetramérico, ó un producto de reacción más complejo, como se desprenderá de los ejemplos específicos ofrecidos más adelante. Estos materiales de revestimiento son, en algunos casos, prepolímeros que tienen funcionalidades (met)acrílicas específicas. Todos los polímeros (met)acrílicos serán referidos además como (met)acrilatos, igualmente cuando los mismos podrían ser considerados como amidas.

Se conocen diversos materiales de revestimiento útiles en el proceso de la invención. Sin embargo, estos compuestos conocidos no han sido utilizados para la presente finalidad. Ejemplos de materiales de revestimiento conocidos, que son adecuados para el proceso de la invención, son los uretano-acrilatos, tal como los vendidos con las marcas de comercio Ebecryl (UCB, Drogenbos, Belgica) y Photomer (Diamond Shamrock Corp.), epoxi-acrilatos, tal como los vendidos con las marcas de comercio Ebecryl, Photomer y Laromer (BASF, Ludwigshafen, República Federal Alemana) y VPS (Degussa, Frankfurt, República Federal Alemana), poliéster-acrilatos tal como los vendidos con la marca de comercio Laromer, poliéter-acrilatos así como amina-acrilatos, tal como los vendidos con la marca de comercio Uvecryl (UCB, Drogenbos, Belgica). Estos (met)acrilatos son productos líquidos.

La viscosidad de los materiales de revestimiento, los cuales serán referidos a continuación igualmente

como lacas, es un factor muy importante. Si la viscosidad es demasiado baja, la laca usada será demasiado fina y el revestimiento aplicado se dañará prontamente. Si la viscosidad es muy alta, las partículas se pueden adherir fácilmente entre sí. La viscosidad más apropiada se determinará también por la técnica de revestimiento empleada y por el tipo de sustrato revestido. Por tanto, es difícil proporcionar datos cuantitativos absolutos respecto a la viscosidad. En la práctica, cualquier experto podrá determinar la viscosidad más adecuada por medio de simples ensayos. La viscosidad se puede ajustar también usando mezclas de materiales de revestimiento en cuyo caso se puede decir, para cada mezcla que se influencia la velocidad de liberación de la sustancia activa desde el sustrato ó el acceso de medio reaccionante al sustrato.

El espesor de la capa de laca final depende del tipo de material de revestimiento y/o de sustrato utilizados y de la velocidad de liberación deseada y puede variar se dentro de amplios límites, por ejemplo, entre 5 y 100 micras. Dichos espesores pueden ser determinados fácilmente por cualquier experto en esta materia.

Ejemplos de materiales de revestimiento de baja viscosidad son diacrilato de triisopropilenglicol, diacrilato de 1,6-n-hexanediol y triacrilato de trimetilolpropano. Estos acrilatos son copolimerizados con los acrilatos

más viscosos, los cuales se pueden disolver en los mismos.

En diversos casos, puede ser conveniente incorporar en el material de revestimiento, uno ó más monómeros polimerizables monofuncionales, con el fin de modificar las propiedades del material de revestimiento ó de la capa resultante. Estos compuestos monofuncionales, que pueden ser también (met)acrilatos, como tales no forman una retícula, cuando se someten a polimerización, pero modifican la retícula formada por los (met)acrilatos polifuncionales con los cuales se copolimerizan. Ejemplos de tales monómeros monofuncionales son ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres (met)acrílicos, N-vinilpirrolidona, vinilpiridina y estireno. Estos compuestos copolimerizan con los acrilatos ó metacrilatos reticulables ó son al menos inmovilizados en la capa de revestimiento obtenida sobre el sustrato.

Durante el revestimiento, se forma una retícula sobre la superficie revestida. Factores determinantes de la eficacia de la retícula en la liberación controlada de sustancia activa a partir del sustrato son, inter alia, la polaridad de la capa de revestimiento reticulada, la rigidez ó movilidad de las cadenas poliméricas en la retícula, el ancho de malla de la retícula y la forma en la cual el material de la retícula reacciona sobre el ambiente en el cual se introducen los sustratos revestidos. Así,

por ejemplo, cuando se emplea una capa de revestimiento que tiene un caracter ligeramente polar, se presenta lentamente, por regla general, la liberación de la sustancia polar activa a partir del sustrato. Cuando la capa de revestimiento posee un caracter fuertemente polar, ocurre una liberación más rápida.

La forma de efectuar la polimerización ya es conocida en la técnica. Los acrilatos ó metacrilatos usados como materiales de revestimiento se polimerizan mediante un mecanismo de radicales libres. La polimerización puede ser una polimerización térmica usando un peróxido como iniciador. Preferiblemente, sin embargo, la polimerización se efectúa bajo la influencia de radiación, la cual inicia la formación de radicales libres. La formación de radicales tiene lugar, por ejemplo, directamente a través del empleo de haces electrónicos (radiación β) ó de radiación γ , pero puede tener también lugar a través del uso de luz ultravioleta. En este último caso, se añade preferiblemente un fotoiniciador al material de revestimiento. Las técnicas de radiación son conocidas en la técnica. Como fotoiniciadores a utilizar junto con luz ultravioleta, por ejemplo, pueden citarse compuestos conocidos tales como bencil-cetales, éteres de benzoina, derivados de acetofenona, éteres de cetoximas, benzofenona, bencilo ó tioxantonas. Estos fotoiniciadores se pueden emplear, si es nece-

sario, junto con co-iniciadores, tales como aminas terciarias alifáticas. En el caso de la polimerización bajo la influencia de radiación, la polimerización tiene lugar rápidamente a temperatura ambiente, por lo que es innecesario calentamiento alguno.

5

En el transcurso de este proceso de revestimiento de sustratos con polímeros, que se forman in situ sobre las partículas; se presenta igualmente un estado en donde el revestimiento es viscoso y adherente. Sin embargo, el periodo durante el cual se presenta la gama de viscosidad crítica es tan pequeño que apenas se verifica la formación de aglomerados y daños. Este periodo es en general inferior a 1 minuto y, en muchos casos, asciende a 0,2-10 segundos, por ejemplo, 0,5 a 1 segundo. Debido a este endurecimiento extraordinariamente rápido de la capa de revestimiento, el proceso de revestimiento se puede realizar fácilmente de manera continua. Si la capa de revestimiento es demasiado fina ó tiene una resistencia mecánica inadecuada, el proceso de revestimiento se puede repetir una vez ó varias veces y, en ese caso, pueden entrarse también diferentes materiales de revestimiento para las distintas capas de revestimiento. De este modo, no solo la capa de revestimiento adquiere la resistencia mecánica deseada, sino que también es posible controlar la velocidad de liberación de la sustancia activa a partir del sustrato y ajus-

10

15

20

25

tarla exactamente para cada sustancia activa por separado. Por medio de experimentos, los expertos en esta materia podrán determinar, con respecto a cada material a revestir y a cada material de revestimiento, el control óptimo de la velocidad de liberación de la sustancia activa a partir del sustrato.

El revestimiento del sustrato puede realizarse continua ó discontinuamente. Por ejemplo, si se ha de revestir un material particulado, éste se puede mezclar con la laca, mientras se agita cuidadosamente, y posteriormente los granulos húmedos se ponen en un estado fluido por encima de un filtro de cristal a través del cual se pasa nitrógeno. También es posible poner las partículas a revestir en estado fluido con ayuda de un gas portador e introducir a continuación la laca usada para el revestimiento en el lecho fluido en corrientes paralelas con el gas portador, al mismo tiempo que el conjunto se expone posteriormente a radiación. Las partículas revestidas con la laca endurecida se retiran entonces del lecho fluido. Puede observarse en este contexto que el revestimiento de los granulos fertilizantes en un lecho fluido es ya una técnica conocida per se.

En varios casos, puede ser importante que la liberación de la sustancia activa a partir del sustrato revestido no tenga lugar inmediatamente. Se ha encontrado

que, en diversos casos, el sustrato revestido muestra un cierto periodo de inducción, es decir, un periodo en el cual ya está presente en el ambiente particular en donde debe ocurrir la liberación de la sustancia activa, pero durante el cual no se verifica aún ninguna liberación. Esto puede ser atribuido probablemente al hecho de que la capa de revestimiento debe saturarse en primer lugar con agua procedente del ambiente con el fin de que pueda iniciarse la disolución de la sustancia activa a partir del sustrato. Pueden conseguirse fácilmente periodos de inducción comprendidos entre 1 y 9 horas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin limitarla de modo alguno a las modalidades allí mostradas.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo un grán número de ensayos con respecto al revestimiento de granulos fertilizantes con lacas. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla A. Los ensayos hicieron uso de los siguientes materiales de partida:

Fertilizantes

El fertilizante consistia en NPK 19-6-12.

Materiales comparativos

Osmocote, un producto vendido por Sierra Chemi-

cal Europe B.V., granulos fertilizantes provistos de una capa de revestimiento a base de aceites secantes, dicitlopentadieno y anhídrido maléico.

5 Ebecryl 170 PA, un derivado acrilato que tiene una viscosidad Höppler de 5.200 mPa.s a 25°C.

Diluyentes

NVP, N-vinil-2-pirrolidona, un producto comercial.

10 TPGDA, diacrilato de triisopropilenglicol, un líquido que tiene un índice hidroxilo inferior a 70, un índice de acidez inferior a 1 y una viscosidad Höppler de 10 - 20 mPa.s a 25°C.

15 HDDA, diacrilato de 1,6-n-hexanediol, que tiene un índice de hidroxilo inferior a 25, un índice de acidez inferior a 1 y una viscosidad Höppler inferior a 10 mPa.s a 25°C.

Epoxi-acrilatos

20 Ebecryl 605, una solución de 75 % en peso de Ebecryl 600 en TPGDA. Ebecryl 600 es un oligómero de un epoxi-acrilato de cadena recta, que tiene un peso molecular de 500 y una viscosidad Höppler de 4.000 mPa.s a 60°C.

Ebecryl 605 tiene una viscosidad Höppler de 7.500 mPa.s a 25°C.

25 Ebecryl 1608, una solución de 80 % en peso de Ebecryl 600 en OTA 480, que tiene una viscosidad Höppler

de 1.000 mPa.s a 60°C.

VPS 1960, una resina de prepolímero a base de aceite de soja epoxidado, que tiene un índice de acidez inferior a 20, un peso molecular de 1.200 y una viscosidad de 25.000 mPa.s a 25°C.

Photomer 3049, una resina epoxi-acrítica aromática, modificada con ácido graso, que tiene un índice de acidez de 2 y una viscosidad de 4.000 mPa.s a 60°C.

Uretano-acrilatos

Ebecryl 204, una solución de 75 % en peso de un uretano-acrilato aromático en HDDA, que tiene una viscosidad de Höppler de 17.000 mPa.s a 25°C, y un peso molecular de 2.000.

Ebecryl 210, un uretano-acrilato aromático de cadena recta, que tiene una viscosidad Höppler de 3.500 mPa.s a 60°C y un peso molecular de 1.500.

Ebecryl 284, una solución de 88 % en peso de un uretano-acrilato alifático en HDDA, que tiene una viscosidad Höppler de 7.500 mPa.s a 25°C, y un peso molecular de 1.200.

Photomer 4094, un uretano-acrilato alifático trifuncional que tiene una viscosidad de 100 mPa.s a 25°C y un índice de acidez de 0,5.

Photomer 4127, un uretano-acrilato alifático difuncional, que tiene un índice hidroxilo de 40, un indi-

ce de acidez de 0,5 y una viscosidad de 14 a 20 mPa.s a 25°C.

5 Photomer 4149, un uretano-acrilato alifático trifuncional que tiene un índice de acidez de 0,5 y una viscosidad de 70 - 85 mPa.s a 25°C.

Poliéster-acrilato

Laromer PE 55 F, un poliéster-acrilato que tiene una viscosidad de 30.000 a 50.000 mPa.s y un índice de acidez inferior a 5.

10 Poliéter-acrilato

Un poliéter-acrilato que tiene dos grupos acrilato terminales, como resultado de lo cual puede reticularse mediante polimerización radical, se prepara acrilando un poliéter-diol, el cual contiene un bloque de óxido de propileno, con un bloque de óxido de polietileno en cualquiera de los lados. El peso molecular del bloque de óxido de polietileno es de 1750 y el peso molecular de los bloques de óxido de polietileno es de 250 en total, de manera que el peso molecular total es de 2.000. El poliéter-diol descrito se encuentra en el comercio con la marca comercial Pluriol PE 6100 (BASF, Ludwigshafen, República Federal Alemana).

20

Agente de flujo

25 Ebecryl 350, un diacrilato de polisiloxano que tiene una viscosidad Höppler de aproximadamente 250 mPa.s

a 25°C, y un índice de acidez inferior a 1.

Ebecryl es una marca comercial registrada de UCB, Drogenbos, Belgium.

5 VPS es una marca registrada de Degussa, Frankfurt, República Federal Alemana.

Photomer es una marca registrada de Diamond Shamrock Corporation.

Laromer es una marca registrada de BASF, Ludwigshafen, República Federal Alemana.

10 Todas las composiciones de lacas usadas para los ensayos contenían 4 % del fotoiniciador Irgacure 651 (una marca registrada de Ciba-Geigy, Basilea), bencil-dimetilcetal.

15 Todos los ensayos, los granulos fertilizantes fueron revestidos como sigue con la laca. La laca fué añadida a los granulos, con cuidadosa agitación. A continuación, los granulos húmedos fueron puestos en estado fluido sobre un filtro de cristal a través de lo cual se pasó nitrógeno. En este estado fluido, fueron irradiados durante
20 3 minutos por medio de seis lámparas tubulares de mercurio de baja presión que emitían radiación UV entre 300 y 460 nm. El estado fluido únicamente se presentó una vez que la laca endureció parcialmente. En varios casos, el revestimiento con la laca, en la forma descrita fué
25 repetido una ó varias veces con el fin de limitar al mini-

mo el efecto de daños del revestimiento de laca. El espesor de la capa de laca se ofrece en la tabla A.

5 Una vez revestidos los granulos fertilizantes con la laca, se mide la velocidad de liberación del fertilizante a partir de los granulos, hacia agua desmineralizada, por medio de la conductividad a 20°C. Para este fin, se bombean continuamente 150 ml de agua, por medio de una bomba peristáltica, a una velocidad de 35 ml/minuto, a través de un lecho de 30 gramos de granulos y a través de la
10 célula de medición de un medidor de conductividad, para registrar así continuamente la conductividad. La velocidad de liberación es la velocidad media de disolución, medida en el período después del periodo de inducción, hasta que se ha disuelto el 50 % del fertilizante originalmente presente en los granulos. La velocidad de liberación se ofrece como el peso de fertilizante disuelto por
15 minuto, expresado como un porcentaje del peso del fertilizante originalmente presente en los granulos.

20 La Tabla A demuestra que la velocidad de liberación del fertilizante no revestido es elevada, como cabria esperar naturalmente. Los granulos Osmocote provistos ó no de una capa de laca adicional, exhiben una velocidad de liberación muy lenta.

25 Las lacas de epoxi-acrilato usadas son por sí mismas demasiado viscosas de manera que únicamente se pue

den emplear cuando se utiliza un diluyente reactivo el cual es inmovilizado completamente durante el endurecimiento. Los ensayos E1, E2, E3 y E4 muestran la influencia de la viscosidad de la laca sobre la calidad de la capa de laca única endurecida. Cuando se utiliza una laca que es demasiado diluida (ensayo E1) ó que es demasiado espesa (ensayo E4), la velocidad de liberación fué demasiado elevada, debido a daños producidos en la laca. Empleando una viscosidad más apropiada (ensayos E2 y E3), la laca resultó menos dañada, lo cual se manifiesta por sí mismo en una velocidad de liberación mucho más lenta.

Los ensayos E5, E6, E7, E8 y E9 muestran que una vez revestidos los granulos fertilizantes con tres capas de laca, estos granulos exhiben un periodo de liberación regularmente considerable, siendo, sin embargo, la velocidad de liberación superior a la de los granulos Osmocote, para los cuales el periodo de inducción, por otro lado, es de cero.

Cuando se utilizan revestimientos a base de uretano-acrilatos, se ha encontrado que el empleo de los mismos conduce a velocidades de liberación y periodos de inducción muy diferentes. En los ensayos U1 a U8 se puede ver que la velocidad de liberación es bastante alta, lo cual es debido a la baja viscosidad del material de revestimiento usado. En los ensayos U9, U10, U11, U12, U13 y

U14 se obtuvieron bajas velocidades de liberación, lo cual es debido a la viscosidad superior considerable del material de revestimiento en comparación con los ensayos U1 a U8. Sin embargo, en estos casos el contenido en acrilato fué superior al contenido en acrilato de las lacas de epoxi-acrilato usadas. En estos casos, no obstante, no siempre se presentó un periodo de inducción.

Los ensayos U12 y U13 muestran además que también es posible aplicar capas de laca de diferentes tipos con el fin de controlar el tiempo de inducción y la velocidad de liberación. El ensayo U14 proporciona un ejemplo de velocidad de liberación que es casi la misma que la del material comparativo V2.

El ensayo U13 muestra que cuando se utiliza un agente de flujo (Ebecryl 350), se formó una capa superior que tenía un periodo de inducción muy largo, pero, por otro lado, la velocidad de liberación fué de nuevo algo más elevada.

Al utilizar el poliéster-acrilato PE 55 F, se encontró que, después de 350 minutos, la velocidad de liberación incrementa rápidamente, en particular de 0,02 a 0,07 aproximadamente.

La Tabla A muestra claramente que es posible, para cualquier experto en esta materia, encontrar el revestimiento óptimo para cada caso particular, llevando a cabo simples ensayos.

Tabla A (continuación)

III uretano-acrilatos									
U1	Photomer 4127	78,5	NVP	17,5	2		10	2	1,33
U2	Photomer 4127	78,5	NVP	17,5	1	0,033	10	2	0,8
U3	Photomer 4127	96			1	0,033	10	2	0,9
U4	Photomer 4127	96			2	0,050	15	20	0,16
U5	Photomer 4127	96			3	0,033	10	20	0,16
U6	Photomer 4094	96			3	0,033	10	12	0,19
U7	Photomer 4149	96			3	0,033	10	5	0,41
U8	Photomer 4149	96			3	0,050	15	6	0,21
U9	Ebecryl 210	64	TPGDA	32	3	0,10	50	0	0,018
U10	Ebecryl 204	64	TPGDA	32	3	0,10	50	0	0,01
U11	Ebecryl 284	64	TPGDA	32	3	0,10	50	0	0,0086
U12	Ebecryl 284	78	TPGDA	18	1	0,033			
					4		50	50	0,014
U13	VPS 1960	78	TPGDA	18	2	0,066			
	Ebecryl 284	78	TPGDA	18	1	0,033			
					4		50	500	0,020
	VPS 1960	78	TPGDA	16	2	0,066			
			Ebecryl 350	2					
U14	Ebecryl 284	78	HDDA	18	3	0,10	50	0	0,006
IV Otros									
P1	PE 55 F	72	TPGDA	24	3	0,10	50		0,052
P2	poliéster-acrilato	78	HDDA	18	4	0,10	50	120	0,028

Tabla A

Influencia de la composición de revestimiento de laca en los granulos fertilizantes sobre el periodo de inducción y velocidad de liberación de estos granulos.

Todas las capas de laca contienen 4% en peso de fotoiniciador.

I Materiales Comparativos

Ensayo

Ensayo		Epesor capa, micras	Periodo de inducción minutos	Velocidad de liberación
V1	Fertilizante sin revestir	0	0	20
V2	Osmocote	50	0	0,005
V3	Osmocote + Ebecryl 170 PA (0,033 g de laca/g de fertilizante)	60	0	0,00314

II epoxi-acrilatos

Ensayo	Tipo	Contenido, % en peso	Diluyente	Contenido, % en peso	Numero de etapas de revestimiento	Carga, g de laca/g de fertilizante	Epesor capa, micras	Periodo de inducción minutos	Velocidad de liberación
E1	Ebecryl 605	25	NVP	71	1		10		8,0
E2	Ebecryl 605	61	NVP	35	1		10		0,9
E3	Ebecryl 605	79	NVP	17	1		10		0,8
E4	Ebecryl 605	87	NVP	9	1		10		7,0
E5	VPS 1960	24	TPGDA	72	3	0,10	50	75	0,07
E6	VPS 1960	48	TPGDA	48	3	0,10	50	220	0,056
E7	Ebecryl 1608	24	TPGDA	72	3	0,10	50	150	0,063
E8	Ebecryl 1608	48	TPGDA	48	3	0,10	50	200	0,063
E9	Photomer 3049	48	TPGDA	48	3	0,10	50	160	0,049

Ejemplo 2

Con el empleo del método de revestimiento del ejemplo 1, pero con una lámpara HPA 400 (una lámpara de haluro metálico de presión media que emite radiación UV entre 300 y 400 nm) como fuente de radiación, se obtuvieron granulos de la composición insecticida y nematocida comercial Vydate 10 G^R (E.I. du Pont de Nemours & Co.). Esta composición es un producto granulado de libre fluencia que contiene, como compuesto activo, 10 % en peso de oxamyl, el cual tiene el nombre químico metil-N',N'-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tio-oxamimidato, cuyo compuesto activo es adsorbido sobre partículas de arcilla.

Los resultados de los ensayos se ofrecen en la Tabla B. La descripción de los materiales de revestimiento puede encontrarse en el ejemplo 1. Cada una de las composiciones de revestimiento contenia 4 % en peso del fotoiniciador Irgacure 651. En cada uno de los ensayos, han sido utilizado tres etapas de revestimiento, cada una de las cuales se aplicó la misma cantidad de laca. En cada ensayo, se han revestido 15 gramos de partículas Vydate 10 G y las partículas revestidas han sido examinadas. La liberación del oxamyl fué determinada como sigue: Las partículas revestidas se ponen en agua desmineralizada (10 partes en peso de agua por parte en peso de partícula revestida) y la liberación tuvo lugar bajo condicio-

nes estáticas. El contenido en oxamyl de la fase acuosa
fué determinado por cromatografía de líquido de alta presión. Los valores de la liberación indicados en la Tabla B son las cantidades de oxamyl en la fase acuosa como un porcentaje en peso de la cantidad originalmente presente en la composición.

A partir de los resultados ofrecidos en la Tabla B se desprende que, ya después de 1 hora, se ha liberado una cantidad considerable de oxamyl, de modo que mediante el uso de las composiciones revestidas de acuerdo con la invención, se garantiza una protección inmediata contra insectos y nemátodos. Sin embargo, esta protección es de una duración mucho mayor que la protección proporcionada por las composiciones no revestidas de las cuales el oxamyl se libera ya de manera completa después de 1 hora. Al comparar los resultados de los ensayos 1-4 con los resultados de los ensayos 5-8, se deduce que la liberación de oxamyl es retardada cuando la capa aplicada es más gruesa. Sin embargo, finalmente se libera toda la sustancia activa en el transcurso del tiempo, lo cual significa que la laca no impide que la sustancia activa abandone al granulo de manera completa.

Tabla B

Ensayo	Tipo	Contenido, % en peso	Diluyente	Contenido, % en peso	Número de etapas de revestimiento	Carga, g de laca/g de Vydate 10 G	liberación (%) después de			
							1 h	2 h	28 h	48 h
1	Ebecryl 605	79	NVP	17	3	0,3	52	62	80	95
2	Ebecryl 1608	48	TPGDA	48	3	0,3	53	53	57	85
3	Photomer 4127	96			3	0,3	50	54	55	87
4	Ebecryl 284	64	TPGDA	32	3	0,3	64	69	73	99
5	Ebecryl 605	79	NVP	17	3	0,25	59	76	85	100
6	Ebecryl 1608	48	TPGDA	48	3	0,25	50	65	65	95
7	Photomer 4127	96			3	0,25	76	75		98
8	Ebecryl 284	64	TPGDA	32	3	0,25	76	75	85	90
Sin revestimiento (control)							100			

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para revestir al menos parte de un sustrato sólido, el cual consiste por lo menos parcialmente en una sustancia biológica ó químicamente activa, efectuándose el revestimiento con un polímero, caracterizado porque comprende poner en contacto la superficie a revestir del sustrato sólido con un material de revestimiento que contiene al menos un compuesto acrílico ó metacrílico polifuncional, reticulable y polimerizable; y someter el material de revestimiento a polimerización prácticamente en ausencia de componentes no polimerizables.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos de material de revestimiento que tienen 2, 3 ó 4 funciones (met)acrilato.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el material de revestimiento se emplean uno o más compuestos del grupo consistente en uretano-(met)acrilatos, epoxi-met(acrilatos, poliéster-(met)acrilatos, poliéter-(met)acrilatos y aminas-(met)acrilatos.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el material de revestimiento se incorpora, como modificador uno ó más monómeros polimerizables monofuncionales.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un material de revestimiento consistente en una mezcla líquida de uno ó más compuestos de alta viscosidad y uno ó más compuestos de baja viscosidad.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de revestimiento se polimeriza bajo la influencia de radiación la cual inicia la formación de radicales libres.

 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean haces electrónicos, radiación gamma o luz ultravioleta.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se emplean luz ultravioleta para realizar la polimerización del material de revestimiento y porque se añade un fotoiniciador a dicho material de revestimiento.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato a revestir es un material sólido en partículas.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se reviste un material elegido del grupo consistente en drogas, sustancias sazonzantes, aromatizantes, productos agroquímicos, fertilizantes, composiciones catalíticas, composiciones conteniendo microorganismos y composiciones conteniendo enzimas.

25 11.- Procedimiento para revestir al menos parte de un sustrato sólido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ABR. 1985

NEDERLANDSE CENTRALE ORGANISATIE
VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK
ONDERZOEK

J. M. GOMEZ ARBO Y POJBO
P. P. Firmado: FILAR DOMINGUEZ M.