

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.469

REQUERENTE: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, nor-
-te-americana, com sede em Wilmington,
Estado de Delaware, Estados Unidos da
América,

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de grânulos de
libertação controlada"

INVENTORES: Stanley Tocker,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

U.S.A., 12 de Janeiro de 1990, sob o N.º 07/464,434,

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GRÂNULOS
DE LIBERTAÇÃO CONTROLADA"

A presente invenção diz respeito a um processo simplificado para a preparação de grânulos de libertação de pesticidas.

Os pesticidas de libertação controlada sob a forma de composições granulares são já conhecidos há algum tempo.

No pedido de patente de invenção britânica Nº 2 007 095-A descreve-se um processo para a preparação de grânulos biologicamente activos de libertação controlada mediante mistura de um ingrediente activo com um poliisocianato e de um ou mais compostos que têm um átomo de hidrogénio activo, seguido de granulação. A fase de granulação requer equipamento especializado, tal como um leito fluidizado ou um secador de pulverização.

A patente de invenção Nº 4 223 070 descreve um processo para a preparação de grânulos de libertação controlada que compreende o revestimento de grânulos porosos inertes com uma solução de um poliisocianato orgânico activo, seguido da aplicação de uma solução aquosa de catalisador de polimerização em um passo adicional.

O pedido de patente de invenção japonesa Nº 58-82303 (KoKai Nº 59-206302) descreve um processo que compreende a aplicação de um revestimento de um componente activo sobre um veículo granular com um composto orgânico contendo hidroxilo ou água, um "agente tensioactivo não-iônico" de fórmula geral $RO(CH_2CH_2O)_nCONHX$ na qual R representa um grupo alquilo C_1-C_4 , n representa um número de 1 a 120 e X representa um resíduo di- ou poliisocianato.

No entanto torna-se necessário dispôr de grânulos de libertação controlada aperfeiçoados preparados por um processo simples em equipamento de mistura convencional.

De acordo com a presente invenção descobriu-se um processo aperfeiçoado para a preparação de grânulos de libertação controlada, que é muito mais versátil e conveniente do que os processos referidos antes. Não são necessários adjuvantes ou dissolventes no processo da presente invenção. Não é necessário efectuar um tratamento com uma solução aquosa de catalisador, tal como se descreve na patente de invenção norte-americana Nº 4 223 070, e esse tratamento poderia conduzir a um revestimento polimérico não uniforme devido a um humedecimento não uniforme. O processo da presente invenção pode ser aplicado a grânulos porosos ou não porosos, enquanto o processo da patente de invenção norte-americana Nº 4 223 070 é apenas aplicável no primeiro caso. Também o processo da patente de invenção norte-americana Nº 4 223 070 requer a dissolução do componente activo no poliisocianato, enquanto o processo da presente invenção não tem esta exigência. Muitos pesticidas não se dissolvem

em poliisocianatos e, em alguns casos, o material biologicamente activo pode ser destruído mediante reacção com o poliisocianato.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de grânulos de libertação controlada de pesticidas para a aplicação directa que consiste essencialmente em revestir um veículo granular contendo um pesticida e um composto poli-hidroxiado ou água com um poliisocianato líquido e um catalisador de polimerização, opcionalmente a temperaturas elevadas, do que resulta uma polimerização interfacial para se obter uma barreira de poliureia ou poliuretano reticulado sólida.

O termo pesticida refere-se a compostos químicos solúveis em água ou insolúveis em água, normalmente conhecidos como herbicidas, fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, mitocidas, virucidas, algicidas, bactericidas, agentes de regulação do crescimento de plantas, e os seus sais aceitáveis em agricultura. São preferidos os pesticidas que podem ser por si próprios directamente aplicados ao solo. Dá-se maior preferência aos herbicidas escolhidos nas classes das sulfonilureias, imidazolinonas, uracilos e dinitroanilinas herbicidas; e insecticidas escolhidos nas classes dos carbamatos e fosfonatos insecticidas. São especialmente preferidos os seguintes compostos:

2-[[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]carbonil]-
-amino]-sulfonil]-metilbenzoato de metilo (bensulfuron);
5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracilo (bromacil);
 α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-tolui-
dina (trifluralin);
N,N-dimetil-2-metilcarbamoiloxiimino-2-(metiltio)-
-acetamida (oxamyl);
O,O-dietilfosforo-ditoato de S-tert-butiltiometil
(terbufos); e
O-(1,2,2,2-tetracloroetil)-fosforotioato de O,O-dieti-
lo.

Por veículo granular entende-se qualquer ma-
terial sólido inerte poroso ou não poroso, como areia, ar-
gilas agregadas, tais como caulinite, bentonile e atapulgite,
vermiculite e sais granulares ou compostos orgânicos, tais
como açucares, ureia, carbonato de potássio ou de cálcio,
nitrato de amônio e outros fertilizantes granulares. A de-
signação veículo granular também inclui grânulos dispersá-
veis em água de que são exemplos Glean^R 75 DF, Pinnacle^R
DF e Londax^R 60 DF, que são produtos da E.I. du Pont de
Nemours and Company, Wilmington, DE. De preferência os grâ-
nulos têm dimensões compreendidas entre cerca de 150 e
4000 micra, com maior preferência entre 250 e 2000 micra.

A designação composto poli-hidroxilado refe-
re-se a compostos químicos orgânicos que contêm dois ou
mais substituintes hidroxilo livres, de que são exemplos os
glicos, a glicerina ou outros álcoois poli-hidroxilados ou
as suas misturas, no estado líquido ou no estado sólido com

baixo ponto de fusão. Dá-se preferência ao etilenoglicol ou ao propilenoglicol.

O termo poliisocianato refere-se a qualquer composto orgânico alifático, alicíclico ou aromático com dois ou mais substituintes isocianato (-NCO) que sejam sólidos com baixo ponto de fusão ou estejam no estado líquido à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Os exemplos apropriados de poliisocianato incluem os seguintes:

hexametileno-1,6-diisocianato;

m-fenileno-diisocianato;

p-fenileno-diisocianato;

2,4-tolueno-diisocianato;

2,6-tolueno-diisocianato;

1,5-naftaleno-diisocianato;

ciclo-hexano-2,4-diisocianato;

1-metilciclo-hexil-2,6-diisocianato; e

tolueno-2,4,6-triisocianato;

ou as suas misturas no estado líquido.

São preferidos os polifenilisocianatos ligados por metileno, cujos exemplos incluem os produtos comercializados sob as marcas comerciais "Mondur MRS^R" (Mobay Chemical Co.) e "PAPI^R" (Dow Chemical Co.); dando-se maior preferência ao mencionado em último lugar.

São apropriados como catalisadores de polimerização as aminas terciárias orgânicas e os ésteres carboxílicos de alquil-estanho. Os catalisadores preferidos são a trietilamina, trimetilamina, trietilenodiamina, tri-n-butil-

amina, N-metil-morfolina, trietanolamina, dilaurato de dibutil-estanho, diacetato de dibutil-estanho, acetato de tributil-estanho, laurato de dibutil-estanho e maleato de dibutil-estanho. Dá-se maior preferência ao dilaurato de dibutil-estanho.

O processo consiste em adicionar o poliisocianato e o catalisador de polimerização que contém pesticida e água ou o composto poli-hidroxilado, à temperatura ambiente ou a uma temperatura mais elevada. De preferência a temperatura está compreendida entre cerca de 23°C e 35°C. As quantidades de poliisocianato e de catalisador de polimerização utilizadas na reação estão compreendidas entre cerca de 1 e 20% e entre 0 e 5% em peso, respectivamente; de preferência a quantidade de catalisador está compreendida entre 0,05 e 1%. Pode adicionar-se mais de 20% em peso de poliisocianato ao grânulo se este for aplicado por fases, por exemplo em camadas. A água ou o composto poli-hidroxilado devem estar presentes em uma quantidade suficiente para garantir a reação de todo o poliisocianato. Embora o tempo de reação não seja crítico, prefere-se que os grânulos possam ser facilmente manuseados (isto é, que não estejam agregados) ao fim de cerca de 20 ou 30 minutos; com maior preferência este tempo é de cerca de 20 minutos.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

As bases granulares utilizadas no processo da presente invenção podem ser minerais agregados, argilas e outras substâncias inorgânicas ou misturas orgânicas preparadas por métodos conhecidos, tais como granulação, formação de pepitas ("prilling"), compressão, extrusão ou com-

pactação. As bases granulares podem também ser grânulos de ocorrência natural, tais como areias. Os exemplos das bases granulares inorgânicas apropriadas incluem caulinite, bentonite, atapulgite, tijolos moidos de vermiculite e sais granulares. Os exemplos não limitativos de bases granulares orgânicas apropriadas incluem açúcares, ureia, carbonato de potássio e carbonato de cálcio. Os outros materiais apropriados incluem carolos de milho granulados. O processo da presente invenção é também aplicável a grânulos dispersáveis em água comerciais, preparados mediante granulação de pré-misturas pulverizadas de compostos biologicamente activos e adjuvantes de formulação, tais como ligantes e dispersantes. São preferidos os grânulos minerais agregados inertes impregnados com ingrediente activo. De preferência os grânulos têm tamanhos compreendidos entre cerca de 150 e 4000 micras, com maior preferência entre 250 e 2000 micras.

O ingrediente activo utilizado no processo da presente invenção pode ser uma mistura de compostos ou um composto individual e pode estar sobre a forma de um sólido ou de um líquido. O ingrediente activo pode fazer parte integrante da matriz do grânulo ou pode ser adicionado em qualquer instante durante o processamento, tal como é evidente para os especialistas na matéria. De preferência, o ingrediente activo será um componente do material granular utilizado ou será misturado ou impregnado na matriz granular antes do revestimento com o polímero. Uma vantagem da incorporação prévia é a de haver menor possibilidade de um ingrediente activo reagir com o poliisocianato quando o ingrediente activo é um composto que contém grupos hidroxido, amino,

ácido carboxílico ou outros grupos funcionais igualmente reactivos. Além disso, integrando o ingrediente activo presente na ou colocando-o sobre a base granular, antes da formação da barreira de polímero, obtêm-se melhores características de barreira com quantidades de polímero relativamente pequenas. Deste modo, a barreira de polímero não se dilui nem enfraquece devido à presença de material não polimérico. Contudo, se necessário, pode ser por vezes vantajoso adicionar substância orgânica não volátil ou o ingrediente activo ao polisocianato para ajustamento da velocidade de libertação.

Os ingredientes activos apropriados são escolhidos no grupo dos herbicidas, fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, miticidas, virucidas, algicidas, bactericidas e agentes de regulação do crescimento das plantas, e os seus sais aceitáveis em agricultura. Dá-se preferência aos ingredientes activos que podem por si mesmos ser directamente aplicados ao solo. Dá-se maior preferência aos herbicidas escolhidos nas classes das sulfonilureias, imidazolinonas, urácilos e dinitroanilinas; e os insecticidas escolhidos nas classes dos carbamatos e fosfonatos. São exemplos específicos de ingredientes activos preferidos os seguintes:

2-[[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-carbonil]-amino-sulfonil]-metilbenzoato de metilo;

5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracilo;

, , -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina;

N,N-dimetil-2-metilcarbamoiloxiimino-2-(metiltio)-
-acetamida;

O,O-dietilfosforo-ditoato de S-tert-butiltiometilo; e
O-(1,2,2,2-tetracloroetil)-fosforotioato de O,O-dietilo

A designação "composto poli-hidroxilado" tal como se utiliza no contexto da presente invenção inclui compostos orgânicos que contêm pelo menos dois substituintes hidroxilo livres (-OH). Nos exemplos de compostos poli-hidroxilados apropriados incluem-se glicóis, glicerina e outros álcoois poli-hidroxilados ou as suas misturas, ou as respectivas misturas com água, os quais se apresentam quer no estado líquido quer sólido. Os compostos poli-hidroxilados preferidos são etilenoglicol e propilglicol. Pode utilizar-se a água em vez de parte ou da totalidade do composto poli-hidroxilado ou da mistura dos compostos poli-hidroxilados. Embora os compostos poli-hidroxilados sólidos sejam utilizáveis no processo da presente invenção, dá-se preferência à sua utilização sob a forma líquida mediante dissolução num segundo composto poli-hidroxilado líquido.

O termo "poliisocianato" tal como se utiliza no contexto da presente invenção significa qualquer composto orgânico que contenha pelo menos dois grupos substituintes isocianato (-NCO). Quando se utilizam poliisocianatos sólidos no processo da presente invenção, de preferência estes devem ser previamente dissolvidos em um segundo poliisocianato líquido.

Os poliisocianatos preferidos são os polifenil isocianatos ligados por metileno, cujos exemplos não limita-

tivos incluem os comercializados sob as marcas comerciais "Mondur MRS^R" (Mobay Chemical Co.) e "PAPI^R" (Dow Chemical Co.); dando-se maior preferência ao referido em último lugar.

Embora não seja necessário utilizar catalisador na reacção de polimerização que pode ser acelerada unicamente por aquecimento, de preferência o processo completa-se em menos de 60 minutos, com maior preferência até 30 minutos à temperatura ambiente. Para se obter este resultado pode acelerar-se a reacção de polimerização mediante adição de catalisadores conhecidos para a preparação de ureias e de uretanos, tais como aminas terciárias orgânicas ou ésteres carboxílicos de alquil-estanho, ao poliisocianato antes da aplicação ao substrato granular. Os catalisadores preferidos são a trietilamina, trimetilamina, trietilenodiamina, tri-n-butilamina, N-metilmorfolina, trietanolamina, dilaurato de dibutil-estanho, diacetato de dibutil-estanho, acetato de tributil-estanho, laurato de dibutil-estanho e mateato de dibutil-estanho. Dá-se maior preferência ao dilaurato de dibutil-estanho.

O processo da presente invenção consiste em adicionar o poliisocianato e o catalisador de polimerização opcional aos grânulos que contêm o ingrediente activo e água ou o composto poli-hidroxilado, à temperatura ambiente ou a uma temperatura superior. De preferência, a temperatura está compreendida entre cerca de 23^oC e 35^oC. A quantidade de poliisocianato utilizado no processo está compreendida entre cerca de 1 e 20% em peso com base na quantidade de material granular. Pode adicionar-se mais de 20% em peso de poliisocianato aos grânulos quando se faz a aplicação em

camadas sequenciais, deixando decorrer um tempo suficiente para permitir que cada camada polimerize antes de se aplicar a próxima camada de revestimento. Quando se utiliza um catalisador de polimerização, de preferência a sua quantidade é de até cerca de 5% em peso relativamente à quantidade de poliisocianato; com maior preferência, a quantidade de catalisador está compreendida entre 0,05 e 1%. O catalisador é aplicado com maior vantagem em solução com o poliisocianato ou o composto poli-hidroxiado para se obter uma reacção de polimerização uniforme. A água ou o composto poli-hidroxiado devem estar presentes em quantidades suficientes para assegurar a reacção de todo o poliisocianato. A reacção de formação da barreira ocorre na interface entre a camada superior da fase de isocianato e a água ou material hidroxiado subjacentes e geralmente prossegue até se consumir toda a função isocianato. A presença de excesso de água ou de função hidroxilo não afecta normalmente a barreira, visto que estes compostos podem ser aprisionados sob a barreira formada. Embora o tempo de reacção não seja critico, de preferência os grânulos devem ser facilmente manuseáveis (isto é, não estar agregados) após cerca de 20 a 30 minutos; com maior preferência este tempo é de cerca de 20 minutos.

Quando se utiliza a água como co-reagente com o poliisocianato, alguns grupos isocianato sofrem hidrólise para formar uma função amina, seguida de auto-policondensação por reacção com os grupos isocianato que ainda não reagiram. Nestas condições, forma-se uma poliureia. Quando se utiliza um composto poli-hidroxiado, forma-se uma poliureia como barreira. Quando os compostos poli-hidroxiados ou

poliisocianatos têm mais de dois grupos hidroxilo ou isocianato, formam-se revestimentos de barreira polimérica reticulada. Se se utilizar uma mistura de água e pelo menos um composto poli-hidroxilado orgânico, a barreira polimérica obtida é uma poliureia-uretano.

Consegue-se a redução da velocidade de libertação geralmente mediante utilização de poliisocianatos aromáticos em vez de poliisocianatos alifáticos ou aumentando a quantidade de ingredientes que formam polímero (o que controla a espessura da camada). Pode também conseguir-se a diminuição da velocidade de libertação aumentando o grau de reticulação mediante a utilização de reagentes que contenham mais do que dois grupos hidroxilo ou isocianato para efectuar a reticulação e não utilizando diluentes.

Nos exemplos que se apresentam a seguir e que ilustram melhor o processo da presente invenção, mediram-se velocidades de libertação em água tamponizada a pH 7, à temperatura ambiente, sob condições estáticas. Em todos os casos, utilizou-se uma quantidade de água suficiente para exercer em larga medida a quantidade necessária para dissolver todo o ingrediente activo. Agitou-se a água imediatamente antes da amostragem para assegurar uma concentração uniforme de ingrediente activo dissolvido. Mediu-se a concentração de ingrediente activo por HPLC. As percentagens significam percentagens em peso, salvo indicação em contrário.

EXEMPLO 1

Misturaram-se grânulos do insecticida O-(1,2,2,2-tetracloroetil)-fosforotioato de O,0-dietilo (4,08 g) contendo propilenoglicol a 4% e 10% de ingrediente activo, com 1,0 g de uma solução de 0,01 g de dilaurato de dibutil-estanho em PAPI^R 901 (Dow Chemical Co.). Após 30 minutos, os grânulos fluíam livremente. Comparou-se a volatilidade do O-(1,2,2,2-tetracloroetil)-fosforotioato de O,0-dietilo nestes grânulos revestidos, com os grânulos não modificados, a uma temperatura compreendida entre 45°C e 60°C, numa estufa com atmosfera de ar. Decorridas 44 horas, os grânulos revestidos perderam 0,12 g de ingrediente activo, enquanto a amostra não revestida perdeu 0,27 g, o que mostra que o revestimento polimérico retardou a volatilização do ingrediente activo.

EXEMPLO 2

Misturaram-se 9,0 g de grânulos dispersáveis em água que continham 60% de 2-[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil]-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-metilbenzoato de metilo (Londax^R 60 DF; E.I. du Pont de Nemours and Company), com 0,3 g de propilenoglicol, seguido de uma solução de 1,0 g de PAPI^R 901 (Dow Chemical Co.) e 0,01 g de dirauto de dibutil-estanho. Depois de se deixar em repouso num copo aberto durante cerca de 30 minutos, a mistura um pouco pegajosa torna-se francamente fluída, o que indica que se verificou a polimerização em revestimento de poliuretano. Adicionaram-se os grânulos a 500 ml de água e deixa-se em repouso

durante 3 dias. Os grânulos conservam a sua integridade, embora percam lentamente algum ingrediente activo: 12% em 21 horas, 31% em 46 horas, e 100% em 300 horas. Os grânulos não revestidos desagregam-se completamente em excesso de água ao fim de cerca de 2 minutos e perdem 100% do ingrediente activo em menos de 2 horas.

EXEMPLO 3

Para reduzir a porosidade faz-se a impregnação prévia com polímero de grânulos de atapulgite Florex^R LVM de malha 8-16 (Florex LVM, Floridin Co), mediante mistura de 120 g do material com 5 g de propilenoglicol, seguido de 10 g de PAPI^R 901 contendo 0,5% de diraurato de dibutil-estanho. Depois de uma cura durante 1 hora para se obter um produto reticulado contendo poliuretano, misturam-se 16,6 g de grânulos pré-revestidos com 0,627 g de 2-[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil]-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-metilbenzoato de grau técnico (95,7%), 0,39 g de propilenoglicol, seguido de 0,8 g de PAPI^R 901 (Dow Chemical Co.) contendo 0,02 g de diraurato de dibutil-estanho. Deixa-se a amostra a curar num recipiente aberto para se obter um produto com 3% de ingrediente activo com um revestimento de poliuretano-ureia reticulado. A velocidade de libertação em excesso de água tamponizada a pH 7 é de 15% em 162 horas e 24% em 451 horas.

EXEMPLO 4

Misturaram-se 76,4 g de areia (diâmetro 250 a 840 micra) com 0,2 g de propilenoglicol, seguido de 0,6 g de PAPI^R 901 contendo 0,063 g de dilaurato de dibutil-estanho. Em seguida, adicionam-se 2,5 g de pó de 2-[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil]-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-metilbenzoato, com agitação para se obter uma mistura contendo 3% de ingrediente activo. Depois de se efectuar a cura, a velocidade de libertação em excesso de água tamponizada a pH 7 é de 42% em 67 horas e 96% em 499 horas.

EXEMPLO 5

Repete-se o procedimento do Exemplo 4 com a excepção de se adicionar em último lugar solução de PAPI^R 901, para se obter grânulos com uma menor velocidade de libertação: 35% em 114 horas e 74% em 525 horas.

EXEMPLO 6

Repete-se o procedimento do Exemplo 4 com a excepção de se substituir o propilenoglicol por 0,16 g de água. As velocidades de libertação para revestimento de poliureia são de 63% em 305 horas e 100% em 665 horas.

EXEMPLO 7

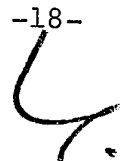
Misturaram-se 17,3 g de areia, 0,627 g de 2-[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil]-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-metilbenzoato e 0,46 g de propilenoglicol e adicionaram-se 2,02 g de tolueno-diisocianato de grau técnico (80% de isômero 2,4 e 20% do isômero 2,6) contendo 0,039 g de dilaurato de dibutil-estanho. O produto curado contém 2,9% de ingrediente activo. As velocidades de libertação são iguais a 10% em 162 horas e 16% em 451 horas. Obtêm-se resultados semelhantes quando se utiliza 2,0 g de uma solução de tolueno-2,4-diisocianato de grau técnico a 50% e PAPI^R 901, em vez de tolueno-2,4-diisocianato de grau técnico sozinho.

EXEMPLO 8

Tratam-se 9,0 g de grânulos dispersáveis em água de Krovar^R I (E.I. du Pont de Nemours & Co.), contendo 40% de bromacil e 40% de diuron, sucessivamente com 0,2 g de propilenoglicol e 0,51 g de PAPI^R 901 contendo 0,4% de dilaurato de dibutil-estanho. A velocidade de libertação do bromacil nos grânulos em excesso de água é de 76% em 21 horas e 83% em 46 horas. Os grânulos mantêm a sua integridade ao longo de mais de um mês em excesso de água, embora continuem a libertar bromacil. Os grânulos de controlo não revestidos desagregam-se e libertam todo o seu conteúdo de bromacil em menos de 1 hora.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de grânulos de libertação controlada de pesticidas, para aplicação directa, caracterizado pelo facto de se revestir um veículo granular que contém um pesticida e um composto poli-hidroxiado, misturas de compostos poli-hidroxiados ou misturas de água e, pelo menos, um composto poli-hidroxiado, ou água sozinha, com um poliisocianato líquido ou uma mistura de poliisocianatos e, opcionalmente, um catalisador de polimerização, do que resulta uma reacção de polimerização interfacial, para se obter uma barreira de poliuretano ou de poliureia, reticulada, sólida.



2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de ser realizado a uma temperatura elevada.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o pesticida ser um herbicida ou um inseticida.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de se escolher o herbicida entre sulfonilureias, imidazolinonas, uracilos e dinitroanilinas e de o inseticida ser um fosforotioato.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o veículo granular entre areia e argilas agregadas.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o veículo granular ter dimensões de partículas compreendida entre cerca de 150 a 4 000 micra.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o composto poli-hidroxilado entre etilenoglicol e propilenoglicol.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracte

caracterizado pelo facto de o poliisocianato ser um polifenilisocianato ligado por metileno.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o poliisocianato ser um tolueno-diisocianato.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o poliisocianato ser uma mistura de um polifenilisocianato ligado por metileno e de um tolueno-2,4-diisocianato.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o catalisador de polimerização entre aminas terciárias orgânicas e ésteres carboxílicos de alquil-estanho.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, para a preparação de grânulos de libertação controlada de pesticidas, para aplicação directa, caracterizado pelo facto de se adicionar um poliisocianato ou uma mistura de poliisocianatos e um catalisador de polimerização a grânulos que contêm um pesticida e água ou compostos poli-hidroxilados ou as suas misturas, a uma temperatura, pelo menos, igual a temperatura ambiente, em que a quantidade de poliisocianato e de catalisador de polimerização

utilizados está compreendida entre cerca de 1% e 20% e 0% e 5% em peso, respectivamente, do que resulta uma reacção de polimerização interfacial, para se obter uma barreira de poliuretano ou de poliureia, reticulada, sólida, sendo a quantidade de água ou de produto poli-hidroxilado suficiente para reagir com a totalidade de poliisocianato.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o tempo de reacção estar compreendido entre cerca de 20 e 30 minutos.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o pesticida ser um herbicida.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de se escolher o herbicida entre sulfonilureias, imidazolinonas, uracilos ou dinitroanilinas.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o pesticida ser um insecticida.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o insecticida ser um fosforotioato.

18.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracte

terizado pelo facto de se escolher o veículo granular entre areia e argilas agregadas.

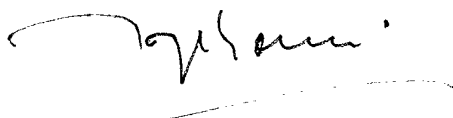
19.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o veículo granular ter uma dimensão de partículas compreendida entre cerca de 150 a 4 000 micra.

20.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de se escolher o composto poli-hidroxiado entre etilenoglicol e propilenoglicol.

21.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o poliisocianato ser um polifenilisocianato ligado por metileno ou um tolueno-diisocianato ou as suas misturas.

22.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de se escolher o catalisador de polimerização entre aminas terciárias orgânicas e ésteres carboxílicos de alquil-estanho.

Lisboa, 11 de Janeiro de 1991
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GRÂNULOS DE LIBERTAÇÃO CONTROLADA"

Descreve-se um processo para a preparação de grânulos de libertação controlada de pesticidas, para aplicação directa, que consiste essencialmente em revestir um veículo granular que contém um pesticida e um composto di- ou poli-hidroxilado, misturas de compostos polihidroxilados ou misturas de água e, pelo menos, um composto polihidroxilado, ou água sôzinha, com um poliisocianato líquido ou uma mistura de poliisocianatos e, opcionalmente, um catalisador de polimerização, do que resulta uma reacção de polimerização interfacial, para se obter uma barreira de poliuretano ou de poliureia, reticulada, sólida.

Lisboa, 11 de Janeiro de 1991
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

