



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0721902-4 B1



(22) Data do Depósito: 13/08/2007

(45) Data de Concessão: 12/04/2022

(54) Título: GRÂNULO REVESTIDO COM RESINA URETÂNICA

(51) Int.Cl.: C05G 3/00; C08G 18/28; C08G 18/42.

(73) Titular(es): SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED.

(72) Inventor(es): ATSUSHI WATANABE.

(86) Pedido PCT: PCT JP2007066065 de 13/08/2007

(87) Publicação PCT: WO 2009/022432 de 19/02/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/02/2010

(57) Resumo: GRÂNULO REVESTIDO COM RESINA URETÂNICA. A presente invenção refere-se a um grânulo revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida pela reação de um poli-isocianato aromático e uma mistura de álcoois que compreende um poliéster poliálcool que tem 15% em peso ou mais de uma parte da estrutura de oxicarbonila (-O-C(=O)-) na molécula e um C4- C30 álcool opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila, em que a razão molar do poliéster poliálcool para o álcool é 1:1 a 100:1, e é capaz de controlar a eluição da substância bioativa adequadamente, e a resina uretânica que forma o filme de revestimento apresenta capacidade de degradação no solo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"GRÂNULO REVESTIDO COM RESINA URETÂNICA".

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção refere-se a um grânulo revestido com uma resina uretânica.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

[002] Existe a sugestão de uma tecnologia para revestir um ingrediente bioativo para fertilizantes, pesticidas, e similares, com um filme de revestimento, controlando desta forma adequadamente a eluição, de modo a causar sua eluição em um dado período de acordo com o crescimento de plantas.

[003] Recentemente, está sendo prestada maior atenção em resinas facilmente degradáveis para consideração zelosa sobre o meio ambiente. Os documentos JP N^o 11-130576A e N^o JP 7-505B descrevem grânulos revestidos com policaprolactona e polietileno ou similares. No caso de grânulos de fertilizantes revestidos, entretanto, é difícil controlar a eluição usando uma resina facilmente degradável como filme de revestimento de modo a eluir um componente fertilizante em um dado período.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[004] De acordo com a presente invenção, no caso de um grânulo revestido de uma substância bioativa, usa-se uma resina uretânica obtida reagindo um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois compreendendo um Poliester polioliol que tem 15% em peso ou mais de uma parte (-O-C(=O)-) de uma estrutura oxicarbonila na molécula e um C4-C30 alanol opcionalmente substituído com um ou mais grupos arila, em que a razão molar do poliester polioliol para o alanol é 1:1 a 100:1.

[005] Isto é, a presente invenção inclui as seguintes invenções.

Invenção 1

[006] Um grânulo revestido obtido revestindo uma substância bioativa, contendo o grânulo com uma resina uretânica obtida pela reação de um poli-isocianato aromático com uma mistura de alcoóis que compreende um poliéster polioliol que tem 15% em peso ou mais de uma parte (-O-C(=O)-) de uma estrutura oxicarbonila na molécula e um C4-C30 alcanol opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila, em que a razão molar do poliéster polioliol para o alcanol é 1:1 a 100:1. A razão molar do poliéster polioliol para o alcanol significa uma razão do número de grupos hidroxila do poliéster polioliol para o número de grupos hidroxila do alcanol neste relatório descritivo inteiro.

Invenção 2

[007] O grânulo descrito na Invenção 1, em que a quantidade do poliéster polioliol é 20 a 80 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

Invenção 3

[008] O grânulo revestido descrito na Invenção 1 ou 2, em que o Poliéster polioliol é um policaprolactona polioliol.

Invenção 4

[009] O grânulo revestido descrito na Invenção 3, em que a quantidade de policaprolactona polioliol é 30 a 80 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

Invenção 5

[0010] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 4, em que a quantidade do C4-C30 alcanol opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila é 1 a 30 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

Invenção 6

[0011] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 5, em que o C4-C30 alcanol opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila é um C4-C18 n-alcan-1-ol.

Invenção 7

[0012] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 5, em que o C4-C30 alcanol opcionalmente substituído com um ou mais grupos arila é 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 2-octil-1-dodecanol, álcool benzílico ou uma mistura dos mesmos.

Invenção 8

[0013] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 7, em que a quantidade de poli-isocianato aromático é 5 a 45 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

Invenção 9

[0014] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 8, em que o poli-isocianato aromático é 4,4'-difenilmetano di-isocianato ou poli-isocianato de polimetilenopolifenila.

Invenção 10

[0015] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 8, em que a substância ativa é um fertilizante.

Invenção 11

[0016] O grânulo revestido descrito em qualquer uma das Invenções 1 a 8, em que a substância bioativa é um pesticida.

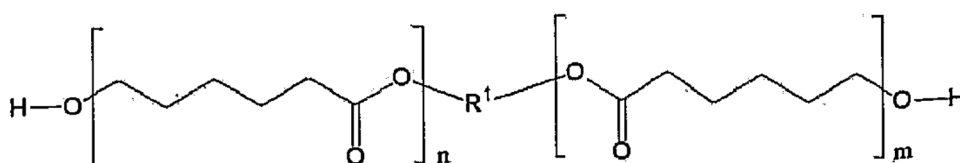
[0017] De acordo com a presente invenção, o grânulo revestido que contém uma substância bioativa é revestido com uma resina facilmente degradável no solo e apresenta excelente capacidade de controle da eluição da substância bioativa.

[0018] A resina uretânica usada como um filme para produzir o material granular revestido da presente invenção é uma resina

uretânica obtida pela reação de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que compreende um Poliester polioliol e um C4-C30 alcanol opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila. O Poliester polioliol tem 15% em peso ou mais de uma parte (-O-C(=O)-) de estrutura oxicarbonila na molécula. A razão molar do poliester polioliol para o alcanol é 1:1 a 100:1.

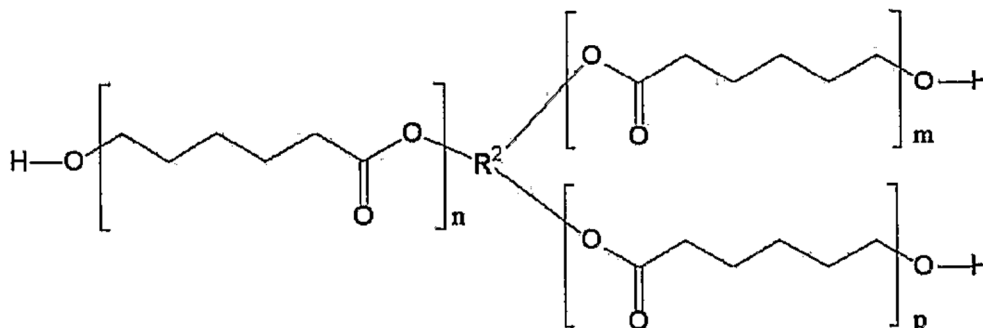
[0019] O Poliester polioliol preferível é um polilactona polioliol, que significa um composto produzido pela polimerização por abertura de anel de um monômero lactona com um polioliol de baixo peso molecular. Os exemplos do monômero lactona incluem β -propiolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona e ϵ -caprolactona. Os exemplos do polioliol com baixo peso molecular incluem álcoois bivalentes tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, e 1,8-octanodiol; e álcoois trivalentes tais como 2-etil-2-(hidróxi-metil)-1,3-propanodiol (trimetilolpropano), 2-(hidróxi-metil)-1,3-propanodiol, glicerina e trietanol-amina.

[0020] O Poliester polioliol preferível é policaprolactona polioliol, que é um composto produzido pela polimerização por abertura de anel de um monômero ϵ -caprolactona com o polioliol de baixo peso molecular supramencionado. As estruturas químicas típicas do policaprolactona polioliol (policaprolactonadiol ou policaprolactonatriol), que têm dois ou três grupos hidroxila em uma molécula, estão ilustradas abaixo. Este policaprolactona polioliol é um polioliol que tem pelo menos uma estrutura (1-oxo-hexa-1,6-di-il)óxi (-C(=O)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-) em uma molécula.



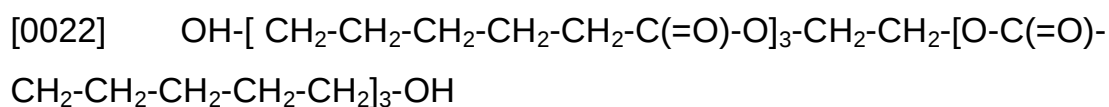
em que m representa um número inteiro de 0 ou mais, n representa um número inteiro de 1 ou mais e m+n é 2 ou mais, e R¹ representa

um grupo orgânico bivalente (por exemplo, o grupo etileno, o grupo tetrametileno, e similares).



em que m e p representam um número inteiro de 0 ou mais, n representa um número inteiro de 1 ou mais e $m+n+p$ é 2 ou mais, e R^2 representa um grupo orgânico trivalente (por exemplo, o grupo propano-1,2,3-tri-ila e similares).

[0021] Por exemplo, um policaprolactona poliol produzido pela polimerização por abertura de anel 6 mols de ϵ -caprolactona com um mol de etilenoglicol tem a seguinte fórmula:



[0023] O policaprolactona poliol tem cerca de 35% em peso de uma estrutura oxicarbonila ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$) na molécula, a saber,

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

em que cada peso molecular de ϵ -caprolactona e etilenoglicol é 114 e 62, respectivamente, e a estrutura oxicarbonila tem 44 do peso molecular.

[0024] Além disso, o peso equivalente do grupo hidroxila para o policaprolactona poliol é 373, a saber,

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

em que o peso molecular da ϵ -caprolactona é dividido pelo número de grupos hidroxila.

[0025] O peso molecular da policaprolactona poliol é, de preferência, 300 a 5.000, mais preferivelmente 400 a 2.500. Além

disso, o peso equivalente do grupo hidroxila para o policaprolactona poliálcool é usualmente 200 a 1.250.

[0026] Outro Poliéster poliálcool típico é um Poliéster poliálcool obtido por polimerização de condensação de um diálcool com um ácido dicarboxílico. Os exemplos do diálcool incluem etilenoglicol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol, e os exemplos do ácido dicarboxílico incluem ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico e ácido ciclo-hexanodicarboxílico.

[0027] A quantidade do Poliéster poliálcool é usualmente 10 a 90 partes em peso, de preferência 20 a 80 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

[0028] O C₄-C₃₀ álcool opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila inclui um C₄-C₃₀ álcool, um álcool substituído por um ou mais grupos arila (por exemplo, fenila, tolila, xilila, naftila, metilnaftila) tendo 4 a 30 átomos de carbono no total, e uma mistura dos mesmos. Dentre eles, um C₄-C₁₈ n-alcan-1-ol é preferível. Além disso, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 2-octil-1-dodecanol, álcool benzílico ou uma mistura dos mesmos, também são preferíveis. A quantidade do C₄-C₃₀ álcool opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila é usualmente 1 a 30 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois. A quantidade do álcool é usualmente estabelecida tornando a razão equivalente do grupo OH no álcool para o grupo NCO no poli-isocianato aromático 1:0,01-1:0,4.

[0029] Os exemplos do poli-isocianato aromático incluem, di-isocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), di-isocianato de tolileno (TDI), di-isocianato de xilileno (XDI), di-isocianato de tolidina (TODI), 1,5-di-

isocianato de naftaleno (NDI), di-isocianato de tetrametilenoxilileno (TMXDI), poli-isocianato de polimetilenopolifenila (MDI polimérico) e derivados dos mesmos (por exemplo, substâncias modificadas tais como isocianurato, biureto e uretodiona). Dentre eles, MDI, TODI e MDI polimérico são preferíveis. A quantidade do poli-isocianato aromático é usualmente 5 a 45 partes em peso, baseada em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

[0030] Na presente invenção, a razão molar do grupo isocianato (NCO) no poli-isocianato aromático para o grupo hidroxila (OH) na mistura de polióis é geralmente 1:0,9 - 1:1,5, de preferência 1:1 - 1:1,2.

[0031] A resina uretânica é produzida usualmente reagindo o poli-isocianato aromático e a mistura de álcoois, caso necessário na presença de um catalisador, sobre a superfície de um grânulo que contém uma substância bioativa, ou sobre um filme de revestimento que cobre um grânulo que contém a substância bioativa.

[0032] A reação do poli-isocianato aromático com a mistura de álcoois não é particularmente restrita, e pode ser conduzida, por exemplo, por um método no qual todos poli-isocianatos aromáticos e mistura de álcoois são misturados e endurecidos. Além disso, é possível também que uma pequena quantidade de solvente orgânico seja misturada com um poli-isocianato de mistura de álcoois, e um solvente é removido simultaneamente com a reação. As condições dessa reação podem ser selecionadas arbitrariamente; entretanto, quando a temperatura é aumentada, a velocidade da reação de um grupo hidroxila e um grupo isocianato aumenta. Adicionando um catalisador, a velocidade da reação pode ser acelerada.

[0033] Os exemplos do catalisador a ser usado para a produção de uma resina uretânica incluem compostos organometálicos tais como acetato de potássio, acetato de cálcio, octoato de estanho,

diacetato de dibutil-estanho, dicloreto de dibutil-estanho, dilaurato de dibutil-estanho, ácido dibutil-tioestânico, octilato estanoso, dilaurato de di-n-octil-estanho, titanato de isopropila, 2-etil-hexanoato de bismuto, fosfina, neodecanoato de zinco, titanato de tetrabutila, vanadato de óxi-isopropila, zirconato de n-propila, e similares, e catalisadores amínicos tais como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametilenodiamina, trietilenodiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetil-didodecil-amina, N-dodecil-morfolina, N,N-dimetil-benzil-amina, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, e similares.

[0034] Uma mistura que tem fluidez de um poli-isocianato e mistura de álcoois (além disso, o catalisador a ser adicionado, caso necessário), antes da reação suficiente do poli-isocianato aromático e o grupo hidroxila na mistura de álcoois, é expressada como uma resina uretânica não endurecida em alguns casos.

[0035] O grânulo revestido da presente invenção é um grânulo revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica, e o revestimento que usa uma resina uretânica suprime a eluição de uma substância bioativa no grânulo que contém a substância bioativa. Na presente invenção, as substâncias bioativas mencionadas como substância bioativa contida no grânulo que contém substância bioativa são inseticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores do crescimento de plantas, repelentes, fertilizantes, e similares.

[0036] Os exemplos do ingrediente pesticida para inseticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores do crescimento de plantas, repelentes e similares incluem compostos de organofósforo tais como fenitrothion [fosforotioato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitro-fenila)], fention [fosforotioato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-(metil-tio)-fenila)], diazinon [fosforotioato de O-O-dietil-O-2-isopropil-6-metil-pirimidin-4-ila)], clorpirifos [fosforotioato de O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridila],

acefato [acetilfosforamidotioato de O,S-dimetila], metidation [O,O-dimetil-fosforoditioato de S-2,3-di-hidro-5-metóxi-2-oxo-1,3, 4-tidiazol-3-il-metila], dissulfoton [S-2-etil-tioetil-fosforoditioato de O,O-dietila], DDVP [dimetil-fosfato de 2,2-dicloro-vinila], sulprofos [S-propil-fosforoditioato de O-etil-O-4-(metil-tio)-fenila], cianofos [fosforoditioato de O-4-ciano-fenil-O-dimetila], dioxabenzofos (2-sulfeto de 2-metóxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina), dimetoato [ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(N-metil-carbamoil-metila)], fentoato [2-dimetóxi-fosfionotioil-(fenil)-acetato de etila], malation [(dimetóxi-fosfinotioil-tio)-succinato de dietila], triclorfon [2,2,2-tricloro-1-hidróxi-etil-fosfonato de dimetila], azinfosmetil [fosforoditioato de S-3,4-di-hidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazil-3-il-metila e O,O-dimetila], monocrotofos [(E)-1-metil-2-(metil-carbamoil)-vinil-fosfato de dimetila], e etion S,S'-metileno-bis-(fosforoditioato) de O,O,O',O'-tetraetila]; compostos de carbamato tais como BPMC [metil-carbamato de 2-sec-butil-fenila], benfuracarb [N-{2,3-di-hidro-2,2-dimetil-benzofuran-7-il-oxicarbonil-(metil)-amino-tio}-N-isopropil- β -alaninato de etila], propoxur [N-metil-carbamato de 2-isopropóxi-fenila], carbossulfan [N-dibutil-amino-tio-N-metil-carbamato de 2,3-di-hidro-2,2-dimetil-7-benzo[b]-furanila], carbaril [N-metil-carbamato de 1-naftila], metomil [tioacetimidato de S-metil-N-(metil-carbamoiloxi)], etiofencarb [metil-carbamato de 2-(etil-tiometil)-fenila], aldicarb [O-metil-carbamoil-oxima de 2-metil-2-(metil-tio)-propionaldeído], oxamil [N,N-dimetil-2-metil-carbamoilóxi-imino-2-(metil-tio)-acetamida], e fenotiocarb [N,N-dimetil-tiocarbamato de S-4-fenóxi-butila], compostos piretróides tais como etofenpros [2-(4-etóxi-fenil)-2-metil-1-(3-fenóxi-benzil)-oxipropano], fenvalerato [3-metil-butirato de (RS)- α -ciano(3-fenóxi-benzil)-(RS)-2-(4-cloro-fenila)], esfenvalerato [3-metil-butirato de (S)- α -ciano(3-fenóxi-benzil)-(S)-2-(4-cloro-fenila)], fenpropatrin [2,2,3,3-tetrametil-ciclo-propano-carboxilato de (RS)- α -ciano-(3-fenóxi-benzila)], cipermetrin [(1RS)-cis,trans-3-(2,2-dicloro-vinil)-2,2-dimetil-ciclo-

propano-carboxilato de (RS)- α -ciano-(3-fenóxi-benzila)], permetrin [(1RS)-cis,trans-3-(2,2-dicloro-vinil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de 3-fenóxi-benzila], cialotrin [(1RS, 3Z)-cis-(3-(2-cloro-3,3,3-triflúor-prop-1-enil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de (RS)- α -ciano-(3-fenóxi-benzila)], deltametrin [(1R)-cis-(3-(2,2-dibromo-vinil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de (S)- α -ciano-(3-fenóxi-benzila)], cicloprotrin [(RS)-2,2-dicloro-vinil-1-(4-etóxi-fenil)-ciclo-propano-carboxilato de (RS)- α -ciano-3-(fenóxi-benzila)], fluvalinato [N-(2-cloro- α,α,α -triflúor-p-tolil)-D-valinato de α -ciano-3-fenóxi-benzila], bifentrin [(1RS,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-triflúor-1-propenil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de 2-metil-3-fenil-benzila], halfenprox [2-(4-bromo-diflúor-metóxi-fenil)-2-metil-1(3-fenóxi-benzil-metil-propano)], tralometrin [(1R)-cis-3-(1,2,2,2-tetrabromo-etil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de (S)- α -ciano-3-fenóxi-benzila], silafluofen [(4-etóxi-fenil)-{3-(4-flúor-3-fenóxi-fenil)-propil}-dimetil-silano], d-fenotrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de 3-fenóxi-benzila], cifenotrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de (RS)- α -ciano-3-fenóxi-benzila], d-resmetrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de 5-benzil-3-furil-metila], acrinatrin [(1R,3Z)-cis-2,2-dimetil-3-{3-oxo-(1,1,1,3, 3,3-hexaflúor-propilóxi)-propenil}-ciclo-propano-carboxilato de (S)- α -ciano-3-fenóxi-benzila], ciflutrin [3-(2,2-dicloro-vinil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de (R,S)- α -ciano-4-flúor-3-fenóxi-benzila], teflutrin [(1R,3Z)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-triflúor-1-propenil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de 2,3,5, 6-tetraflúor-4-metil-benzila], transflutrin [(1R)-trans-3-(2,2-dicloro-vinil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de 2,3,5,6-tetraflúor-benzila], tetrametrin [(1RS)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de 3,4,5,6-tetra-hidroftalidometila], aletrin [(1RS)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de (RS)-2-

metil-4-oxo-3-(2-propinil)-2-ciclo-penten-1-ila], praletrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de (S)-2-metil-4-oxo-3-(2-propinil)-2-ciclo-penten-1-ila], enpentrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de (RS)-1-etinil-2-metil-2-pentenila], imiprotrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de 2,5-dioxo-3-(2-propinil)-imidazolidin-1-il-metila], d-furametrin [(1R)-cis,trans-2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclo-propano-carboxilato de 5-(2-propinil)-furfurila], e 2,2,3,3-tetrametil-ciclo-propano-carboxilato de 5-(2-propinil)-furfurila]; derivados de tiadiazina tais como buprofezin [2-t-butil-imino-3-isopropil-5-fenil-1,3,5-tiadiazin-4-ona]; derivados de nitroimidazolidina; derivados de nereistoxina tais como cartap [bis-(tiocarbamato de S,S'-(2-dimetil-amino-trimetila)], tiociclam [N,N-dimetil-1,2,3-tritien-5-il-amina] e bensultap [di(benzenotiosulfonato) de S,S'-2-dimetil-amino-trimetileno]; derivados de N-cianoamidina tais como N-ciano-N'-metil-N'-(6-cloro-3-piridil-metil)-acetamidina; compostos hidrocarbônicos clorados tais como endossulfan [óxido de 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexa-hidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina], γ -BHC [1,2,3,4,5,6-hexacloro-ciclo-hexano] e dicofol [1,1-bis-(4-cloro-fenil)-2,2,2-tricloro-etanol]; compostos de benzoil-fenil-ureia tais como clorfluazuron [1-{3,5-dicloro-4-(3-cloro-5-trifluór-metil-piridin-2-ilóxi)-fenil}-3-(2,6-difluór-benzoil)-ureia] e flufenoxuron [1-{4-(2-cloro-4-trifluór-metil-fenóxi)-2-fluór-fenil}-3-(2,6-difluór-benzoil)-ureia]; derivados de formamidina tais como amitraz [N,N-{(metil-imino)-dimetilidino}-di-2,4-xilidina] e clorodimeform [N'-(4-cloro-2-metil-fenil)-N,N-dimetil-metanimidamida]; derivados de tiourea tais como diafentiuron [N-(2,6-di-isopropil-4-fenóxi-fenil)-N'-t-butil-carbodi-imida]; compostos de N-fenil-pirazol; metoxadiazon [5-metóxi-3-(2-metóxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-ona]; bromopropilato [4,4'-dibromobenzilato de isopropila]; tetradifon [4-cloro-fenil-2,4,5-tricloro-

fenil-sulfona]; quinometionato [ditiocarbonato de S,S-6-metil-quinoxalino-2,3-di-ila]; propargita [sulfito de 2-(4-t-butil-fenóxi)-ciclohexil-prop-2-ila]; óxido de fenbutatina [óxido de bis-{tris-(2-metil-2-fenil-propil)-estanho}]; hexitiazox [(4RS,5RS)-5-(4-cloro-fenil)-N-cloro-hexil-4-metil-2-oxo-1,3-tiazolidino-3-carboxamida]; clofentezina [3,6-bis-(2-cloro-fenil)-1,2,4,5-tetrazina]; piridaben [2-t-butil-5-(4-t-butil-benzil-tio)-4-cloro-piridazin-3(2H)-ona]; fenpiroximato [(E)-4-[(1,3,-dimetil-5-fenóxi-pirazol-4-il)-metileno-amino-óxi-metil-benzoato de t-butila]; tebufenpirad [N-4-t-butil-benzil-4-cloro-3-etil-1-metil-5-pirazol-carboxamida]; complexo de polinactina [tetranactina, dinactina, trinactina]; pirimidifeno [5-cloro-N-[2{4-(2-etóxi-etil)-2,3-dimetil-fenóxi}-etil]-6-etil-pirimidino-4-amina]; milbemectina; abamectina, ivermectina; azadiractina [AZAD]; 5-metil-[1,2,4]triazolo[3,4-b]benzotiazol; 1-(butil-carbamoil)-benzimidazol-2-carbamato de metila; 6-(3,5-dicloro-4-metil-fenil)-3(2H)-piridazinona; 1-(4-cloro-fenóxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-butanona; (E)-4-cloro-2-(trifluór-metil)-N-[1-(imidazol-1-il)-2-propóxi-etilideno]-anilina; 1-[N-propil-N-[2-(2,4,6-tricloro-fenóxi)-etil]-carbamoil]-imidazol; (E)-1-(4-cloro-fenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-penten-3-ol; (E)-1-(2,4-dicloro-fenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-penten-3-ol; 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ol; 4-[3-(4-t-butil-fenil)-2-metil-propil]-2,6-dimetil-morfolina; 2-(2,4-dicloro-fenil)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-hexan-2-ol; fosforotioato de O,O-dietila e O-2-quinoxalinila; fosforotioato de O-(6-etóxi-2-etil-4-pirimidinila) e O,O-dimetila; dimetil-carbamato de 2-dietil-amino-5,6-dimetil-pirimidin-4-ila; p-toluenossulfonato de 4-(2,4-dicloro-benzoil)-1,3-dimetil-5-pirazolila; 4-amino-6-(1,1-dimetil-etil)-3-metil-tio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona; 2-cloro-N-[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino-carbonil]-benzenossulfonamida; 2-metóxi-carbonil-N-[(4,6-dimetóxi-pirimidin-2-il)-amino-carbonil]-benzenossulfonamida; 2-metóxi-carbonil-N-[(4,6-dimetil-pirimidin-2-il)-amino-carbonil]-benzenossulfonamida; 2-

metóxi-carbonil-N-[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino-carbonil]-benzenossulfonamida; 2-etóxi-carbonil-N-[(4-cloro-6-metóxi-pirimidin-2-il)-amino-carbonil]-benzenossulfonamida; 2-(2-cloro-etóxi-N-[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazil-2-il)-amino-carbonil]-benzenossulfonamida; 2-metóxi-carbonil-N-[(4,6-dimetóxi-pirimidin-2-il)-amino-carbonil]-fenil-metanossulfonamida; 2-metóxi-carbonil-N-[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino-carbonil]-tiofeno-3-sulfonamida; 4-etóxi-carbonil-N-[(4,6-dimetóxi-pirimidin-2-il)-amino-carbonil]-1-metil-pirazol-5-sulfonamida; ácido 2-[4,5-di-hidro-4-metil-4-(1-metil-etil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-quinolinocarboxílico; ácido 2-[4,5-di-hidro-4-metil-4-(1-metil-etil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridinocarboxílico; 6-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il)-m-toluato de metila; 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il)-p-toluato de metila; ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxoimidazolin-2-il)-nicotínico; N-(4-cloro-fenil)-metil-N-ciclo-pentil-N'-fenil-ureia; (RS)-2-ciano-N-[(R)-1-(2,4-dicloro-fenil)-etil]-3,3-dimetil-butiramida; N-(1,3-di-hidro-1,1,3-trimetil-isobenzofuran-4-il)-5-cloro-1,3-dimetil-pirazol-4-carboxamida; N[2,6-dibromo-4-(trifluór-metóxi)-fenil]-2-metil-4-(trifluór-metil)-5-tiazolcarboxamida; 2,2-dicloro-N-[1-(4-cloro-fenil)-etil]-3-metil-ciclo-propano-carboxamida; (E)-2,2,2-(2-ciano-fenóxi)-pirimidin-4-ilóxi-fenil-3-metóxi-acrilato de metila; 5-metil-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzotiazol; 1,1-dióxido de 3-alilóxi-1,2-benzisotiazol; 1,3-ditiolan-2-ilideno-malonato de di-isopropila; e O-4-metil-tiofosfato de O,O-dipropila.

[0037] O fertilizante na presente invenção é um componente que contém vários elementos tais como nitrogênio, fósforo, potássio, silício, magnésio, cálcio, manganês, boro, ferro, e similares, a serem aplicados ao solo para conferir nutrientes no cultivo de plantas, e seus exemplos incluem componentes fertilizantes nitrogenados tais como ureia, nitrato de amônio, nitrato de magnésio e amônio, cloreto de amônio, sulfato de amônio, fosfato de amônio, nitrato de sódio, nitrato

de cálcio, nitrato de potássio, cal nitrogenada, ureia condensada com formaldeído (UF), ureia condensada com acetaldeído (CDU), ureia condensada com isobutilaldeído (IBDU) e guanil-ureia (GU); componentes fertilizantes de ácido fosfórico tais como superfosfato de cálcio, superfosfato triplo de cal, fósforo fundido, fósforo de húmus, fósforo calcinado, fósforo sinterizado, superfosfato de magnésio, polifosfato de amônio, metafosfato de potássio, metafosfato de cálcio, fosfato de magnésio, fosfato de sulfato de amônio, nitrato de fosfato duplo de amônio e potássio, fosfato de cloridrato de amônio, e similares; componentes fertilizantes de potássio tais como cloreto de potássio, sulfato de potássio, sulfato duplo de potássio e sódio, sulfato duplo de magnésio e potássio, bicarbonato de potássio, fosfato de potássio e similares; componentes fertilizantes de ácido sílico tais como silicato de cálcio e similares; componentes fertilizantes magnesianos tais como sulfato de magnésio, cloreto de magnésio e similares; componentes fertilizantes cálcicos tais como óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e similares; componentes fertilizantes de manganês tais como sulfato de manganês, sulfato de manganês magnésiano, manganês de escória, e similares; componentes fertilizantes de boro tais como ácido bórico, borato e similares; componentes fertilizantes que contêm ferro tais como escória de aço e similares.

[0038] O grânulo que contém substância bioativa na presente invenção pode ser uma substância bioativa em si, ou um material que suporta uma substância bioativa sobre um veículo. O grânulo que contém substância bioativa pode conter vários tipos de substâncias bioativas. O grânulo revestido da presente invenção pode conter vários grânulos que contêm substâncias bioativas como um núcleo interno simultaneamente.

[0039] Os exemplos do veículo que suporta uma substância

bioativa incluem minerais de caulim tais como caulinita e similares; veículos minerais tais como montmorillonita, esmectita, talco, agalmatolito, silicato de cálcio hidratado, carbonato de cálcio, zeólita, gipsita e similares; veículos vegetais tais como celulose, casca, amido, soja em pó e similares; veículos solúveis em água tais como lactose, sacarose, dextrina, cloreto de sódio, tripolifosfato de sódio, e similares; e estes veículos podem ser usados adequadamente em combinação.

[0040] Na presente invenção, são mencionados como grânulo que contém substância bioativa os grânulos pesticidas que contém compostos ativos pesticidas tais como inseticidas, fungicidas, herbicidas, agentes reguladores do crescimento de plantas, repelentes e similares; fertilizantes granulares; fertilizantes granulares que contém pesticida, contendo fertilizantes e ingredientes ativos pesticidas, e similares.

[0041] Na qualidade do grânulo revestido da presente invenção, as modalidades que se seguem são exemplificadas.

[0042] Um grânulo revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida reagindo 5 a 45 partes em peso de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que contém 10 a 90 partes em peso de um Poliester polioliol que tem 15% em peso ou mais de uma parte da estrutura de oxicarbonila ($-O-C(=O)-$) na molécula e 1 a 30 partes em peso de um C4-C30 alcanol opcionalmente substituído com um ou mais grupos arila.

[0043] Um grânulo revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida reagindo 5 a 45 partes em peso de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que contém 25 a 80 partes em peso do Poliester polioliol e 1 a 30 partes em peso do alcanol.

[0044] Um grânulo revestido obtido revestindo um grânulo que

contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida reagindo 5 a 45 partes em peso de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que contém 10 a 90 partes em peso de um policaprolactona poliol e 1 a 30 partes em peso do alcanol.

[0045] Um grânulo revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida reagindo 5 a 45 partes em peso de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que contém 30 a 80 partes em peso de um policaprolactona poliol e 1 a 30 partes em peso do alcanol.

[0046] Um grânulo fertilizante revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida reagindo 5 a 45 partes em peso de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que contém 10 a 90 partes em peso de um policaprolactona poliol e 1 a 30 partes em peso do alcanol.

[0047] Um grânulo fertilizante revestido obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida reagindo 5 a 45 partes em peso de um poli-isocianato aromático com uma mistura de álcoois que contém 30 a 80 partes em peso de um policaprolactona poliol e 1 a 30 partes em peso do alcanol.

[0048] O grânulo revestido da presente invenção pode ser produzido formando um revestimento fabricado a partir da resina uretânica supramencionada ao redor de um grânulo que contém substância bioativa, e o método de revestimento não é particularmente restrito. Podem ser mencionados, por exemplo, (1) um método no qual uma solução ou emulsão de uma resina uretânica preparada separadamente é aspergida ao redor de um grânulo que contém substância bioativa, e depois, um solvente é removido para conseguir o revestimento; (2) um método no qual um poli-isocianato aromático e uma mistura de álcoois são adicionados simultaneamente ou subsequentemente a um grânulo que contém substância bioativa, e

sobre a superfície do grânulo que contém substância bioativa, uma resina uretânica é preparada para conseguir o revestimento; e outros métodos.

[0049] A temperatura da reação do poli-isocianato aromático com a mistura de álcoois é usualmente 20 a 200°C, de preferência 50 a 150°C.

[0050] A capacidade supressora de eluição desejada pode ser obtida mesmo se a quantidade de uso de uma resina usada para o revestimento for menor, desde que um filme de revestimento no grânulo revestido da presente invenção seja uniforme. Assim sendo, é preferível que a resina uretânica seja produzida reagindo o poli-isocianato aromático com a mistura de álcoois sob a condição sem solvente sobre a superfície de um material granular que contém uma substância bioativa.

[0051] Os exemplos do grânulo revestido da presente invenção usado para aplicações no campo agrícola incluem fertilizantes granulares revestidos, grânulos pesticidas revestidos, microcápsulas pesticidas sólidas, microsferas pesticidas revestidas, e similares.

[0052] Ao obter o grânulo revestido da presente invenção, o revestimento pode ser realizado sem usar um solvente na moldagem da resina, caso uma resina uretânica não endurecida tenha uma fluidez apropriada por um período apropriado em temperaturas ao produzir uma resina uretânica.

[0053] No grânulo revestido da presente invenção é preferível que uma resina uretânica tenha um composto líquido hidrofóbico que tem um ponto de ebulição de 100°C ou mais alto, do ponto de vista da capacidade supressora de eluição da substância bioativa. O composto líquido hidrofóbico é usualmente imergido em uma resina uretânica ou suportado sobre sua superfície. O composto líquido hidrofóbico é líquido a 20°C, e seus exemplos incluem hidrocarbonetos alifáticos tais

como parafina líquida, hidrocarbonetos aromáticos tais como fenil-xilil-etano, diestiril-xileno, alquil-benzeno (Solvesso 150; nome comercial da Exxon-Mobil Chemical), compostos de ésteres de ácidos graxos tais como óleos vegetais (por exemplo, óleo de soja, óleo de algodão).

[0054] No grânulo revestido da presente invenção, é preferível que o composto líquido hidrofóbico supramencionado fique contido em uma quantidade de 0,01 a 5% em peso no material do grânulo do núcleo da presente invenção, de forma geral, é preferível que o composto líquido hidrofóbico seja adicionado em uma quantidade até um grau de ligeira presença do composto líquido hidrofóbico sobre a superfície do grânulo do núcleo.

[0055] O método para produzir um grânulo revestido da presente invenção será ilustrado mais detalhadamente fazendo referência a um método para produzir um fertilizante granular revestido como um exemplo.

[0056] Partículas de um fertilizante granular são produzidas na condição fluidizada ou condição revolta em um aparelho tal como um aparelho de fluxo de jato, tacho rotativo, tambor rotativo, e aparelhos similares. O tamanho da partícula não é particularmente restrito, e é usualmente 0,1 a 15 mm, e seu formato é de preferência esférico, e pode ter também outra configuração tal como um cilindro e similar. As partículas sob condição fluidizada ou revolta são, caso necessário, aquecidas. A seguir, uma resina uretânica não endurecida que contém um poli-isocianato aromático e uma mistura de álcoois, e um catalisador a ser adicionado caso necessário, é adicionada à partícula sob condição fluidizada ou revolta. O método de adição pode ser um método para misturar componentes antes da adição rápida, ou um método para adicionar componentes separadamente. Depois disso, mantendo a condição fluidizada ou revolta das partículas, a reação de um grupo isocianato no poli-isocianato aromático com um grupo

hidroxila na mistura de álcoois é prosseguida, e desta forma, a superfície da partícula é revestida com uma resina uretânica. É preferível controlar a quantidade da resina uretânica a ser adicionada, de tal modo que a espessura do filme de revestimento formado nesta operação seja usualmente 1 a 20 μm . Além disso, quando uma espessura maior de um filme de revestimento é necessária, a espessura de um filme de revestimento de resina uretânica pode ser aumentada repetindo a operação mencionada acima.

[0057] No grânulo revestido da presente invenção, a espessura de um filme de revestimento de resina uretânica é usualmente 1 a 1.000 μm , de preferência 8 a 400 μm , e a quantidade dos mesmos é usualmente 1 a 20% em peso (baseado no material granular revestido da presente invenção), de preferência 3 a 16% em peso.

[0058] O tamanho de partícula do grânulo revestido da presente invenção está usualmente na faixa de 0,1 a 15 mm.

[0059] Quando uma resina uretânica tem um composto líquido hidrofóbico, o fertilizante granular revestido da presente invenção pode ser produzido por um método no qual um composto líquido hidrofóbico é adicionado ao fertilizante granular simultaneamente com uma resina uretânica não endurecida, um método no qual um composto líquido hidrofóbico é adicionado ao fertilizante granular antes de revestir com uma resina uretânica, um método no qual um composto líquido hidrofóbico é adicionado depois de revestir com uma resina uretânica, ao fertilizante granular revestido com uma resina uretânica, e métodos similares, no método supramencionado para produzir um fertilizante granular revestido, e de preferência, produzido por um método no qual um composto líquido hidrofóbico é adicionado ao fertilizante granular antes de revestir com uma resina uretânica.

Exemplos

[0060] A presente invenção será ilustrada mais detalhadamente

pelos exemplos de produção e exemplos de testes mencionados posteriormente, mas a presente invenção não está limitada apenas aos exemplos.

Exemplo Referencial (produção de filme de resina uretânica)

[0061] Um filme de resina uretânica foi produzido sob as condições que se seguem.

[0062] Os polióis poliéster e alcanóis descritos nas Tabelas 1 e 2 e 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol (catalisador) foram misturados uniformemente a cerca de 50 °C, e depois, um poli-isocianato aromático foi adicionado, misturado rapidamente e a mistura foi laminada em uma lâmina usando um aplicador ajustado em uma espessura de cerca de 125 µm (para o teste de degradação). A resina laminada foi deixada descansando a 70 °C por 3 horas para causar seu endurecimento, obtendo os filmes de resina uretânica (A) a (F) e (a).

Tabela 1

	Nome do Composto	A	B	C	D
Poli-isocianato	MDI Polimérico (índice de NCO: 136	25,0	25,0	25,0	25,0
Poliéster poliálcool	Policaprolactonadiol A (índice de OH: 265)				1,3
	Policaprolactonadiol B (índice de OH: 492)	63,6	64,6	65,9	65,0
	Policaprolactonadiol C (índice de OH: 1.002)	8,2	5,6	3,0	
Alcanol	1-Butanol (PM: 74)	3,5			
	1-Hexanol (PM:102)		4,8		
	1-Octanol (PM: 130)			6,1	
	1-Dodecanol (PM: 183)				8,7
Catalisador	2,4,6-Tris-(dimetil-amino-metil)-fenol	0,05	0,05	0,05	0,05
Quantidade Total (% em peso)		100,05	100,05	100,05	100,05

PM = peso molecular

Tabela 2

	Nome do Composto	E	F	a
Poli-isocianato	MDI Polimérico (índice de NCO: 136	25,0	25,0	25,0
Poliester polioli	Policaprolactonadiol A (índice de OH: 265)	7,6		18,1
	Policaprolactonadiol B (índice de OH: 492)	53,3	64,9	56,9
	Policaprolactonadiol C (índice de OH: 1.002)		5,0	
Alcanol	2-Octil-1-dodecanol (PM: 301)	14,1		
	Álcool benzílico (PM:108)		5,1	
Catalisador	2,4,6-Tris-(dimetil-amino-metil)-fenol	0,05	0,05	0,05
Quantidade Total (% em peso)		100,05	100,05	100,05

[0063] Nas Tabelas 1 e 2 descritas acima, foram usados

- MDI Polimérico (Sumidur 44V-10, fabricado por Sumika Beyer Urethane K.K.),
- Policaprolactonadiol A (Pacel 205, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.),
- Policaprolactonadiol B (Pacel 210, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.),
- Policaprolactonadiol C (Pacel 220, fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.),
- 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.),
- 1-hexanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.),
- 1-octanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.),
- 1-dodecanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.),
- 2-octil-1-dodecanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.),

- álcool benzílico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), e
- 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol (TAP, fabricado por Kayaku Akzo Corporation).

Exemplo de Teste 1 (degradação de filme de resina uretânica no solo)

[0064] Os filmes (A) a (F) e (a) foram cortados em um tamanho de 20 mm x 20 mm e enterrados no solo obtido no campo no município de Hyogo (marga de argila com um teor de umidade de 25,9%) e conservado a 28 °C. Durante a conservação, a umidade foi repostada adequadamente no solo e mantida constante. Três meses depois, os filmes foram recuperados, lavados com água, e secados, e depois, a taxa de redução no peso do filme foi medida. Os resultados estão indicados na Tabela 3.

Exemplo de Teste 2 (teste da permeabilidade de filme do filme de resina uretânica)

[0065] Usando um aparelho para experimento da permeabilidade de filmes (fabricado por VIDREX, para filme de lâmina plana), a permeabilidade da ureia nos filmes (A), (B), (C) e (D) foi medida. 53 mL de uma solução aquosa de ureia a 72% foram carregados em uma célula do aparelho para experimento de permeabilidade de filmes, e 53 mL de água desmineralizada foram carregados na outra célula (lado acceptor), e o filme foi intercalado entre estas células e mantido a 50 °C. Durante o teste, a solução em cada célula era agitada. Depois de um dado número de dias, a solução aquosa foi amostrada a partir do lado acceptor, e a quantidade de ureia permeada através do filme foi medida. Baseado nos graus da permeação no filme calculada na fórmula de cálculo que se segue, o grau relativo de permeação nos filmes da resina uretânica, supondo que o grau de permeação no filme do filme (a) é 1, está indicado na Tabela 3.

[0066] [grau de permeação no filme (mol/(h x m))] = [quantidade

molar de permeação de ureia por unidade de área ($\text{mol}/(\text{h} \times \text{m}^2)$) x [espessura do filme (m)]

Tabela 3

Filme	Redução no Solo (%)	Grau Relativo de Permeação
A	7,4	0,68
B	7,0	0,67
C	5,8	0,20
D	10,7	0,59
E	5,3	-
F	6,0	-

Exemplo de Produção 1

[0067] Sob as condições descritas abaixo, fertilizantes granulares revestidos foram produzidos revestindo ureia granular (ureia granular grande, tamanho de partícula: cerca de 3 mm, número de grânulos por grama: 60) com resinas uretânicas da composição de matéria-prima (C) descrita na Tabela 1.

[0068] Em um banho rotativo, 1.000 partes em peso de ureia granular foram fabricadas em condição revolta, e a ureia granular foi aquecida até cerca de 70°C por ar quente. A seguir, 15 partes em peso de parafina líquida foram adicionadas e seu remeximento foi continuado por 10 min. Depois disso, 5 partes em peso de uma resina uretânica não endurecida com a composição descrita na Tabela 1 foram adicionadas. A resina uretânica não endurecida foi preparada momentos antes do uso misturando o Políester polioli, alanol e 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol (catalisador) uniformemente a cerca de 70°C, adicionando o poli-isocianato aromático a esta mistura, e misturando tudo rapidamente. Depois da adição da resina uretânica não endurecida, a mistura foi mantida na condição revolta sob aquecimento por 3 min ou mais. Depois disso, a adição da resina

uretânica não endurecida e a manutenção da condição de remeximento sob aquecimento foram repetidas até que a quantidade total da resina uretânica não endurecida adicionada atingisse 100 partes em peso. Depois disso, a mistura foi resfriada até ao redor da temperatura ambiente, para obter a ureia granular revestida (C).

Exemplo de Produção 2

[0069] Oito (8) partes em peso de N-(1,1,3-trimetil-2-oxa-4-indanil)-5-cloro-1,3-dimetil-pirazol-4-carboxamida, 1,6 parte em peso de dióxido de silício hidratado (TOKUSEAL GU-N, fabricado por Tokuyama Soda Co., Ltd.) e 8 partes em peso de bentonita (BENTONITE FUJI, fabricada por Hojun Kogyo K.K.) foram misturadas suficientemente, e depois pulverizadas por um moinho a jato. 17,6 partes em peso do material moído obtido acima, 4,5 partes em peso de uma mistura pulverizada de 3,15 partes em peso de [(E)-1-(2-cloro-1,3-tiazol-4-il-metil)-3-metil-2-nitro-guanidina e 1,35 partes em peso de argila (SHOKOSAN Clay S, fabricada por Shokosan Kogyosho K.K.), 3 partes em peso de uma mistura de 2,5 partes em peso de poli(álcool vinílico) (GOHSENL GL-05 (fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) e 0,5 parte em peso de PVA 217S (fabricado por Kuraray Co., Ltd.), 12 partes em peso de bentonita (BENTONITE FUJI, fabricada por Hojun Kogyo K.K.), 2 partes em peso de polioxietileno-estiril-fenil-éter (SOLPOL T-20, fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) e 51,9 partes em peso de um carbonato de cálcio em pó (TANCAL NN200, fabricado por Nitto Funke Kogyo K.K.) foram misturadas suficientemente em um espremedor, para obter uma mistura de pós. À mistura de pós adicionou-se 15 partes em peso de água contendo 12,0 partes em peso de açúcar granulado e 1,5 parte em peso de ureia dissolvida nela, e a mistura foi amassada suficientemente. O material amassado resultante foi granulado por uma máquina de granulação por extrusão compacta equipada com

uma peneira com abertura de 0,9 mm, e o tamanho de partícula foi regulado, e depois os grânulos foram secados a 60°C por 15 min, para obter um núcleo interno na forma de cilindro (tamanho do grânulo: 1.400 a 850 µm, diâmetro médio da seção transversal: 0,9 mm).

[0070] Em um banho rotativo, 100 partes em peso do núcleo interno supramencionado foram mantidas em condição revolta, e o núcleo interno foi aquecido até cerca de 70 °C com ar quente. A seguir, 0,25 parte em peso de uma resina uretânica não endurecida (D) descrita na Tabela 1 foi adicionada. A resina uretânica não endurecida (D) foi preparada misturando o Políester poliol, álcool e 4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol (catalisador), descritos na Tabela 1, uniformemente, a cerca de 50°C, adicionando o poli-isocianato aromático a esta mistura, e misturando tudo rapidamente antes do uso. Depois da adição da resina uretânica não endurecida, a mistura foi mantida na condição revolta sob aquecimento por 3 min ou mais. Depois disso, a adição da resina uretânica não endurecida e a manutenção da condição de remeximento sob aquecimento foram repetidas até que a quantidade total da resina uretânica não endurecida adicionada atingisse 4,00 partes em peso. Depois disso, a mistura foi resfriada até cerca da temperatura ambiente, para obter o grânulo pesticida revestido.

Exemplo de Teste 3

[0071] 200 mg do grânulo pesticida revestido obtido no Exemplo de Produção 2 foram colocados em um tubo de ensaio de 100 mL, e 100 mL de água desmineralizada foram adicionados a ele e a mistura foi deixada descansando a 25 °C. Depois de uma semana, uma pequena quantidade da mistura foi amostrada, e o teor de N-(1,1,3-trimetil-2-oxa-4-indanil)-5-cloro-1,3-dimetil-pirazol-4-carboxamida eluída a partir do grânulo pesticida revestido foi medido. A proporção de eluição foi de 73%.

Aplicabilidade Industrial

[0072] No grânulo revestido que contém uma substância bioativa, uma resina que forma um revestimento apresenta capacidade de degradação no solo, e há capacidade de controle da eluição apropriada da substância bioativa.

REIVINDICAÇÕES

1. Grânulo revestido, caracterizado pelo fato de que é obtido revestindo um grânulo que contém substância bioativa com uma resina uretânica obtida pela reação de um poli-isocianato aromático e uma mistura de álcoois que compreende um poliéster polioliol que tem 15% em peso ou mais de uma parte da estrutura de oxicarbonila (-O-C(=O)-) na molécula e um C4-C30 alcanol opcionalmente substituído com um ou mais grupos arila, em que a razão molar do poliéster polioliol para o alcanol é 1:1 a 100:1 e em que o poliéster polioliol é policaprolactona polioliol.

2. Grânulo revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade do poliéster polioliol é 20 a 80 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

3. Grânulo revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade do policaprolactona polioliol é 30 a 80 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

4. Grânulo revestido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade do C4-C30 alcanol opcionalmente substituído com um ou mais grupos arila é 1 a 30 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

5. Grânulo revestido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o C4-C30 alcanol opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila é um C4-C18 n-alcan-1-ol.

6. Grânulo revestido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o C4-C30 alcanol opcionalmente substituído por um ou mais grupos arila é 1-butanol, 1-

hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 2-octil-1-dodecanol, álcool benzílico ou uma mistura dos mesmos.

7. Grânulo revestido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade de poli-isocianato aromático é 5 a 45 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da quantidade total do poli-isocianato aromático e da mistura de álcoois.

8. Grânulo revestido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o poli-isocianato aromático é 4,4'-difenilmetano di-isocianato ou poli-isocianato de polimetilenopolifenila.

9. Grânulo revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a substância bioativa é um fertilizante.

10. Grânulo revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a substância bioativa é um pesticida.