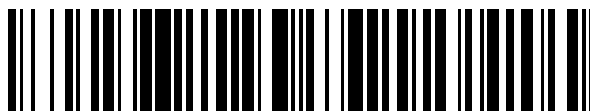


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 366**

51 Int. Cl.:
C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05792027 .4**
96 Fecha de presentación: **20.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1771402**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2007**

54 Título: **Granulados de fertilizante y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:
06.08.2004 FR 0451805

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
**SNF SAS
ZAC de Milieux
42160 Andrezieux-Boutheon , FR**

72 Inventor/es:
**BROSSE, Jacques;
DELHEUR, Stéphane y
PHILIBERT, Eric**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 379 366 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Granulados de fertilizante y procedimiento de fabricación

5 La presente invención se refiere al sector técnico de los fertilizantes en general y más en particular a composiciones de fertilizante presentadas en forma de granulados así como a su proceso de fabricación.

10 Los abonos son materias nutritivas, orgánicas o minerales, cuya finalidad consiste en aumentar o mantener la fertilidad sobre todo de los vegetales, a los que aportan elementos fertilizantes, por ejemplo nitrógeno, potasio, fósforo, calcio, magnesio, azufre y también oligoelementos.

El modo clásico de facilitar el empleo y la conservación de los fertilizantes consiste a menudo en fabricarlos en forma de granulados.

15 En la mayoría de casos, el procedimiento utilizado para fabricar granulados de fertilizante recurre a una operación de aglomeración sin compresión, llamada granulación por vía húmeda. Esta técnica de granulación está destinada a transformar materias por lo general pulverulentas en gránulos pequeños.

20 La aglomeración se realiza introduciendo en un agitador (de tipo granulador de tambor o granulador de plato) por un lado el material pulverulento (o mezcla de sólidos), por otro lado una pequeña cantidad de un líquido, que por lo general es agua. Esto se traduce en una aglomeración de las partículas entre ellas, que desemboca en la formación de aglomerados, que adquieren una forma esférica rodando y frotándose entre ellos.

25 Entre los muchos factores que caracterizan a los granulados y la eficacia de la operación de la granulación, los principales son el tamaño de las partículas, su distribución y la dureza de los granulados resultantes.

Es típico utilizar muy a menudo diversos aditivos, entre ellos los agentes aglomerantes, cuya finalidad consiste en reducir la cantidad de agua utilizada y, por tanto, el coste de la operación de secado.

30 Entre los principales agentes aglomerantes empleados para la fabricación de granulados de fertilizante cabe mencionar:

- el ácido sulfúrico, que es corrosivo y plantea muchos problemas en cuanto a la peligrosidad de su almacenaje,
- la bentonita, que tiene que utilizarse en grandes cantidades (del orden del 10%), con lo cual se reduce en igual medida la concentración de la materia activa,
- 35 - o los derivados celulósicos, por ejemplo la carboximetilcelulosa (CMC), que son relativamente caros.

40 En el documento DE 40 40 771 se describen partículas de fertilizante formadas por un núcleo, que contiene una materia orgánica de origen natural, constituida por madera y bagazo, mezclados con polímeros hidrosolubles naturales de tipo pectina, alginato. El núcleo queda rápidamente encapsulado con la gelatina. El producto propuesto no es un granulado obtenido por vía húmeda, pero equivale a las partículas obtenidas por un procedimiento de encapsulación. Por otro lado, el conjunto de polímeros citados está formado por polímeros aniónicos; el solicitante ha constatado que son inservibles para el procedimiento de granulación, o que tienen que emplearse en cantidades tales que reducen la concentración de la materia activa.

45 En el documento EP-A-255 752 se describen granulados de agente fertilizante recubiertos (forrados) con una composición basada en un ácido 3-hidroxi-3-alkilpropiónico, utilizado como agente antimicrobiano en presencia de polímeros capaces de acelerar, o al contrario, de retrasar la disolución de dicho agente antimicrobiano. Habida cuenta de su cometido, los polímeros son polímeros no solubles en agua, que no se utilizan como agente aglomerante, sino que tiene la finalidad de retrasar más o menos la liberación del agente antimicrobiano.

50 En el documento US 2004/009878 se describen perdigones de agente fertilizante que, como agente aglomerante, contiene polímeros orgánicos sintéticos, por ejemplo la poliacrilamida. Estos polímeros son polímeros aniónicos, cuyos inconvenientes ya se han mencionado antes.

55 En US 2004/0069032 AI se describe un fertilizante granulado que contiene una poliacrilamida, que puede ser hidrosoluble y catiónica, que está presente en una cantidad del 2,33%.

60 En WO 97/07675 AI se describe una composición de liberación prolongada que, entre otros, contiene ingredientes de origen agrícola y un polímero hidrosoluble, en forma de granulado, dicho polímero puede ser catiónico y constituye un 15-40% de la composición.

La presente invención pretende llenar las lagunas existentes.

65 Tiene por objeto granulados de fertilizante que, como agente aglomerante, contienen por lo menos un polímero orgánico según la reivindicación 1.

En la práctica, el polímero catiónico tiene un peso molecular superior a 10000, con preferencia superior a 50000, incluso de 100000.

5 De modo más concreto, se ha encontrado de modo sorprendente según la invención que, utilizando un polímero orgánico catiónico hidrosoluble como agente aglomerante durante la operación de la granulación de las composiciones fertilizantes por vía húmeda, es posible obtener granulados del tamaño uniforme deseado, al tiempo que se evitan las dificultades de los procedimientos clásicos.

10 En la descripción que sigue se indica con la expresión «polímero por lo menos parcialmente catiónico»:
 - un polímero totalmente catiónico, es decir, del tipo (homo)polímero que contiene por lo menos dos monómeros catiónicos;
 - un polímero parcialmente iónico, es decir, un polímero del tipo copolímero que contiene por lo menos un monómero catiónico y uno o varios co-monómeros no iónicos y/o aniónicos adicionales.

15 El polímero es parcialmente catiónico y los monómeros catiónicos constituyen por lo menos un 30 % molar del polímero.

20 Los monómeros catiónicos se eligen con ventaja entre el grupo formado por las sales de dialildialquilamonio, por ejemplo el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y además los acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo, en particular el acrilato de dialquilaminoetilo (ADAME) y el metacrilato de dialquilaminoetilo (MADAME), así como sus sales acidificadas o cuaternizadas por métodos que los expertos ya conocen, por ejemplo con cloruro de bencilo, el cloruro de metilo (MeCl), los cloruros de arilo, de alquilo, el sulfato de dimetilo y también las dialquilaminoalquilacrilamidas o -metacrilamidas, así como sus sales acidificadas o cuaternizadas de manera ya conocida,
 25 por ejemplo el cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio (MAPTAC) y los productos de Mannich, como son las dialquilaminometilacrilamidas cuaternizadas.

Los co-monómeros convenientes pueden ser:

30 - no iónicos, por ejemplo los elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N-vinilmetilacetamida o la N-vinilformamida, el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el metacrilato de metilo, otros ésteres acrílico, otros ésteres provistos de insaturación etilénica y también otros monómeros vinílicos insolubles en agua, por ejemplo el estireno o el acrilonitrilo,
 - y/o aniónicos. A título de ejemplo cabe citar los monómeros que tienen un grupo funcional ácido carboxílico (ej.: ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus sales); los monómeros que tienen un grupo funcional ácido sulfónico (ej.:
 35 ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales), etc.

En un modo preferido de realización, el agente aglomerante contiene por lo menos un (homo)- o (co)-polímero catiónico basado en sales de dialildialquilamonio, con preferencia el DADMAC.

40 Los polímeros orgánicos catiónicos pueden elegirse también entre el grupo formado por las polietileniminas, polivinilaminas, poliaminas basadas en la epiclorhidrina, resinas de dicianodiamida, resinas de melamina-formaldehído.

Los polímeros utilizables según la invención ya son conocidos de por sí, al igual que sus procedimientos de síntesis.

45 Cabe mencionar por ejemplo y de modo limitante:

- la polimerización en solución
 - la polimerización en emulsión inversa (agua en aceite), después de la cual puede realizarse, o no, un secado por atomización (o "spray drying")
 - la polimerización en gel con posterior molienda del gel para obtener directamente un polvo
 50 - la polimerización por irradiación UV
 - las dispersiones acuosas de polímeros hidrosolubles, también llamadas dispersiones de agua en agua o emulsiones de agua en agua
 - la polimerización en suspensión inversa, que permite obtener polímeros en forma de bolas, etc.

55 Según la invención, los polímeros orgánicos catiónicos empleados pueden ser lineales o ramificados.

Como ya es sabido, un polímero está ramificado cuando se emplea, o no, un agente de ramificación durante o después de la polimerización, en asociación, o no, con un agente de transferencia. De modo no limitante, los agentes de ramificación que se pueden utilizar son agentes de ramificación iónicos, como las sales de metales polivalentes, el formaldehído, el glioxal, o incluso con preferencia agentes de reticulación covalentes que se polimerizarán
 60 junto con los monómeros y con preferencia monómeros que tengan insaturación polietilénica (que tienen por lo menos dos grupos funcionales insaturados), por ejemplos los grupos funcionales vinílicos, alílicos, acrílicos y epoxi (por ejemplo la metilenobisacrilamida (MBA)). En la práctica, el agente de ramificación se introduce en una proporción de cinco a mil (5 a 1000) moles por cada millón de moles de monómeros, con preferencia 5 a 200.

65

Según un modo muy preferido de ejecución del procedimiento general de la invención, los polímeros se presentan en forma de solución acuosa de pH ácido ($\text{pH} < 7$), con preferencia de pH inferior a 5.

5 La invención tiene también por objeto la utilización del polímero por lo menos parcialmente catiónico antes descrito como agente aglomerante en los granulados de fertilizante.

En el momento de llevar a la práctica el procedimiento de granulación, la introducción del polímero se realiza normalmente ya sea total o parcialmente mediante una operación de premezclado con la material fertilizante, ya sea total o parcialmente en el granulador.

10 La invención se refiere, pues, también al procedimiento de fabricación de los granulados de fertilizante antes descritos, en dicho procedimiento se granula por vía húmeda una mezcla formada por el fertilizante y el agente aglomerante.

15 En un modo de realización particular, la totalidad o una parte de la mezcla se prepara previamente en seco, es decir, se mezcla en seco la totalidad del polvo antes de la granulación.

20 Conviene advertir que la invención no pretende lograr solamente la asociación por mezclado del o de los (co)polímeros catiónicos con las materias fertilizantes, sino que además pretende lograr una nueva estructura física en estos granulados, generada por la introducción de proporciones específicas del polímero antes y/o durante el procedimiento de granulación.

La invención pretende conseguir además:

- 25 - en primer lugar granulados de fertilizante que contengan en su estructura del 0,01 al 0,5 % en peso, con preferencia del 0,03 al 0,2% en peso, de un polímero orgánico catiónico definido previamente
- en segundo lugar un procedimiento de fabricación de estos granulados, que consiste en introducir en el proceso ya conocido de fabricación de granulados de fertilizante, en el momento del paso de granulación por vía húmeda, por lo menos un polímero orgánico catiónico, en una cantidad del 0,01 al 0,5 % en peso, con preferencia del 0,03 al 0,2% en peso.

30 A la luz de la presente solicitud, los expertos sabrán elegir la mejor combinación, elección del polímero y cantidad requerida, en función de sus propios conocimientos y/o mediante ensayos rutinarios.

35 Entre las materias fertilizantes o abonos granulados habitualmente cabe mencionar a título ilustrativo los derivados amoniacales (N) (por ejemplo el sulfato amónico, el nitrato amónico, la urea, etc.), los fosfatos (P), los derivados de potasio (K) o los fertilizantes complejos (NPK, NP, NK, PK).

La invención y las ventajas que se derivan de la misma se comprenderán mejor con los ejemplos siguientes.

40 Ejemplos

Los ensayos que siguen presentan, sin limitar la invención en absoluto, las pruebas de granulación efectuadas con un mismo fertilizante complejo en función de los agentes aglomerantes utilizados.

45 Materia: una amasadora, un granulador de platos y un secador
Materia fertilizante: de tipo orgánico-mineral, de formulación NPK 5-7-9 y que contiene un 56% en peso de lignito

Abreviaturas: AM: acrilamida; AA-Na: acrilato sódico; MADAME+: cloruro de metacrilato de trimetilaminoetilo

50 El reparto granulométrico se efectúa mediante tamices de diferentes tamaños.

El ensayo de resistencia de las bolas tiene por finalidad medir la resistencia al aplastamiento de las mismas. Consiste en determinar la presión máxima aplicada a estos granulados de tamaño idéntico antes de su deformación (punto de rotura).

55 Interpretación de los resultados: 2: muy bueno; 1: bueno; 0: satisfactorio; -1: no satisfactorio.

A. Utilización de un agente aglomerante en forma sólida:

60 Método de laboratorio:
- se pesan las cantidades del o de los fertilizante(s) necesario(s)
- se pesa una cantidad definida de agente aglomerante
- se efectúa el mezclado previo de agente aglomerante y los fertilizantes y se homogeneizan

- se transfiere la mezcla al granulador: se realiza la aglomeración pulverizando agua o vapor sobre la mezcla, en torno al 14 % en peso, hasta obtener bolas que tengan una granulometría satisfactoria (nota: una parte del agua puede incorporarse durante el paso del mezclado previo).

- 5 Los granulados obtenidos se someten entonces a un secado previo con un decaudador térmico y a continuación se transfieren a una estufa a 50°C durante 12 h.

Tabla comparativa 1:
agente aglomerante de forma sólida (polvo (a) o bolas (b))

| | agente aglomerante: composición química en % molar (peso molecular) | granulación | homogeneidad | dureza | dosificación en kg de polímero (seco)/t de materia fertilizante |
|------|---|-------------|--------------|--------|---|
| 1 | AA-Na 100 (3.000.000) | no | - | - | 1 |
| 2 | AM / AA-Na 30/70 (3.000.000) | no | - | - | 1 |
| 3 | AM / AA-Na 30/70 (3.000.000) | no | - | - | 1 |
| 4 | bentonita | sí | 0 | -1 | 5 |
| 5 | bentonita | sí | 1 | 1 | 10 |
| 6 | bentonita | no | - | - | 1 |
| 7a* | MADAME+ 100 (1.000.000) | sí | 2 | 1 | 1 |
| 8a* | AM / MADAME+ 40/60 (3.000.000) | sí | 1 | 0 | 1 |
| 9a* | AM / MADAME+ 70/30 (3.000.000) | sí | 0 | 0 | 1 |
| 10b* | DADMAC 100 (100.000) | sí | 1 | 1 | 1 |
| 11b* | AM / DADMAC 40/60 (500.000) | sí | 1 | 0 | 1 |

- 10 *: ensayos correspondientes a la invención

B. Utilización de un agente aglomerante en forma líquida

Método de laboratorio

- 15 - se pesan las cantidades de los fertilizantes necesarios
 - se prepara una solución diluida de polímero que contenga un 0,15% de materia activa
 - se pulveriza el polímero sobre la materia fertilizante a razón de un 3% en peso de la solución diluida
 - se transfiere la mezcla al granulador
- 20 La aglomeración se realiza pulverizando agua o vapor sobre la mezcla, a saber, en torno al 7 % en peso, hasta obtener bolar que presenten una granulometría satisfactoria (nota: una parte del agua puede incorporarse durante este paso).

Tabla comparativa 2:
agente aglomerante de forma sólida (polvo (a) o bolas (b))

| | agente aglomerante: composición química en % molar (peso molecular) [pH] | granulación | homogeneidad | dureza | dosificación en kg de polímero (seco)/t de materia fertilizante |
|------|--|-------------|--------------|--------|---|
| 12 | AA-Na 100 (20.000) | no | - | - | 0,45 |
| 13 | AA / AA-Na 70/30 (100.000) | no | - | - | 0,45 |
| 14c* | MADAME+ 100 (20.000) [3] | sí | 1 | 1 | 0,45 |
| 15c | MADAME+ 100 (5.000) [3] | no | - | - | 0,45 |
| 16* | AM / MADAME+ 50/50 (300.000) [3] | sí | 1 | 0 | 0,45 |
| 17* | AM / MADAME+ 70/30 (300.000) [3] | sí | 0 | 0 | 0,45 |
| 18 | AM / MADAME+ 80/20 (300.000) [3] | sí | -1 | -1 | 0,45 |
| 19* | DADMAC 100 (100.000) [6] | sí | 1 | 1 | 0,45 |
| 20* | DADMAC pH = 3, 100 (100.000) [3] | sí | 2 | 2 | 0,45 |
| 21* | AM / DADMAC 40/60 (500.000) [3] | sí | 1 | 0 | 0,45 |
| 22* | poliamina (dimetilamina + epiclorhidrina) (80.000) [5] | sí | 1 | 0 | 0,45 |

- *: ensayos correspondientes a la invención

A título comparativo, la utilización de ácido sulfúrico como agente aglomerante da los resultados siguientes (adición en continuo al plato del granulador).

30

| | agente aglomerante: solución acuosa con un 80 % de materia activa | granulación | homogeneidad | dureza | dosificación en kg de polímero (seco)/t de materia fertilizante |
|----|---|-------------|--------------|--------|---|
| 23 | ácido sulfúrico | sí | 1 | 2 | 10 |
| 24 | ácido sulfúrico | no | - | - | 5 |

Conclusión

- 5 Como se puede constatar, los resultados obtenidos con los polímeros orgánicos catiónicos de la invención son perfectamente acordes con las demandas de la industria. En efecto, se pone de manifiesto que, en la dosificación propuesta, solamente estos desarrollar una capacidad óptima de granulación (los gránulos son duros y homogéneos).
- 10 Además, la observación de los diferentes granulados pone de manifiesto que el efecto del peso molecular, cuando es superior a 10.000, no es significativo. En cualquier caso es necesaria la presencia de material catiónico superior al 30 % molar para conseguir una granulación eficaz.
- 15 Paralelamente se observa de modo sorprendente que, cuando el pH de la solución de polímero es muy ácido, los granulados obtenidos presentan una mejor homogeneidad y una dureza optimizada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Granulado de fertilizante que, como agente aglomerante, contiene por lo menos un polímero orgánico, caracterizado porque dicho polímero orgánico es un polímero hidrosoluble que contiene por lo menos un 30 % molar de monómero catiónico, dicho polímero tiene un peso molecular de por lo menos 10.000 y constituye entre el 0,01 y el 0,5% en peso de dicho granulado.
- 10 2. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero representa entre el 0,03 y el 0,2% en peso de dicho granulado.
- 15 3. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es de tipo (homo)- o (co)polímero, que contiene por lo menos un monómero catiónico y opcionalmente uno o varios co-monómeros no iónicos y/o aniónicos adicionales.
- 20 4. Granulado según la reivindicación 3, caracterizado porque el monómero catiónico se elige entre el grupo formado por el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), el acrilato de dialquilaminoetilo (ADAME), el metacrilato de dialquilaminoetilo (MADAME), el cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio (MAPTAC) así como sus sales acidificadas o cuaternizadas.
- 25 5. Granulado según la reivindicación 3, caracterizado porque el co-monómero no iónico se elige entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N-vinilmetilacetamida, la N-vinilformamida, el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el metacrilato de metilo, el estireno y el acrilonitrilo.
- 30 6. Granulado según la reivindicación 3, caracterizado porque el monómero aniónico se elige entre el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) y sus sales.
- 35 7. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero orgánico se elige entre el grupo formado por la polietileno-imina, la polivinilamina, la poliamina basada en la epiclorhidrina, la resina de dicianodiamida la resina de melamina-formaldehído.
- 40 8. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un (homo)- o (co)polímero catiónico basado en el DADMAC.
9. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero se presenta en forma de solución acuosa de pH ácido ($\text{pH} < 7$), con preferencia de pH inferior a 5.
10. Procedimiento de fabricación de granulados de fertilizante objeto de una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque se granula por vía húmeda una mezcla que contiene el fertilizante y el agente aglomerante.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la totalidad o una parte de la mezcla se prepara previamente en seco.