

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 089**

51 Int. Cl.:

C05C 9/00 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03750693 .8**

96 Fecha de presentación: **06.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1670735**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la resistencia al aplastamiento, la resistencia al impacto y la compresibilidad de la urea**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.11.2012

73 Titular/es:
**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
P.O. BOX 2464 SOLLI
0202 OSLO, NO**

72 Inventor/es:
**BIJPOST, ERIK;
VANMARCKE, LUC;
VAN DER HOEVEN, JOHN y
VAN BELZEN, RUUD**

74 Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 391 089 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

Procedimiento para mejorar la resistencia al aplastamiento, la resistencia al impacto y la compresibilidad de la urea.

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para mejorar la resistencia al aplastamiento, la resistencia al impacto y la compresibilidad de los gránulos de urea mediante la adición de una composición a la urea.

10 Es generalmente conocido que los granulados de urea están sometidos a aplastamiento durante la producción, el almacenamiento y el transporte. Hasta el 25% en peso del granulado de urea puede resultar aplastado en el caso de que el fertilizante de urea se traslade a un tanque o buque de almacenamiento a una temperatura relativamente elevada, por ejemplo superior a 40°C. Aunque el granulado de urea como tal prácticamente no absorbe humedad y virtualmente no es susceptible a la aglomeración, un porcentaje elevado de gránulos aplastados sí comporta problemas de polvo, con una fuerte tendencia a la aglomeración.

15 También es conocido que pueden utilizarse varias composiciones químicas a modo de aditivo para mejorar la resistencia al aplastamiento, la tendencia a la aglomeración y la resistencia a la humedad. Se aplican productos de condensación de formaldehído, hexametilentetramina y formaldehído/urea como mejorantes de la resistencia al aplastamiento, mientras que se utiliza la combinación poli(acetato de vinilo)/surfactante (patente US nº 4.812.158) para reducir la tendencia a la aglomeración. Todos dichos aditivos deben añadirse en cantidades relativamente elevadas y sus características tóxicas provocan que resulten difíciles de manipular. Además, la utilización de un componente activo en superficie, tal como en el poli(acetato de vinilo)/surfactante, resulta en una mayor espumación al utilizar urea en aplicaciones industriales, tales como la producción de resina, mientras que los derivados del formaldehído resultan inadecuados en el caso de la producción de melamina. También existe una diferencia importante con respecto a la utilización de aditivos. Tanto los derivados del formaldehído como las composiciones según la invención se mezclan con un fundido de urea. Sin embargo, la combinación polivinilacetato/surfactante se pulveriza sobre un gránulo preformado.

20 El documento GB nº A-1217106 describe un procedimiento para reducir la aglomeración de la urea mediante la utilización de un poli(alcohol vinílico) que presenta un peso molecular elevado, a modo de aditivo antiaglomeración. Más particularmente, según dicho procedimiento, se mezcla una solución acuosa del aditivo con una solución acuosa de urea. Preferentemente, se mezcla una cantidad de aditivo de entre 0,005% y 5% en peso, basada en el peso de urea. La concentración de la solución acuosa de urea inicialmente es de 80%, según el ejemplo proporcionado; tras la mezcla de la solución del aditivo, tiene lugar la concentración hasta el 95% a temperatura elevada, después de lo cual se deja que la urea cristalice mediante enfriamiento.

35 El documento WO 02/20471 da a conocer un procedimiento en el que una combinación de un compuesto polivinílico y sales inorgánicas se mezcla con un fundido de urea. Tanto la resistencia al aplastamiento como la resistencia al impacto del granulado resultante aparentemente mejoraron en comparación con la urea no tratada. Además, se encontró que la compresibilidad de la urea se había reducido sustancialmente. Esta última observación puede resultar una gran ventaja ya que los granulados de urea presentarán una menor tendencia a la deformación durante el almacenamiento. Sin embargo, la introducción de sales inorgánicas, tales como el sulfato de aluminio, en la urea resulta en una fuerte reducción del pH tras la disolución de la urea en agua. Esto puede ser una gran desventaja al utilizar urea para aplicaciones técnicas, tales como la producción de resinas.

40 Por lo tanto, un objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento mediante el que se obtiene urea que presenta una resistencia al aplastamiento y una resistencia al impacto mejoradas, así como una compresibilidad reducida, y mediante el que se superan las desventajas anteriormente indicadas.

45 Se ha descubierto que la adición de una composición que comprende tanto un compuesto polivinílico como una molécula orgánica que consiste de entre 1 y 10 átomos de carbono y entre 1 y 10 grupos orgánicos polares, en la que los grupos orgánicos polares se seleccionan de entre grupos de ácidos carboxílico y/o hidroxilo, al fundido de urea resulta en una mejora de tanto la dureza como la compresibilidad de los gránulos de urea formados. Los componentes orgánicos pueden añadirse separadamente a la urea fundida o conjuntamente con la solución acuosa del compuesto polivinílico. Según una forma de realización preferida, la cantidad añadida total de moléculas orgánicas pequeñas es como máximo 10% en peso, basado en la cantidad total de urea. La presente solicitud se refiere a una mezcla íntima de urea, un compuesto polivinílico y moléculas pequeñas que contienen grupos hidroxilo, que resulta en una dureza incrementada y una compresibilidad reducida de la composición en comparación con la urea no tratada. Preferentemente el compuesto polivinílico es un alcohol polivinílico, mientras que la molécula orgánica polar pequeña preferente se encontró que era pentaeritritol.

50 Para demostrar el efecto de la invención, se llevaron a cabo varios experimentos, utilizando procedimientos que son representativos para la producción y el ensayo de la calidad de los gránulos de urea producidos.

55 Se prepararon gránulos de urea mediante la mezcla de un fundido de urea con una solución acuosa del aditivo (de las concentraciones indicadas en los experimentos). Los gránulos de urea se formaron dejando que gotas de urea fundidas fueran sedimentando en aceite alifático que presenta una viscosidad de entre 10 y 50 centipoise a 80°C.

Tras la cristalización, se extrajeron los gránulos del aceite y se lavaron con cloroformo para eliminar el aceite. Se tamizaron los gránulos con el fin de obtener un tamaño particular. Se secaron los gránulos en un lecho fluidizado durante 1 hora a aproximadamente 40°C. Se recogieron y se mantuvieron en un matraz hermético hasta la medición de la resistencia al aplastamiento y la resistencia al impacto.

Se produjeron microgránulos de urea mediante la mezcla de una solución acuosa del aditivo (que presenta las concentraciones indicadas en los experimentos) con un fundido de urea que consiste en 99,7% en peso de urea y 0,3% p/p de agua. A continuación, se formaron los microgránulos de urea dejando sedimentar gotas de urea fundida separadamente desde una altura de 1 cm sobre una placa de vidrio. Tras la solidificación, los microgránulos se rasparon de la placa de vidrio y se separaron los finos utilizando un tamiz. Se recogieron los microgránulos y se conservaron en una botella hermética hasta la medición de la compresibilidad.

Se determinó la resistencia al aplastamiento mediante el procedimiento IFDC S-115. Se midió la resistencia al impacto mediante el procedimiento IFDC S-118.

Se determinó la compresibilidad del modo siguiente. Se llenó un tubo redondo transparente con un diámetro interno de 3 cm con 40 g de microgránulos de urea a temperatura ambiente. Se tapó el tubo lleno con un émbolo, sobre el que se ejerció una presión de aproximadamente 600 kPa sobre la muestra. Directamente tras la aplicación de la sobrepresión y nuevamente tras 24 horas, se midió la altura de la columna de urea. A partir de estos dos valores se calculó la diferencia relativa de altura, que es una medida de la compresibilidad (altura (%)).

Experimento 1

Se mezcló un amplio intervalo de moléculas orgánicas polares pequeñas con alcohol polivinílico y se añadió al fundido de urea siguiendo el procedimiento tal como se ha indicado anteriormente.

Aditivo	Resistencia al aplastamiento (N)	Resistencia al impacto (% de fractura)	Compresibilidad (Δ altura, %)
Urea sola (blanco)	13	75	16
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso (>99% hidrolizado) en H ₂ O	18	30	11
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de glicol al 1% m/m en H ₂ O	21	35	9
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de glicerol al 1% m/m en H ₂ O	21	32	9
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de 1,4-butanodiol al 1% m/m en H ₂ O	18	36	10
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de dimetilolurea al 1% m/m en H ₂ O	21	29	8
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1% m/m en H ₂ O	20	19	3
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido bishidroximetilpropiónico al 1% m/m en H ₂ O	19	32	4
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido tartárico al 1% m/m en H ₂ O	17	39	5
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido cítrico al 1% m/m en H ₂ O	14	46	9
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido láctico al 1% m/m en H ₂ O	16	55	7
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido succínico al 1% m/m en H ₂ O	15	50	6
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido glucónico al 1% m/m en H ₂ O	14	49	9

El presente experimento muestra que tanto la dureza como la compresibilidad de los granulados de urea mejoraron tras la adición de un compuesto polivinílico y moléculas orgánicas polares pequeñas. De entre estos componentes polares se encontró que el pentaeritritol proporcionaba el efecto más profundo.

Experimento 2

Con el fin de seleccionar el compuesto polivinílico de mejor rendimiento, se añadieron polímeros diferentes al fundido de urea en combinación con pentaeritritol.

Aditivo	Resistencia al aplastamiento (N)	Resistencia al impacto (% de fractura)	Compresibilidad (Δ altura, %)
Urea sola (blanco)	13	75	16
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso (>99% hidrolizado) en H ₂ O	18	30	11
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso (>99% hidrolizado) y solución de pentaeritritol al 1% en peso en H ₂ O	20	19	3
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso (83% hidrolizado) en H ₂ O	19	28	9
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso (83% hidrolizado) y solución de pentaeritritol al 1% en peso en H ₂ O	19	19	4
1.000 ppm de solución de ácido polimaleico al 12% en H ₂ O	15	60	14
1.000 ppm de una solución de ácido polimaleico al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1% en peso en H ₂ O	17	51	9

- 5 El presente experimento demuestra que la adición de una combinación de compuesto polivinílico y pentaeritritol a un fundido de urea resulta en un granulado de urea de baja compresibilidad y dureza elevada. El mejor rendimiento se obtuvo utilizando una combinación de alcohol polivinílico y pentaeritritol.

Experimento 3

- 10 Con el fin de encontrar la proporción óptima entre el compuesto polivinílico y el compuesto orgánico polar pequeño, se mezcló pentaeritritol con alcohol polivinílico en diferentes proporciones y se añadió al fundido de urea.

Aditivo	Resistencia al aplastamiento (N)	Resistencia al impacto (% de fractura)	Compresibilidad (Δ altura, %)
Urea sola (blanco)	13	75	16
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso en H ₂ O	18	30	11
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 0,1% m/m en H ₂ O	20	28	8
1.000 ppm de un PVA al 12% y solución de pentaeritritol al 0,5% m/m en H ₂ O	21	25	5
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1% en peso en H ₂ O	20	19	3
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido pentaeritritol al 1,5% m/m en H ₂ O	19	21	3
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 2,0% m/m en H ₂ O	20	23	4
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 3,0% m/m en H ₂ O	18	26	6
1.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 5,0% m/m en H ₂ O	18	30	7

- 15 Se consiguieron los mejores resultados partiendo de alcohol polivinílico al 12% m/m en presencia de pentaeritritol al 0,5-1,5% m/m.

Experimento 4

- 20 Con el fin de determinar el nivel óptimo de dosis para la mezcla óptima del experimento 3, se añadieron diferentes cantidades de dicha mezcla al fundido de urea.

ES 2 391 089 T3

Aditivo	Resistencia al aplastamiento (N)	Resistencia al impacto (% de fractura)	Compresibilidad (Δ altura, %)
Urea sola (blanco)	13	75	16
500 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	12	57	16
750 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	15	42	9
1.000 ppm de un PVA al 12% y solución de pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	20	19	3
1.250 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	21	24	4
1.500 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de ácido pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	20	21	4
2.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	19	27	5
3.000 ppm de un PVA al 12% en peso y solución de pentaeritritol al 1,0% en peso en H ₂ O	20	32	8

El presente experimento muestra que la dosis óptima de una mezcla que comprende alcohol polivinílico y pentaeritritol es de entre 750 y 1.500 ppm en peso de urea a fundido de urea.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para mejorar la resistencia al aplastamiento, la resistencia al impacto y la compresibilidad de los gránulos de urea mediante la adición de una composición que comprende un compuesto polivinílico a la urea fundida, caracterizado porque la composición comprende además una molécula orgánica que consiste en de 1 a 10 átomos de carbono y de 1 a 10 grupos orgánicos polares, en el que los grupos orgánicos polares se seleccionan de entre grupos ácido carboxílico y/o hidroxilo y en el que la cantidad de molécula orgánica polar que debe añadirse en total es como máximo de 1% en peso sobre la base de la cantidad de urea.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la molécula orgánica presenta entre 2 y 5 átomos de carbono.
- 15 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la molécula orgánica es el pentaeritritol.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de molécula orgánica que debe añadirse en total es de entre 5 y 100 ppm, basada en la cantidad de urea.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un aditivo polivinílico de la fórmula general $(CHX-CHY)_n$, en la que $n=4-10.000$, y cada X e Y se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo orgánico polar.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el grupo orgánico polar se selecciona de entre un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo hidroxilo, un grupo amina y un grupo amida.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque X es un átomo de hidrógeno e Y consiste sustancialmente en un grupo hidroxilo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque por lo menos 70%, preferentemente por lo menos 95% de Y consiste en un grupo hidroxilo.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una solución acuosa del aditivo de urea que presenta una concentración de 0,5% a 25% en peso, preferentemente 1% a 20% en peso.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una solución acuosa del aditivo de urea que presenta una concentración de 100 a 10.000 ppm, preferentemente de 500 a 3.000 ppm.