

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 663**

51 Int. Cl.:

C05G 3/00 (2006.01)

C05G 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2006 E 06754329 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1890985**

54 Título: **Fertilizante revestido con una liberación controlada de ingredientes activos y un procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

16.06.2005 DE 102005028016

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.05.2013

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP UHDE GMBH (100.0%)
Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 DORTMUND, DE**

72 Inventor/es:

**WÖLZL, WILFRIED;
NIEHUES, PAUL;
WITTRIEN, RAINER;
HASTEDT, HELMUT y
HAGEN, RAINER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 402 663 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

Fertilizante revestido con una liberación controlada de ingredientes activos y un procedimiento para su producción

- 5 El invento se dirige a un fertilizante, que tiene un revestimiento con un oligómero o polímero degradable biológica o hidrolíticamente, que hace posible una liberación controlada de los ingredientes activos, la cual transcurre de manera cronológicamente muy retardada en comparación con la de un fertilizante no revestido.
- 10 Dentro del estado de la técnica se conocen los denominados fertilizantes de liberación lenta (en inglés "slow release") o de liberación retardada (en inglés "delayed release"), que hacen posible una entrega lenta y controlada de los ingredientes activos a lo largo del período de crecimiento de las plantas, intentándose conseguir esto, entre otras cosas, por el recurso de que se reviste el granulado de fertilizante.
- 15 En el documento de patente de los EE.UU. US 4.019.890 A1 se propone emplear como sustancias de revestimiento unos polímeros tales como un polietileno, polipropileno o poliestireno. Estas sustancias de revestimiento son amplísimamente inertes desde un punto de vista biológico, pero conducen a un enriquecimiento indeseado sobre las superficies usadas agrícolamente de una manera intensiva, puesto que estas sustancias no se pudren o descomponen totalmente en el transcurso de una fase de vegetación.
- 20 El documento US 4.801.498 A1 propone como sustancia de revestimiento asimismo un polímero neutralizado y carboxilado, insoluble en agua, que es disuelto, antes del proceso de revestimiento, por medio de un disolvente orgánico. Como disolventes orgánicos se proponen tetrahidrofurano, ácido acético, xileno o tolueno. Junto a la análoga problemática del enriquecimiento, en el presente caso los disolventes necesarios se han de considerar como desventajosos en el empleo agrícola. Una similar sustancia de revestimiento se propone también en el
- 25 documento US 4.829.124 A1.
- 30 La utilización de una mezcla biológicamente degradable a base de biuret, uretanos y aceite de tung se divulga como agente de revestimiento en el documento de solicitud de patente internacional WO97/48664. En este caso, mediante mojadura de la urea con un poliisocianato y reacción del poliisocianato con un alcohol se produce una reacción sobre la superficie de los granos, que tiene como consecuencia la formación de una capa polimérica densa y mecánicamente firme. En el caso de la reacción se consume desventajosamente urea y se forma el biuret que actúa de un modo fitotóxico. Un revestimiento similar se propone en el documento WO03/082003 A2, en el que se
- 35 polimeriza urea con un formaldehído.
- 40 Otro revestimiento conocido dentro del estado de la técnica es el obtenido por medio del azufre elemental. El azufre es, considerado desde un punto de vista fitológico, en pequeñas concentraciones, una sustancia nutriente deseada, que sólo es escasamente soluble en agua y, por lo tanto, se adecua fundamentalmente como agente de revestimiento. Tales revestimientos de fertilizantes se conocen a partir de la obra de Ullmann (6ª edición "Fertilizer" [Fertilizantes] par. 4.4.5.1) o del documento de patente internacional WO92/17424 A1. Sobre todo en el documento
- 45 WO92/17424 A1 se exponen muy extensamente las sustancias de revestimiento conocidas. En el caso de un revestimiento con azufre se plantea el problema de que se debe de encontrar un punto óptimo entre la liberación de sustancias nutrientes y la cantidad esparcida de azufre, para que no se llegue a un enriquecimiento fitotóxico del azufre en el suelo.
- 50 El documento de patente alemana DE 694 19 125 T2 describe un fertilizante, que tiene un revestimiento que se compone de dos capas. Una primera capa interna es biológicamente degradable y se compone de un poliéster alifático, tal como, por ejemplo, un poli(L-ácido láctico) con una preferida media ponderada del peso molecular de 150.000 a 250.000, o de un poliuretano, y de una capa externa insoluble en agua constituida a base de un polímero degradable biológicamente de una manera lenta o por la luz, tal como, por ejemplo, ciertos derivados de celulosas.
- 55 Presenta una especial importancia económica el hecho de que el fertilizante sea producible técnicamente de un modo sencillo. Por lo tanto, se ha de considerar como desventajoso el hecho de que un grano de fertilizante debe ser revestido con dos sustancias diferentes.
- Una misión del presente invento es, por lo tanto, poner a disposición un granulado de fertilizante revestido de un
- 60 manera económicamente favorable, que haga posible una entrega cronológicamente retardada de las sustancias activas, y que esta inhibición de la liberación de las sustancias activas se efectúe sin desventajas fitológicas. Además, es una misión del invento divulgar un procedimiento para la producción de este fertilizante revestido.
- 65 El invento resuelve el problema planteado por esta misión de acuerdo con la reivindicación 1, mediante el recurso de que propone un granulado de fertilizante revestido, que
- posee un revestimiento a base de uno o varios polímeros, oligómeros o una de sus mezclas, degradable(s) biológica o hidrolíticamente, que comprende una polilactida o un copoliéster del L(+)-ácido láctico, realizándose que

- más de 40 % en moles de los eslabones fundamentales moleculares de la polilactida se componen de unidades de L(+)-ácido láctico, y
- el polímero u oligómero a base de una polilactida tiene un contenido de dilactida, ácido lactoil-láctico o una de sus mezclas, que es menor o igual que 5 tantos por ciento en peso.

El fertilizante dos o más capas de polímeros u oligómeros, que se componen de las mismas o diferentes sustancias, encontrándose entre dos capas de polímeros u oligómeros otra capa adicional a base de un ingrediente activo como fertilizante.

Las concentraciones más altas de la dilactida o del ácido lactoil-láctico aceleran la degradación, mientras que unas concentraciones bajas retardan la degradación. La velocidad de degradación de la polilactida mediante hidrólisis y biolisis puede ser influida además por una modificación de los grupos extremos. Unos ácidos grasos y alcoholes grasos disminuyen en este caso la velocidad de degradación. Un poli(etilenglicol) aumenta a ésta. Estas sustancias adicionales pueden ser añadidas a la mezcla de reacción al comienzo, durante o al final de la polimerización.

La degradabilidad biológica de los polímeros u oligómeros debe ser entendida en este caso, de la manera que se ha definido en las normas EN 13434 en A.2.2 y A.3.1 para la degradación aerobia de materiales sintéticos, pudiéndose determinar ésta mediante un ensayo análogo al de las normas ISO 14855 o ASTM D 5338. En este caso, la descomposición, condicionada por causas biológicas e hidrolíticas, del fertilizante conforme al invento y en este contexto especialmente del revestimiento sobre unas superficies agrícolas durará naturalmente de manera manifiesta más tiempo que en las condiciones extremadas de un compostaje industrial.

Por el concepto de "hidrólisis" se debe de entender el desdoblamiento de una molécula mediando reacción por adición con una molécula de agua. En este caso, un átomo de hidrógeno se une a uno de los fragmentos de la molécula, y el radical hidroxilo restante se une al otro fragmento. Estas nuevas moléculas, resultantes de tal modo, se harán accesibles por consiguiente después de una o eventualmente múltiples operaciones de hidrólisis para un subsiguiente proceso de degradación biológica-enzimática.

En este caso, el granulado de fertilizante conforme al invento se compone, en las proporciones porcentualmente más grandes de sustancias nutrientes, de un compuesto de nitrógeno, fósforo o potasio, o de una de sus mezclas. En este contexto se han de mencionar especialmente las siguientes sustancias nutrientes, tales como urea, nitrato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de calcio y amonio, fosfato de mono- o diamonio, sulfatos, tales como sulfato de amonio o unas de sus mezclas.

En este caso, el granulado de fertilizante antes mencionado puede contener unas sustancias nutrientes traza en pequeñas proporciones. Estas sustancias nutrientes traza son, entre otras, metales alcalinos o alcalino-térreos, azufre, cobre, zinc, boro, cobalto, manganeso, molibdeno o selenio, así como unos compuestos o unas de sus mezclas, que contienen estas sustancias.

En una ventajosa forma de realización del granulado de fertilizante conforme al invento, el polímero u oligómero es una polilactida o un copoliéster del L(+)-ácido láctico, componiéndose idealmente más de 40 % en moles de los eslabones fundamentales moleculares de la polilactida a base de unidades de L(+)-ácido láctico. La media numérica de la masa molar media de esta oligo- o polilactida puede estar comprendida en este caso entre 500 y 300.000 g/mol.

En este caso, se ha resaltado como ventajoso que la media numérica de la masa molar del polímero o del oligómero sea mayor o igual que 500 g/mol. Unos oligómeros con unas masas molares situadas por debajo de 500 g/mol tienen una pegajosidad demasiado fuerte. Un revestimiento a base de una polilactida con estas bajas masas molares tiene una buena degradabilidad biológica, y además se puede producir técnicamente de una manera sencilla. Una polilactida con una masa molar situada por debajo de 5.000 g/mol se puede preparar mediante una policondensación directa del ácido láctico, no teniéndose que emplear por regla general ningún catalizador para la reacción, de tal manera que tampoco queda ningún catalizador como impureza en el producto. Mediante el grado de polimerización, la proporción restante de monómeros y dímeros, así como la proporción de co-monómeros, se puede regular la degradabilidad biológica dentro de amplios intervalos.

Un adicional mejoramiento ventajoso del granulado de fertilizante, que está revestido con una polilactida, consiste en que el resto de los eslabones fundamentales, que no son unidades de L(+)-ácido láctico, se compone de unidades de D(-)-ácido láctico, de las unidades de por lo menos un ácido hidroxicarboxílico, o de una mezcla de éstas. Ejemplos de adecuados ácidos hidroxicarboxílicos son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico y ácido hidroxivaleriano.

Además, el invento comprende además también el hecho de que por lo menos una de las capas de polímeros u oligómeros biológicamente degradables contenga unas sustancias nutrientes traza, estando las sustancias nutrientes traza contenidas idealmente de manera exclusiva en una de las capas de polímeros u oligómeros biológicamente degradables. La ventaja esencial consiste en que la adaptación a las exigencias del suelo y de las plantas, que se presentan en cada caso localmente, no tiene que efectuarse en conexión con la producción a gran

escala de los componentes principales de las sustancias nutrientes, sino que se puede llevar a cabo de una manera desacoplada de ésta.

5 Si las sustancias nutrientes traza son aplicadas por separado sobre la superficie cultivada, hasta ahora subsistía siempre el problema de distribuir estas cantidades comparativamente pequeñas de una manera homogénea y uniforme sobre unas superficies grandes. En el caso de la usual atomización de soluciones acuosas, constituyen un problema conocido las disgregaciones de las mezclas en los depósitos, la desviación a la deriva y el arrastre de las gotitas finas por el viento o una infiltración demasiado rápida y la incorporación en las aguas subterráneas. A esto se agrega el hecho de que la atomización por separado representa una adicional operación de trabajo para el

10 agricultor.
Otra ventaja adicional consiste en que las sustancias de revestimiento degradables biológicamente, que se emplean conforme al invento, son inertes frente a las sustancias nutrientes principales y traza antes mencionadas, y en que no tienen lugar reacciones secundarias o consecutivas de ningún tipo.

15 Las sustancias nutrientes traza empleadas conforme al invento proceden del conjunto formado por los metales alcalinos o alcalino-térreos, azufre, cobre, zinc, boro, cobalto, molibdeno, manganeso, selenio, así como por unos compuestos químicos o unas de sus mezclas, que contienen estos elementos.

20 En este caso, en comparación con las sustancias de revestimiento conocidas dentro del estado de la técnica, es especialmente ventajoso el hecho de que, dejando aparte una dosificación errónea de los sustancias nutrientes traza, en ningún momento, ni siquiera en el caso de un ajuste erróneo del revestimiento en lo que respecta a la cantidad o calidad de la sustancia de revestimiento polimérica u oligomérica, se puede contaminar tóxicamente la fitoesfera o el sistema hidrolítico de la superficie cultivada.

25 Además, por el invento está abarcado un procedimiento para la producción del granulado de fertilizante revestido antes mencionado. Éste se distingue por el hecho de que - un granulado de fertilizante sólido o parcialmente solidificado, no revestido, se moja por lo menos una vez con un polímero, un oligómero o una mezcla con estos polímeros u oligómeros, en estado licuado, de acuerdo con una de las composiciones antes mencionadas, y - a continuación se solidifica, sometiéndolo a una operación de desecación, a una operación de enfriamiento o a ambas operaciones, pudiéndose repetir múltiples veces las operaciones de mojadura y solidificación y - se emplea para ello un polímero u oligómero o una de sus mezclas, que es igual o diferente que el o la que se ha empleado en la operación de mojadura precedente. Los polímeros u oligómeros son licuados o bien disolviéndolos en un disolvente adecuado o fundiéndolos sin ningún disolvente.

30 En otra variante adicional de realización del procedimiento conforme al invento para la producción de un granulado de fertilizante revestido conforme al invento, - después de una primera mojadura y de una subsiguiente solidificación, - una capa a base de un ingrediente activo fertilizante se aplica sobre la superficie revestida, - a continuación, esta capa a base de un ingrediente activo fertilizante se solidifica sometiéndola a una operación de desecación, a una operación de enfriamiento o a ambas operaciones y - finalmente, de una manera análoga, se aplica otra capa adicional a base del polímero u oligómero, pudiéndose efectuar estas operaciones alternativamente múltiples veces.

35 En el caso del empleo de un polímero u oligómero con unas masas molares muy bajas se puede presentar una cierta pegajosidad, que genera complicaciones al realizarse la subsiguiente elaboración. Se ha resaltado que estas desventajas se pueden superar de una manera muy sencilla cuando la capa más externa se produce a partir de la sustancia nutriente de base del fertilizante o de otra sustancia nutriente no polimérica. No obstante, en este caso se debe de preferir la sustancia nutriente de base, puesto que ésta se presenta por lo demás en el procedimiento como una masa fundida o una solución, y sólo tiene que ser aplicada finalmente en una operación adicional de revestimiento.

40 Una variante mejorada del procedimiento prevé que el polímero o el oligómero, antes de la mojadura del granulado de fertilizante, no revestido o parcialmente revestido, sea mezclado con unas sustancias nutrientes traza, procediendo las sustancias nutrientes traza, por ejemplo, del conjunto que se compone de los metales alcalinos o alcalino-térreos, azufre, cobre, zinc, boro, cobalto, selenio, manganeso, molibdeno, así como de unos compuestos químicos o de unas de sus mezclas, que contienen estos elementos. En el caso de realizarse una operación de revestimiento final con la sustancia nutriente de base, la adición de las sustancias nutrientes traza se puede efectuar también en la masa fundida o en la solución prevista para este revestimiento final.

45 50 Para realizar el revestimiento del granulado de fertilizante puede estar previsto un arbitrario dispositivo de revestimiento, empleándose en una forma de realización ventajosa del procedimiento conforme al invento un granulador de lecho fluidizado o un tambor de revestimiento. En este caso, el polímero, el oligómero o la mezcla de éstos, en estado licuado, se aplica sobre el granulado que debe de ser revestido mediante unas toberas, que en un caso ideal son calentables.

Idealmente, el polímero, el oligómero o la mezcla de éstos, en estado licuado, se aplica como una masa fundida ampliamente exenta de disolventes, puesto que esto simplifica la purificación del aire de salida, lo que es económicamente ventajoso.

REIVINDICACIONES

1. Granulado de fertilizante revestido, que

- 5 • posee un revestimiento a base de uno o varios polímeros, oligómeros o una de sus mezclas, degradable(s) biológica o hidrolíticamente, que comprende una polilactida o un copoliéster del L(+)-ácido láctico, realizándose que
- 10 • más de 40 % en moles de los eslabones moleculares de la polilactida se componen de unidades de L(+)-ácido láctico, y
- el polímero o el oligómero tiene un contenido de dilactida, ácido lactoíl-láctico o una de sus mezclas, que es menor que o igual a 5 tantos por ciento en peso,
- el fertilizante tiene dos o más capas de polímeros u oligómeros, que se componen de la misma sustancia o de diferentes sustancias, encontrándose entre dos capas de polímeros u oligómeros una capa de un ingrediente activo fertilizante.

15 2. Granulado de fertilizante de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque el resto de los eslabones fundamentales, que no son unidades de L(+)-ácido láctico, se compone de unidades de D(-)-ácido láctico y/o de las unidades de por lo menos un ácido hidroxicarboxílico o de una de sus mezclas.

20 3. Granulado de fertilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2,

caracterizado porque la media numérica de la masa molar del polímero o del oligómero está comprendida entre 500 y 5.000 g/mol.

25 4. Granulado de fertilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3,

caracterizado porque la proporción porcentualmente más grande de sustancias nutrientes del fertilizante la constituye un compuesto de nitrógeno, fósforo o potasio o una de sus mezclas, y abarca en particular urea, nitrato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de calcio y amonio, fosfato de mono- o diamonio, fosfato de potasio, un compuesto de fosfato, potasio y nitrógeno, y unos sulfatos, tales como sulfato de amonio o una de sus mezclas.

30 5. Granulado de fertilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4,

caracterizado porque éste contiene en pequeñas cantidades unos sustancias nutrientes traza

- 35 - de los metales alcalinos o alcalino-térreos,
 - boro, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, azufre, selenio, zinc
 - carbonato de calcio, hidrógenocarbonato de potasio o de sodio

así como unos compuestos químicos o unas de sus mezclas, que contienen estas sustancias.

40 6. Fertilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5,

caracterizado porque la capa más externa se compone de una o varias de las sustancias nutrientes definidas en la reivindicación 5 y de manera preferida se compone de la sustancia nutriente que constituye el componente principal del fertilizante en lo que respecta al peso.

45 7. Fertilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6,

caracterizado porque por lo menos una de las capas a base de polímeros, oligómeros o mezclas de éstos, que son biológicamente degradables, contiene unas sustancias nutrientes traza.

50 8. Fertilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7,

caracterizado porque las sustancias nutrientes traza están contenidas exclusivamente en una de las capas de unos polímeros u oligómeros biológicamente degradables.

55 9. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

- 60 - un granulado de fertilizante sólido, no revestido, con las sustancias ingredientes de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, se moja por lo menos una vez con un revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, y
- a continuación, el polímero u oligómero se solidifica mediante desecación y/o enfriamiento, realizándose que
- las operaciones de mojadura y de desecación y/o enfriamiento subsiguientes se pueden repetir múltiples veces, y para esto
- 65 - se emplea un polímero, un oligómero o una de sus mezclas, en estado licuado, que es igual o diferente que el o la que se ha empleado en la operación de mojadura precedente.

- 5 10. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** en una primera operación se prepara mediante condensación directa una polilactida o un copoliéster del L(+)-ácido láctico, y a continuación se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17.
- 10 11. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 se amplía en el sentido de que
- 15 - después de una primera operación de mojadura y de una subsiguiente operación de solidificación,
- una capa a base de un ingrediente activo fertilizante se aplica sobre la superficie revestida,
- esta capa a base de un ingrediente activo fertilizante se solidifica asimismo en una segunda operación y
- finalmente se aplica de manera análoga otra capa adicional del polímero, oligómero o de una mezcla de éstos, pudiéndose efectuar estas operaciones alternativamente múltiples veces.
- 20 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 11, **caracterizado porque** el polímero, el oligómero o la mezcla de éstos, antes o después de la licuación y antes de la mojadura del granulado de fertilizante no revestido o parcialmente revestido, se mezcla con unas sustancias nutrientes traza.
- 25 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** las sustancias nutrientes traza proceden del conjunto formado por los metales alcalinos o alcalino-térreos, azufre, cobre, zinc, boro, cobalto, manganeso, molibdeno o selenio, así como unos compuestos químicos o unas de sus mezclas, que contienen estas sustancias.
- 30 14. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 13, **caracterizado porque** para el proceso de revestimiento se emplea un dispositivo de revestimiento arbitrario e idealmente un granulador de lecho fluidizado o un tambor de revestimiento.
- 35 15. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 14, **caracterizado porque** el polímero o el oligómero, en estado licuado, se aplica con unas toberas de atomización sobre el granulado que debe de ser revestido.
- 40 16. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** las toberas de atomización son calentables.
17. Procedimiento para la producción de un granulado de fertilizante revestido de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 16, **caracterizado porque** se aplica una capa más externa, que se compone de una o varias sustancia(s) nutriente(s), que se toma(n) del conjunto definido en la reivindicación 4 ó 5.