

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 075**

51 Int. Cl.:

C05C 9/00 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2006 E 06700779 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1843992**

54 Título: **Composición de urea que presenta una compresibilidad, una aglomeración y una formación de polvo reducidas y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

14.01.2005 NL 1028019

04.02.2005 NL 1028198

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

18.12.2013

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
BYGDOY ALLE 2, P.O.BOX 2464 SOLLI
0202 OSLO, NO**

72 Inventor/es:

**VANMARCKE, LUC, ALBERT;
VAN DER HOEVEN, JOHN;
VAN BELZEN, RUUD y
BIJPOST, ERIK, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 435 075 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

Composición de urea que presenta una compresibilidad, una aglomeración y una formación de polvo reducidas y procedimiento para su preparación.

5

Introducción

Es conocido que los granulados de urea están sometidos al aplastamiento durante la producción, el almacenamiento y el transporte. Es posible que hasta un 25% en peso del granulado de urea se aplaste cuando se almacena o se transporta por vía marítima a una temperatura relativamente elevada de, por ejemplo, más de 40°C. Aunque el granulado de urea de por sí absorbe poca humedad y de hecho no es *per se* sensible a la aglomeración (*caking*), un porcentaje elevado de los granulados aplastados dan como resultado problemas de polvo con una elevada tendencia a la aglomeración.

10

Además, el problema de la aglomeración de los granulados tiene lugar especialmente durante el transporte de cantidades a granel de urea en áreas tropicales, debido al desplazamiento de humedad residual de los granulados como resultado de la presión presente en el fondo de la masa de urea a granel.

15

También es conocido que se pueden utilizar varias composiciones químicas como aditivos para mejorar la fuerza de aplastamiento, la tendencia a la aglomeración y la resistencia a la humedad.

20

Se pueden añadir formaldehído, hexametilentetramina y productos de condensación de formaldehído/urea como optimizadores de la fuerza de aplastamiento, mientras que la combinación de acetato de vinilo (acetato de polivinilo)/surfactante (ver patente US nº 4.812.158) se utiliza para reducir la tendencia a la aglomeración. Sin embargo, estos aditivos se deben añadir en cantidades relativamente elevadas, o sus propiedades tóxicas dificultan su manipulación. Además, la presencia de un componente surfactante, como en la combinación de acetato de vinilo (acetato de polivinilo) /surfactante, da como resultado una mayor formación de espuma cuando la urea se utiliza en aplicaciones industriales, como la producción de resina, mientras que los derivados de formaldehído son inadecuados si se trata de la producción de melamina.

25

30

También existe una diferencia importante respecto a la forma en la que se añaden los aditivos. Los derivados del formaldehído así como las composiciones según la invención se mezclan con una masa fundida de urea. Sin embargo, la combinación de acetato de polivinilo/surfactante se rocía sobre un gránulo formado previamente.

El documento GB-A-1 217 106 describe un procedimiento para la reducción de la aglomeración de la urea utilizando un alcohol vinílico (polivinílico) que presenta un peso molecular elevado como aditivo para evitar la aglomeración. Más particularmente, según este procedimiento, una solución acuosa del aditivo se mezcla con una solución acuosa de urea. Preferentemente, se añade una cantidad de aditivo de 0,005 hasta 5% en peso, en base al peso de la urea. La concentración de la solución acuosa de urea es inicialmente de 80%, según el ejemplo proporcionado; después de añadir la solución del aditivo, tiene lugar una concentración de hasta un 95% a una temperatura elevada, después de la cual se deja que la urea cristalice por enfriamiento. La práctica ha demostrado que la presencia del alcohol polivinílico en la urea da como resultado la formación de polvo, probablemente como resultado de un desplazamiento de la humedad interna.

35

40

El documento WO 02/20471 da a conocer un procedimiento en el que se mezclan una combinación de un compuesto de polivinilo y sales orgánicas con un fundido de urea. La fuerza de aplastamiento así como la resistencia al impacto del granulado obtenido demuestran una mejora en comparación con la urea no tratada. Además, la compresibilidad de la urea disminuye considerablemente. Esta última observación puede ser una ventaja ya que los granulados de urea serán menos sensibles a la deformación durante el almacenamiento. Sin embargo, la adición de sales inorgánicas, como el sulfato de aluminio, en la urea da como resultado una disminución fuerte del pH cuando se disuelve la urea en agua. Esto representa un gran inconveniente para la utilización de esta urea en aplicaciones técnicas, como la producción de resinas.

45

50

La patente US nº 4.063.919 describe una composición fertilizante que contiene un polímero de alcohol polivinílico, en el que este plastificante se selecciona preferentemente de entre glicerol, sorbitol glicol y poliglicoles que presentan 4-20 átomos de carbono, y sus mezclas. Adicionalmente, el manitol y la sacarosa se mencionan como plastificantes en esta publicación. Aunque el sorbitol, el manitol y la sacarosa son azúcares, en esta publicación se hace referencia a los mismos como poliglicoles. El hecho de que los azúcares se coloreen a temperaturas elevadas (> 100°C), el denominado proceso de caramelización, constituye un inconveniente. También, la presencia de pequeños compuestos polares puede dar como resultado una higroscopicidad mayor de la urea, lo que propicia que tenga lugar una recristalización y consecuentemente la formación de polvo aumentará drásticamente.

55

60

El documento US nº 5.766.302 da a conocer unas composiciones de un fertilizante, como la urea, un alcohol polivinílico y un lignosulfonato de metal alcalino. Sin embargo, es conocido por los expertos en la materia, que los lignosulfonatos confieren a la urea un color marrón. Esto no resulta deseable en muchas aplicaciones de la urea, por ejemplo, en la producción de melamina. Por consiguiente, en las composiciones según la invención, se excluyen los

65

lignosulfatos; por otra parte, las composiciones según la invención no destiñen porque son, como se supone, inertes a la urea y/o a la descomposición térmica y por consiguiente no proporcionan ninguna reacción colorante.

Objetivo de la invención

5 Por consiguiente, un objetivo de la invención es proporcionar una composición de urea que presenta un compresibilidad baja, una tendencia baja a la formación de aglomeración así como una sensibilidad a la humedad baja y con la que se solucionan los inconvenientes indicados anteriormente.

10 Descripción de la invención

Se ha descubierto, sorprendentemente, que la adición al fundido de urea de por lo menos dos polímeros diferentes, de los cuales por lo menos uno es un compuesto polialqueno que presenta la fórmula $(C-CX)_n(C-CY)_m$, en la que $n=2$ hasta 2.000.000 y $m=0$ hasta 2.000.000 y en la que X e Y, independientemente entre sí, forman parte del grupo que consiste en NH_2 , $(CH_2)_nNH_2$, $(CH)_nNHR$, $NH-HC=O$, $NH-RC=O$, mientras que Y puede además ser H, en la R consiste en alquilo o alqueno que presenta 1-30 átomos de carbono y el segundo polímero concuerda con la fórmula general de $(CHX-CHY)_n$, en la que n es un número entero desde 4 a 10.000 y X e Y, independientemente una de la otra, se seleccionan de entre un átomo de hidrógeno, un ácido carboxílico, un grupo éster, hidroxilo, amina y amida, preferentemente un alcohol polivinílico, da como resultado una disminución significativa de la compresibilidad y de la tendencia a la aglomeración del granulado de urea que se forma después. Además, el granulado de urea no es sensible a la recristalización por absorción de humedad durante el almacenamiento y la manipulación. Los polímeros se pueden añadir separadamente a la urea molida o conjuntamente con el compuesto de polialqueno, tanto en forma de una mezcla acuosa o de una solución. La cantidad total de mezcla de polímero añadida es de por lo menos 50 ppm y prácticamente un 10% en peso, sobre la base de la cantidad total de urea. La presente utilización se refiere a una mezcla homogénea de urea, un primer polímero en forma de un compuesto polialqueno y un segundo polímero que contiene hidroxilo, ácido carboxílico, grupos amino y/o amido, lo que provoca que la tendencia a la aglomeración, la compresibilidad y la formación de polvo debida a la recristalización de la composición sea sustancialmente inferior a la de la urea no tratada y a las formas de tratamiento conocidas. Preferentemente, el primer polímero es particularmente un compuesto de polialqueno, como una polialquencilamina, preferentemente una polivinilamina, una polivinilformamida o una polialilamina, mientras que el segundo polímero es preferentemente un alcohol polivinílico o un ácido poliaspártico.

La dosis de los diferentes polímeros biodegradables es de 50-10.000 ppm, preferentemente 500-3.000 ppm, sobre la base del peso de la urea, en la que preferentemente se utiliza agua como solvente. La temperatura a la que se realiza el tratamiento es normalmente de 10-160°C, preferentemente de 80-140°C.

Otras formas de realización preferidas están comprendidas en las reivindicaciones.

Los aditivos para la granulación para urea sobre la base de los compuestos de polivinilo $(CHX-CHY)_n$ se reivindican por parte del solicitante en el documento WO 02/20471.

En el documento PCT WO 02/20471 se ha descrito que el ácido poliaspártico no ofrece una mejora considerable a la dureza de la urea.

45 Sorprendentemente, se ha descubierto que la combinación de por lo menos dos polímeros específicos presenta un efecto sinérgico en las propiedades físicas de la urea.

Además, la adición del ácido poliaspártico a la urea es interesante porque este biopolímero puede hacer aumentar la productividad de las plantas (ver patente US nº 5.861.356).

50 Las ventajas de los alcoholes de polivinilo, las polialquencilaminas y el ácido poliaspártico son una buena biodegradabilidad, una toxicidad relativamente baja y una buena miscibilidad en agua. La utilización de estos productos como aditivos de granulación para la urea dará como resultado una carga medioambiental inferior en relación a la situación actual, que proporciona unos productos de formaldehído tóxicos.

55 Por consiguiente, la invención se refiere a una composición de urea tal como se define en las reivindicaciones adjuntas, cuya composición presenta una compresibilidad, una tendencia a la aglomeración y una formación de polvo debida a la recristalización reducidas, en comparación con la composición de urea habitual.

60 La invención se explicará a continuación con varios ejemplos, con la utilización de un procedimiento que es representativo para la producción y la comprobación de la calidad del granulado de urea formado. Estos ejemplos son proporcionados únicamente a título explicativo y no limitativo del alcance de protección reivindicado en la presente invención.

Procedimiento de preparación

Se añadió una solución acuosa del aditivo (con las concentraciones proporcionadas en los ejemplos) al fundido de urea que consiste en 99,7% p/p de urea p.a. y 0,3% p/p de agua. Después, se formaron los gránulos de urea dejando caer gota a gota separadamente las gotas de urea molida desde una altura de 1 cm en una placa de vidrio. Después de la solidificación, los gránulos se rasparon de la placa de vidrio y se extrajo el polvo fino mediante un tamiz. Los gránulos se recogieron y se guardaron en un frasco hermético hasta que se midieron la compresibilidad y la tendencia a la aglomeración.

Procedimiento para determinar la compresibilidad y la tendencia a la aglomeración

Un tubo redondo y transparente de un diámetro interno de 3 cm se relleno con 40 g de gránulos de urea. Sobre el tubo se colocó un émbolo, que produce una presión de aproximadamente 600 kPa ejerciéndose sobre la muestra. Justo después de aplicar la presión y de nuevo después de 24 horas, se midió a altura de la columna de urea. La diferencia relativa en altura, que es una medición de la compresibilidad, se calculó a partir de estos dos valores (Δ altura (%)).

El grado de aglomeración se puede determinar midiendo la fuerza de rotura de la muestra de urea comprimida.

Procedimiento para determinar el grado de recristalización por absorción de la humedad

Una placa de Petri de aproximadamente 8,5 cm de diámetro se relleno con 15,0 g de gránulos de urea. Después, la placa se colocó en una cámara climatizada con una humedad relativa de 80% y a una temperatura de 20°C. Transcurridas 24 horas, se midió el aumento de peso como resultado de la absorción de humedad por parte del granulado y después la placa de Petri se cerró con su tapa correspondiente. La placa se apartó a un lugar oscuro a temperatura ambiente. Dos semanas después, se examinó el contenido de la placa observando el granulado a través de una lupa.

La abreviatura ghk se refiere a ninguna recristalización, mientras que hk se refiere a re-cristalización después de la absorción de humedad y del secado.

Ejemplo 1

Se probaron varios polímeros como aditivos de la granulación para la urea en solución o en una mezcla en agua. Los polímeros se muestran en la Tabla 1. Los resultados obtenidos con las soluciones acuosas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Compuesto activo	Porcentaje disuelto (p/p%)	Masa molecular (gramo/mol)	Grado de hidrólisis (%)
Alcohol polivinílico	12	±15.000	>80
Polialilamina	10	±15.000	-
Sal HCl de polialilamina	50	±15.000	-
Copolímero de polialilamina/ dialilamina	40	±70.000	-
Polivinilamina 1	45	±10.000	>90
Polivinilamina 2	36	±45.000	>90
Polivinilamina 3	30	±340.000	>90
Polivinilformamida	22	±340.000	30
Ácido poliaspártico	40	±2.500	-

Tabla 2

Materia prima	Dosis (ppm)	Compresibilidad (%)	Tendencia a la formación de aglomeración (N)	Aspecto después de la absorción de humedad
Control	0	10	9,0	ghk
Urea-formaldehído (80%)	3000	2	0,7	ghk
Alcohol polivinílico (ag)	1000	5	3,8	hk
Polialilamina	1000	3	5,7	hk
Sal HCl de polialilamina	1000	5	4,3	hk
Copolímero de polialilamina/ dialilamina	1000	4	3,9	hk
Polivinilamina 1	1000	5	0,8	ghk
Polivinilamina 2	1000	7	3,9	ghk
Polivinilamina 3	1000	5	3,1	ghk

Materia prima	Dosis (ppm)	Compresibilidad (%)	Tendencia a la formación de aglomeración (N)	Aspecto después de la absorción de humedad
Polivinilformamida	1000	5	7,0	ghk
Ácido poliaspártico	1000	11	8,5	ghk

A partir de la Tabla anterior, se puede concluir/afirmar que casi todos los polímeros sometidos a prueba presentan una influencia positiva sobre la reducción de la compresibilidad y la aglomeración. También existen varios compuestos que son capaces de contrarrestar la recristalización del granulado de urea después de la absorción de humedad. Sin embargo, los compuestos sometidos a prueba no pueden aproximarse a la calidad del granulado de urea que se trató con urea-formaldehído.

Ejemplo 2

Posteriormente, se compusieron varias mezclas sobre la base de alcohol polivinílico y polivinilamina/polivinilformamida. Una empezó a partir de una solución al 12% p/p de alcohol polivinílico (>80% hidrolizado, peso molar aproximadamente de 15.000 g/mol), a la que se le añadieron 5,0% p/p de un polímero que contiene nitrógeno (ver Tabla 1 para las concentraciones). Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Polímero	Dosis (ppm)	Compresibilidad (%)	Tendencia a la formación de aglomeración (N)	Aspecto después de la absorción de humedad
Polivinilamina 1	1000	2	0	hk
Polivinilamina 2	1000	2	0,1	hk
Polivinilamina 3	1000	3	0,5	ghk
Polivinilformamida	1000	2	0,5	hk
Polialilamina	1000	3	0,7	hk

A partir de los resultados, se puede concluir que existe una sinergia entre el alcohol polivinílico y los polímeros que contienen nitrógeno, como la polivinilamina, la polivinilformamida y la polialilamina, para la preparación de un granulado de urea de gran calidad. Adicionalmente, la utilización de la combinación de alcohol polivinílico y polivinilamina con un peso molecular elevado hace que la urea sea insensible a la recristalización después de la absorción de humedad.

Ejemplo 3

Puesto que el ácido poliaspártico presenta una influencia positiva sobre el crecimiento de las plantas, se probaron varias mezclas sobre la base de un 80% p/p de ácido poliaspártico (40% p/p activo) y un 20% p/p de polivinilamina, polivinilformamida o alcohol polivinílico (ver Tabla 1 para las concentraciones). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Polímero	Dosis de la mezcla total (ppm)	Compresibilidad (%)	Tendencia a la formación de aglomeración (N)	Aspecto después de la absorción de humedad
Polivinilamina 1	1000	3	0,2	ghk
Polivinilamina 2	1000	2	0,3	ghk
Polivinilamina 3	1000	2	0,6	ghk
Polivinilformamida	1000	3	0,8	ghk
Polialilamina	1000	2	0,3	ghk
Alcohol polivinílico*	1000	3	0,9	hk

* Ácido poliaspártico y un alcohol polivinílico dosificados por separado.

El experimento anterior demuestra que un aditivo sobre la base de ácido poliaspártico y un compuesto polialqueno polar proporciona unas propiedades físicas excelentes al granulado de urea.

Ejemplo 4

También se ha examinado si la adición al fundido de urea de tres polímeros diferentes presenta un efecto positivo sobre las propiedades del granulado resultante. Para examinar esto, se comenzó con una mezcla de 80% p/p de alcohol polivinílico (12% p/p activo, >80% hidrolizado) y 20% p/p de polivinilamina 1 (45% p/p activo, >90% hidrolizado). Esta mezcla se añadió al fundido de urea en una dosis de 700 ppm. Posteriormente, se añadieron 300 ppm de otro tipo de polímero, indicado en la Tabla 5 (ver Tabla 1 para las concentraciones). Los resultados se

muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Polímero	Compresibilidad (%)	Tendencia a la formación de aglomeración (N)	Aspecto después de la absorción de humedad
Polivinilformamida	2	0,2	ghk
Polialilamina	2	0,2	ghk
Ácido poliaspártico	1	0	ghk

5

La utilización de una mezcla de tres polímeros como aditivos para la producción de un granulado de urea da como resultado un granulado de urea de gran calidad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de urea que consiste en una mezcla de urea y por lo menos dos polímeros biodegradables diferentes en una cantidad añadida total de por lo menos 50 ppm y a lo sumo 10% en peso sobre la base de la cantidad total de urea, de los que por lo menos uno es un compuesto polialquenilo, que presenta la fórmula $(C-CX)_n(C-CY)_m$, en la que
- 10 $n = 2$ a 2.000.000, $m = 0$ a 2.000.000
 $X = NH_2, CH_2NH_2, NH-HC=O, NH-RC=O, CH_2NHR,$
 $Y = H, NH_2, CH_2NH_2, NH-HC=O, NH-RC=O, CH_2NHR,$ y
 $R =$ un grupo alquilo o alquenilo que presenta 1-30 átomos de carbono,
- 15 y el segundo polímero concuerda con la fórmula general $(CHX-CHY)_n$, en la que n es un número entero de 4 a 10.000, y X e Y se seleccionan cada uno independientemente de entre un átomo de hidrógeno, un ácido carboxílico, un éster, un hidroxilo, un grupo amina y un grupo amida.
- 20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto polialquenilo es nitrogenado, preferentemente una polialquenilamina.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el grupo alquenilo de la polialquenilamina contiene 1-6 átomos de carbono, preferentemente 2-4 átomos de carbono.
- 25 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que $m=0$ y $n=2$ a 2.000.000, preferentemente $n=100$ a 20.000.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto polialquenilo es una polialquenilamina que se selecciona de entre el grupo que consiste en polivinilamina, polivinilformamida, polialilamina, preferentemente polivinilamina o polialilamina.
- 30 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el segundo polímero consiste en alcohol polivinílico, que presenta un grado de hidrólisis $\geq 70\%$, preferentemente $\geq 80\%$.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el segundo polímero es el ácido poliaspártico.
- 35 8. Composición según la reivindicación 1, en la que la cantidad de polímeros biodegradables diferentes añadidos es de 50-10.000 ppm, preferentemente 500-3.000 ppm, sobre la base del peso de la urea.
- 40 9. Procedimiento para la preparación de una composición de urea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se mezcla una solución de por lo menos dos polímeros biodegradables diferentes con la urea molida, en una dosis de 50-10.000 ppm, preferentemente 500-3.000 ppm, sobre la base del peso de la urea, y a continuación según una forma conocida *per se*, se extrae el solvente para obtener dicha composición de urea.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el solvente es un solvente polar, preferentemente agua.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que el procedimiento se realiza a una temperatura de 10° - $160^{\circ}C$, preferentemente a 80° - $140^{\circ}C$.