

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 130**

51 Int. Cl.:

C08G 12/12 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

C05C 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2003 E 03728259 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 1487761**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un polímero de urea-formaldehído en partículas como fertilizante nitrogenado de liberación lenta**

30 Prioridad:

26.03.2002 US 367278 P

13.05.2002 US 379402 P

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

24.03.2014

73 Titular/es:

KOCH AGRONOMIC SERVICES, LLC (100.0%)
4111 E. 37th Street North
Wichita, Kansas 67220, US

72 Inventor/es:

WERTZ, STACEY;
GABRIELSON, KURT;
WRIGHT, JAMES;
BAXTER, PAUL;
KNIGHT, JAMES y
DAVIS, C. R.

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 450 130 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 la producción de un polímero de urea-formaldehído en partículas como fertilizante nitrogenado de liberación lenta

5

SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero de urea-formaldehído en partículas como producto hidrogenado de liberación lenta para incrementar el suministro del nitrógeno necesario para el desarrollo y crecimiento de las plantas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los fertilizantes se aplican frecuentemente a la zona a fertilizar como sólidos formulados (N-P-K), en forma de gránulos, en polvo, o en algunos casos en forma de líquidos. Se conocen básicamente dos tipos de fertilizantes, los fertilizantes solubles en agua y los fertilizantes de "liberación lenta". Si bien los fertilizantes solubles en agua son en general menos onerosos que los fertilizantes de liberación lenta, tienen la desventaja de liberar los nutrientes muy rápidamente al suelo y a través del mismo. Algunos fertilizantes sólidos, solubles en agua, se pueden hacer de liberación lenta mediante varios recubrimientos. De forma alternativa, se puede obtener también la reducción de la disponibilidad de nitrógeno utilizando inhibidores de enzimas. Los fertilizantes de liberación lenta están previstos para liberar los nutrientes a las plantas o al suelo a lo largo de un prolongado período de tiempo, lo cual es más eficiente que las aplicaciones múltiples de fertilizantes solubles en agua. Por lo tanto, los fertilizantes de liberación lenta (también llamados de liberación controlada o prolongada) minimizan la frecuencia con la que se deben fertilizar las plantas, reduciendo o minimizando la liberación.

15

20

25

Los productos de condensación de urea-formaldehído (UF) son utilizados ampliamente como fertilizantes nitrogenados de liberación lenta en los cultivos, plantas ornamentales y prados de hierba. Los materiales fertilizantes de urea-formaldehído pueden ser suministrados también en forma de líquidos o de sólidos, y son los productos de reacción de urea y formaldehído. Estos materiales contienen de manera general un mínimo de 28% de nitrógeno, principalmente en forma insoluble pero con disponibilidad lenta.

30

La utilización amplia de fertilizantes UF (forma de urea) se puede preparar por la reacción de la urea y formaldehído a temperatura elevada en solución alcalina para producir metilol ureas. Las metilol ureas son acidificadas a continuación para polimerizar las metilol ureas formando metilén ureas, que aumentan la longitud de la cadena al dejar continuar la reacción.

35

Los polímeros de metilén urea que contienen normalmente los productos de condensación, tienen limitada solubilidad en agua y, por lo tanto, liberan el nitrógeno a lo largo de un período de tiempo prolongado. La mezcla de polímeros de metilén urea tienen en general un rango de pesos moleculares y se entiende que se degradan lentamente por la acción microbiana, formando sustancias nitrogenadas solubles en agua. Los fertilizantes UF son evaluados usualmente por la cantidad y características de liberación de su nitrógeno insoluble en agua.

40

El documento U.S. 4.089.899 describe un fertilizante sólido, nitrogenado de liberación controlada del tipo de forma de urea, que consiste esencialmente en dos fracciones nitrogenadas: nitrógeno soluble en agua y nitrógeno no soluble en agua fría.

45

El documento U.S. 3.677.736 describe una suspensión de fertilizante de urea-formaldehído.

Otros documentos que dan a conocer composiciones fertilizantes de urea-formaldehído, tanto en forma líquida como sólida, incluyen los documentos U.S. 4.378.238, U.S. 4.554.005, U.S. 5.039.328, U.S. 5.266.097, U.S. 6.432.156 y U.S. 6.464.746.

50

Se han producido comercialmente fertilizantes granulados que contienen nitrógeno por una serie de técnicas que utilizan productos nitrogenados solubles en agua, tales como urea, nitrato potásico y fosfato amónico. Las ventajas prácticas de manipulación, mezcla y almacenamiento de estos fertilizantes en gránulos son conocidas y están bien documentadas. La preparación de fertilizantes granulados que utilizan fertilizantes UF de liberación lenta ha sido también descrita en la técnica anterior.

55

Los productos de condensación de urea-formaldehído se conocen por los documentos US 3.649.598 y US 3.712.879. El documento US 2.810.710 describe un fertilizante con forma de urea, mientras que los documentos US 3.759.687 y FR 2.270.221 describen procedimientos para la fabricación de fertilizantes de urea-formaldehído. El documento SU 1819877 describe una composición para recubrimiento de fertilizantes minerales y el documento US 5.501.720 describe un fertilizante que contiene una resina de urea-formaldehído y lignosulfonatos.

60

La presente invención propone un procedimiento para la producción de un polímero de urea-formaldehído en partículas como producto nitrogenado de liberación lenta (UF), como fertilizante para las plantas. Estas partículas

65

pueden ser utilizadas para la formación de composiciones fertilizantes granuladas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de lisímetro (tasa de liberación de nitrógeno) a lo largo de un período de tiempo de seis (6) meses para el material en polvo de polímero UF (partículas) de la presente invención, en comparación con varias fuentes comerciales de fertilizantes de nitrógeno.

10 La figura 2 es una micrografía de semillas de lastón ("tall fescue") dotadas de un recubrimiento adherente que contiene partículas nitrogenadas de liberación lenta, de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

15 Tal como se ha observado en lo anterior, la presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de un polímero en partículas de urea-formaldehído que es útil para aumentar el suministro del nitrógeno necesario para el desarrollo y crecimiento de las plantas. La invención se refiere específicamente a partículas nitrogenadas de liberación lenta (UF) y a la utilización de las partículas para aumentar el desarrollo y crecimiento de las plantas. Las partículas de urea-formaldehído de liberación lenta producidas por el procedimiento de la presente invención pueden ser utilizadas en una variedad de aplicaciones, por ejemplo, se pueden adherir a la superficie de una semilla o sobre la superficie de un material en partículas, tal como arena, utilizando un aglomerante adhesivo; se pueden utilizar en la preparación de un fertilizante granulado; se pueden utilizar como inmersión para las raíces o empapando el suelo; o se pueden utilizar como aditivo para el suelo. En otra realización, las partículas de urea-formaldehído de liberación lenta según la invención pueden tener utilización como nutriente para animales y se podrían utilizar para el recubrimiento de urea u otro material de pienso.

25 Dado el carácter de liberación lenta de las partículas de urea-formaldehído producidas por el procedimiento de la presente invención, más de veinte veces la cantidad de fertilizante nitrogenado puede ser suministrada en muchas aplicaciones de fertilizantes que lo que sería posible utilizando fertilizantes nitrogenados de liberación rápida de tipo común, disponibles según la técnica anterior, tales como urea o metilol ureas, sin dañar las semillas o plantas en crecimiento (efecto fitotóxico).

30 Las partículas de polímero (UF) de liberación lenta de la presente invención son producidas por la formación de una solución acuosa de metilol haciendo reaccionar la urea y el formaldehído con una proporción molar de urea: formaldehído de 0,95:1 a 1.05:1; acidificando la solución acuosa de metilol urea resultante, de manera que la solución acosa de metilol urea contiene o bien un agente dispersante o es sometida a una acción de elevada cizalladura durante la acidificación, para formar una dispersión acuosa de partículas de polímero de urea-formaldehído insoluble y secando la dispersión para recuperar las partículas de polímero de urea-formaldehído, de manera que las partículas de polímero de urea-formaldehído tienen dimensiones entre 1 y 150 micras. El amoníaco puede ser un reactivo opcional, tal como se comprenderá por los técnicos en la materia, en una proporción que llega aproximadamente a 25% en peso del polímero UF formado, habitualmente en una cantidad por debajo de 10% en peso aproximadamente, pero en la realización preferente de la presente invención no se utiliza amoníaco en absoluto.

45 En la etapa inicial de preparación del polímero UF en partículas, se lleva a cabo la reacción entre la urea y el formaldehído de manera que se producen metilol ureas. Los procedimientos de realización son bien conocidos por los técnicos en la materia y se puede utilizar cualquiera de dichos procedimientos. Por ejemplo, la reacción entre la urea y el formaldehído se puede promover manteniendo la mezcla acuosa inicialmente a un valor de pH alcalino moderado, siendo adecuado un rango de pH aproximadamente entre 7 y 9 y con un pH más habitualmente entre 7,5 y 8,5, para promover la formación de metilol ureas. Dado el nivel inherente de alcalinidad de la urea, cualquier ajuste requerido del pH se puede conseguir utilizando un ácido o una base. La formación inicial de metilol ureas se puede llevar a cabo en general a una temperatura de reacción que varía de manera amplia de 70° F a 175° F (aproximadamente 20° C a unos 80° C), con temperatura de reacción en un rango de 90° F a 160° F (aproximadamente 30° C a unos 70° C) como valores más usualmente empleados. El pH puede ser ajustado utilizando ácidos y bases habitualmente disponibles tales como hidróxido sódico (cáustico) y ácido sulfúrico y cualquier material que pueda modificar el pH es adecuado para este objetivo. El pH de la reacción puede ser también mantenido (tamponado) o puede ser ajustado por adición de compuestos alcalinos tales como trietanolamina, bicarbonato sódico o potásico, carbonato sódico o potásico, u otros hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido potásico e hidróxido de litio. De manera alternativa (si bien no es preferible de manera general), la metilolación puede ser realizada también con un valor de pH moderadamente ácido, tal como pH en un rango de 5,0 a 6,0, tal como se reconocerá por los técnicos en la materia y la presente invención no está limitada por la forma en la que se lleva a cabo la metilolación inicial.

60 Siguiendo la formación inicial de metilol ureas, el polímero de UF naciente es condensado al punto en el que el polímero pasa a ser insoluble en el medio acuoso. Este resultado se consigue por acidificación rápida de las metilol ureas a un pH por debajo de 6, preferentemente por debajo de 5 aproximadamente y habitualmente a un pH por debajo aproximadamente de 4, pero por encima de 1. Un pH en un rango de 2,5 a 4,0 se ha demostrado adecuado.

Se puede utilizar cualquier ácido orgánico o inorgánico que disminuya el pH. Es particularmente adecuado un ácido fuerte tal como un ácido mineral y un ácido orgánico tal como ácidos carboxílicos fuertes. De este modo, los ácidos adecuados pueden incluir ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. No obstante, en su aspecto más amplio la presente invención no está limitada por la forma en la que se conduce y se obtiene la polimerización adicional de las metilol ureas y su insolubilización final.

A efectos de conseguir un rango útil de tamaños de partículas de polímero UF, la mezcla acuosa de las metilol ureas se mezcla en presencia de agente dispersante durante la etapa de polimerización rápida que conduce a la insolubilización, tal como la etapa de acidificación rápida, si bien es posible conseguir un resultado similar al mantener un nivel suficientemente elevado de agitación (elevada cizalladura) durante la reacción en ausencia de cualquier agente dispersante. La dispersión resultante de partículas de polímero UF formadas a partir de la polimerización que tiene lugar, por ejemplo, por la acidificación, se puede utilizar directamente (posiblemente después de un cierto espesamiento o enriquecimiento de la concentración), es decir, como dispersión, para recubrir semillas o arena, para tratar raíces, o como penetrante del suelo o aditivo del suelo, o para formar un fertilizante granulado, o alternativamente (y preferentemente) la dispersión de partículas de polímero UF puede ser recuperada o aislada de la dispersión para producir un polímero UF en polvo, que a continuación es utilizado en cualquiera de las diferentes aplicaciones que se han indicado anteriormente. Las partículas de UF formadas de esta manera tienen aproximadamente 36% en peso de nitrógeno.

Particularmente en la realización preferente, la mayor parte del nitrógeno está unido químicamente en el polímero UF en partículas y, por lo tanto, no es disponible agrónomicamente hasta que microorganismos, principalmente bacterias, degradan enzimáticamente el polímero (utilizando, por ejemplo, ureasa y nitrogenasa) hasta adoptar una forma utilizable por una planta en crecimiento. Es esta propiedad la que conduce a designar las partículas de polímero UF como de "liberación lenta" o de "liberación prolongada". Una pequeña cantidad del nitrógeno, típicamente del orden de 5% en peso de las partículas, puede ser de la variedad de liberación rápida (por ejemplo, principalmente urea sin reaccionar) y, por lo tanto, puede ser disponible de manera inmediata para semillas o plantas. No obstante, dado que el polímero UF tiene solamente 5% aproximadamente de nitrógeno de liberación rápida, la posibilidad de fertilización en exceso utilizando la fuente de nitrógeno en partículas de la presente invención es mínima. No obstante, en caso deseado, las condiciones de reacción (incluyendo la proporción molar de reactivos) y/o el grado de la reacción, se pueden ajustar también de manera que se encuentre presente una cantidad más elevada de urea libre en las partículas de polímero UF hasta aproximadamente 10% en peso, como forma de suministrar nitrógeno más inmediatamente disponible para un desarrollo inicial más rápido o formación de masa verde. Estos ajustes se encuentran dentro de lo habitual en esta técnica con respecto a la presente invención. Los técnicos en la materia reconocerán que los reactivos de formaldehído y urea utilizados para formar el polímero de UF de la presente invención se encuentran a disposición comercialmente de muchas formas. Cualquier forma de estos materiales que pueda reaccionar con el otro reactivo y que no introduce fracciones extrañas perjudiciales a la reacción deseada y al producto de reacción, puede ser utilizada en la preparación de las partículas de sustancias nitrogenadas de liberación lenta de polímero de urea-formaldehído de la invención.

El formaldehído se encuentra a disposición de muchas formas. La "paraforma" (formaldehído polimerizado, sólido) y soluciones de formalina (soluciones acuosas de formaldehído, algunas veces con metanol, en concentraciones de formaldehído al 37%, 44% o 50%) se utilizan comúnmente como fuentes de formaldehído. El formaldehído se puede encontrar a disposición asimismo en forma de gas. Cada una de estas fuentes de formaldehído es adecuada para su utilización en la preparación del polímero UF de esta invención. De manera general, para mayor facilidad de utilización, son preferibles las soluciones de formalina como fuente de formaldehído. Además, una parte del formaldehído puede ser sustituida por otro aldehído tal como acetaldehído y/o propil aldehído que puede reaccionar con la urea. El glyoxal puede ser también utilizado en lugar del formaldehído tal como muchos otros aldehídos no enumerados específicamente.

La urea se encuentra también a disposición de muchas formas. Se encuentran a disposición comercialmente urea sólida tal como "prill" y soluciones de urea, típicamente en forma de soluciones acuosas. Además, frecuentemente la urea está combinada químicamente con formaldehído en forma de un concentrado de urea-formaldehído tal como UFC 85, o como una solución disponible comercialmente que contiene aproximadamente 25% en peso de urea, aproximadamente 60% en peso de formaldehído y aproximadamente 15% en peso de agua, disponible con la marca STA-FORM 60®. Cada una de estas fuentes de urea puede ser utilizada en la preparación del polímero de UF de la presente invención.

La reacción de condensación de urea-formaldehído que tiene como resultado partículas del polímero de UF de acuerdo con el procedimiento de esta invención, se lleva a cabo preferentemente en un medio acuoso. Tal como se ha indicado anteriormente, la reacción es llevada a cabo hasta que el polímero creciente de urea-formaldehído resulta insoluble en el medio de reacción acuoso. Un agente dispersante se incluye preferentemente en el agua para facilitar la producción de pequeñas partículas de polímero por la reacción. Un dispersante adecuado es la línea de dispersantes DAXAD disponible comercialmente de Hampshire Chemicals, subsidiario de Dow Chemical Company. Una de las clases de estos dispersantes es un naftalén sulfonato condensado. Tanto las especies de alto peso molecular como bajo peso molecular de este producto se han demostrado como adecuadas tales como DAXAD 19. Una variedad de otros dispersantes o tensoactivos pueden ser también utilizados incluyendo los que se pueden

clasificar como aniónicos tales como poliacrilatos (disponibles también con la etiqueta DAXAD o como DAXAD 30 de Hampshire Chemicals). También se puede utilizar compuestos dispersantes no iónicos y catiónicos. Se pueden identificar materiales alternativos adecuados utilizando experimentación de rutina. La naturaleza del dispersante/tensoactivo específico no es crítica. Otro ejemplo sería una sal de lignosulfonato o de lignina. También es posible evitar la utilización de cualquier dispersante a condición de que el medio de reacción sea agitado de manera suficiente (elevada cizalladura) durante la reacción de condensación de UF para favorecer la formación de pequeñas partículas de polímero.

La cantidad de dispersante a incluir en la solución acuosa de metilol urea en el momento de la reacción de insolubilización se puede determinar fácilmente por los técnicos en la materia. La cantidad depende en cierta medida del dispersante específico que se ha escogido para su utilización en la concentración de metilol urea en el medio de reacción acuoso. De manera general, los reactivos de urea y de formaldehído y el vehículo acuoso son proporcionados en cantidades que facilitan una concentración de metilol urea que finalmente proporciona una dispersión de las partículas de polímero de UF de aproximadamente 20% en peso de sólidos, hasta una concentración aproximadamente de 60% en peso de sólidos. Más habitualmente, los materiales son dispuestos de manera que la dispersión del polímero de UF se encuentra aproximadamente entre 30% y 55% de peso de sólidos. Preferentemente la dispersión de partículas de polímero de UF se prepara aproximadamente a 40% de concentración de sólidos en peso. En estas condiciones el agente dispersante suministrado de manera general con una concentración comprendida entre 0,1% y 5% en peso y habitualmente como mínimo 0,5% en peso hasta 2% en peso aproximadamente.

Las dimensiones de partículas del material polímero de UF en partículas pueden variar ampliamente. En general el tamaño de las partículas es determinado por la aplicación específica para la que se tiene que utilizar las partículas. En algunas aplicaciones tales como el caso de utilización como adhesivo para suelo, el tamaño de las partículas es menos crítico que cuando se puede utilizar, por ejemplo, en recubrimiento de semillas en el que probablemente es deseable tener un tamaño de partículas más reducido que la propia semilla y usualmente bastante menor que la semilla. La producción de partículas pequeñas de UF ayuda a obtener mejor el grado necesario y deseado de adherencia de las partículas de UF en estas aplicaciones. Utilizando el procedimiento preferente de hacer el polímero de UF en presencia de un dispersante, es fácil producir la mayor parte de partículas de UF suficientemente pequeñas para que pasen por una malla -100- (U.S. o Tyler) y en general como mínimo una parte importante que pase también a través de una malla -200-. De este modo, la mayor parte de partículas del polímero de UF serán menores de unas 150 micras y un gran número de ellas puede ser menor de unas 75 micras. Si bien no hay virtualmente límite inferior para el tamaño de partículas del polímero de UF para la práctica de la invención; como cuestión práctica, la mayor parte de partículas serán mayores de una micra. La mayor parte de partículas preparadas utilizando los procedimientos y materiales que se han indicado tienen un tamaño de partículas en un rango de 10 a 80 micras, con un número promedio de tamaño de partículas comprendido aproximadamente entre 25 y 35 micras. Un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 30 micras es muy habitual.

La dispersión acuosa de partículas de polímero de UF puede ser utilizada directamente para una amplia variedad de aplicaciones disponibles tales como recubrimiento de semillas o recubrimiento de arena o bien las partículas sólidas de UF pueden ser aisladas con respecto a la dispersión antes de su utilización. En algunos casos, puede ser más fácil y más efectivo en cuanto a costes utilizar la dispersión directamente. No obstante, si existe el deseo de aislar las partículas y ello puede ser preferible en algunas aplicaciones, entonces de acuerdo con los aspectos más amplios de la invención, se puede utilizar cualquier forma de aislamiento de las partículas de polímero de UF con respecto a la dispersión acuosa de polímero UF. Por ejemplo, las partículas de polímero de UF de la dispersión pueden ser aisladas por filtrado y secado en estufa o por evaporación de película delgada. Cuando se utilizan estas técnicas, puede ser necesario reducir el tamaño de partículas de los sólidos dotados de recubrimiento, por ejemplo, por molidura, para obtener el tamaño deseado de partículas o distribución de tamaños para una aplicación específica.

Otra forma frecuentemente preferida de aislamiento y recuperación de las partículas de polímero de UF con respecto a la dispersión de UF formada por la polimerización de urea y formaldehído que se han descrito, es por secado por pulverización. Tal como se utiliza en esta descripción, los términos "secador por pulverización" y "secado por pulverización" se refieren al proceso técnicamente complejo de atomización (presentes en forma de gotitas finamente divididas) de la dispersión o emulsión de UF formando un flujo gaseoso (frecuentemente una corriente de aire caliente) bajo condiciones de temperatura controladas y condiciones de contacto específicas gas/líquido para llevar a cabo la evaporación del agua de las gotitas atomizadas y para la producción de un producto sólido seco en partículas. El secado por pulverización que se utiliza en la invención es llevado a cabo típicamente con toberas de presión (atomización por toberas) o atomizadores centrífugos que funcionan a elevadas velocidades (por ejemplo un disco giratorio). A pesar de la generación de gotitas a alta velocidad, un secador de pulverización es diseñado de manera que las gotitas no establecen contacto con las paredes del secador por pulverización en condiciones operativas apropiadas. Este efecto se consigue por un equilibrio preciso de la velocidad del atomizador, caudal de aire, dimensiones del secador por pulverización en cuanto a altura y diámetro y medios de entrada y salida para producir un flujo ciclónico de gas, por ejemplo, aire en la cámara. También se puede utilizar un atomizador de impulsos para producir las pequeñas gotitas necesarias para facilitar la evaporación del agua. En algunos casos puede ser deseable incluir un promotor de flujo tal como material de aluminosilicato en dispersión acuosa que es

procesado en un secador por pulverización simplemente para facilitar la subsiguiente manipulación y transporte del material en polvo de UF secado por pulverización (por ejemplo para evitar la formación de grumos).

Además del producto nitrogenado de liberación lenta, las partículas de polímero sólido de UF, una serie de otros aditivos, incluyendo otros materiales en partículas aceptables agrícolamente, se pueden combinar también con las partículas de polímero de UF en una amplia variedad de aplicaciones potenciales. Algunos materiales pueden mostrar un elevado grado de salubridad en agua, por lo tanto pueden ser mezclados con la dispersión de polímero de UF antes de su utilización. En realidad, en algunos casos se puede mezclar estos materiales, especialmente los materiales solubles en agua, con la dispersión de polímero de UF antes del secado por pulverización.

Están incluidos entre los materiales que pueden ser utilizados en combinación con las partículas de polímero de UF los materiales habitualmente utilizados en aplicaciones de fertilizantes que no son tóxicos para las semillas o dañinos para el suelo en el que se plantan las semillas o en el que están creciendo las plantas. Dichos materiales pueden incluir carbonato cálcico (caliza agrícola) en diferentes formas para añadir peso y/o aumentar el pH de los suelos ácidos; compuestos que contienen metales y minerales tales como yeso, silicatos metálicos y quelatos de diferentes metales micronutrientes tales como hierro, zinc y manganeso; talco; azufre elemental; carbono activado, que puede actuar como "seguro" para protección contra productos químicos potencialmente dañinos para el suelo; pesticidas, herbicidas y fungicidas para combatir o prevenir insectos no deseados, malas hierbas y enfermedades, polímeros súper absorbentes, agentes capilarizantes, agentes humectantes, estimulantes de las plantas para acelerar el crecimiento, un fertilizante inorgánico de tipo (N-P-K), fuentes de fósforo, fuentes de potasio y fertilizantes orgánicos tales como urea como forma de suministrar nitrógeno más inmediatamente disponible para un efecto más rápido de formación de masa verde inicial, tensoactivos, iniciadores, estabilizantes, reticulantes, antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes reductores, colorantes y plastificantes. También se pueden utilizar, desde luego, mezclas de estos diferentes materiales. En una realización preferente como la que se describe en más detalle más adelante, uno o varios de esos materiales se combinan con partículas de polímero de UF de la invención para producir sólidos fertilizantes granulados.

De este modo, se utiliza en la aplicación deseada, o bien la dispersión acuosa de partículas nitrogenadas de liberación lenta de manera directa o más preferentemente el polímero de UF en polvo, aislado, de liberación lenta de nitrógeno, recuperado de la dispersión acuosa, preferentemente por secado por pulverización, que es utilizado posteriormente en la aplicación deseada.

Las partículas de polímero de UF pueden ser utilizadas para recubrir semillas u otras partículas sólidas utilizando un adhesivo. La naturaleza del aglomerante adhesivo no es excesivamente crítica. Puede ser adecuado cualquier material adhesivo biocompatible, no tóxico.

Basando en estas características, se incluyen entre las clases de adhesivos que se pueden utilizar potencialmente como aglomerante adhesivo en las diferentes aplicaciones, sin que ello sea limitativo, colas de cueros animales, celulosas incluyendo etil celulosas, metil celulosas, hidroximetil celulosas, hidroxipropil celulosas, hidroximetil propil celulosas, carboximetil celulosas, polivinil alcoholes y polivinil alcohol copolímeros, dextrinas, malto-dextrinas, alginatos, azúcares, melazas, polivinil pirrolidones, polivinil acetatos y polivinil acetato copolímeros, polisacáridos, grasas, aceites, proteínas, gomas arábicas, goma laca, cloruro de vinidileno, copolímeros de cloruro de vinidileno, lignosulfonatos, almidones, polímeros y copolímeros de acrilato, tales como polivinil acrilatos, ceínas, gelatinas, quitosano, polímeros de óxido de polietileno, polímeros y copolímeros de acrilamida, polihidroxietil acrilatos, polímeros de metilacrilamida, policloroprenos, copolímeros de poli (metil vinil éter)-anhídrido maleico, copolímeros de vinil pirrolidona/estireno, copolímeros de acetato de vinilo/acrilato de butilo, copolímeros de estireno/éster acrílico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno y polímeros de poliuretano. Los materiales de silicona reticulables tales como los que se describen en el documento U.S. 4.753.035 pueden ser utilizados también. También pueden ser utilizados otros materiales, incluyendo materiales inorgánicos naturales tales como gel de sílice y arcilla de manera adecuada a ciertas aplicaciones, tal como será evidente para los técnicos en la materia.

Las partículas de polímero de UF pueden ser utilizadas para preparar un fertilizante compuesto en forma de partículas granuladas. Las partículas granuladas pueden ser preparadas triturando las partículas de polímero de UF con uno o varios sólidos que refuercen el fertilizante. Los sólidos que refuerzan el fertilizante contienen preferentemente una fuente de fósforo y una fuente de potasio. La fuente de potasio puede ser potasa (cloruro potásico) o sus sulfatos, que están a disposición comercialmente, tales como sulfato de potasa ("SOP") o sulfato de potasa-óxido magnésico ("SPM"). La fuente de fósforo puede ser fosfato de monoamonio ("MAP"), fosfato de diamonio ("DAP"), o superfosfato triple ("TSP"), todos los cuales se encuentran a disposición en general de fuentes comerciales. Las cantidades de nitrógeno, fósforo, y potasio incluidas en los gránulos de fertilizante final no son críticas y típicamente están comprendidas desde 0% hasta 60% para cada componente. Más preferentemente, entre aproximadamente 1-100% de sustancia nitrogenada de liberación lenta, 0-60% de una fuente de potasio y 0-60% de una fuente de fósforo se incluyen en los gránulos de fertilizante final.

Además de fósforo y potasio, los sólidos para reforzar el fertilizante incluyen también preferentemente otros componentes fertilizantes y/o nutrientes (incluyendo materiales previamente identificados) tales como hierro, manganeso, calcio, micronutrientes y similares. Las formas y fuentes de estos componentes adicionales son

conocidas para los técnicos en la materia, y las cantidades apropiadas pueden ser seleccionadas para su inclusión en los gránulos de fertilizante sin indebida experimentación. A este respecto, la materia del documento U.S. 5.797.976, que indica una lista extensa de sólidos que refuerzan el fertilizante para favorecer el crecimiento y desarrollo de las plantas, se incorpora a la presente descripción en su totalidad, a título de referencia.

5 Para preparar los gránulos de fertilizante, las partículas de polímero de UF son combinadas con uno o varios sólidos de refuerzo de los fertilizantes y un aglomerante y a continuación se mezclan para granular los ingredientes en gránulos más o menos homogéneos. En muchas aplicaciones, tal como se comprenderá por parte de los técnicos en granulación, se puede utilizar simplemente agua como aglomerante simplemente humedeciendo los componentes secos para conseguir la granulación. El agua puede ser facilitada a temperatura ambiente, o se puede calentar para proporcionar energía adicional para el proceso de granulación. En algunos casos puede ser preferible facilitar el agua en forma de vapor.

15 Los ingredientes fertilizantes secos incluyendo las partículas de polímero de UF se combinan y son mezclados hasta que se obtiene una composición bien mezclada de los ingredientes. Los sólidos de refuerzo del fertilizante de dimensiones apropiadas para granulación, tal como es bien conocido por los técnicos en granulación, se pueden adquirir de fuentes comerciales, o se pueden obtener por trituración o molienda de partículas de tamaños mayores y cribado para conseguir la dimensión deseada. Los ingredientes secos pueden ser mezclados por mezcladores basculantes o rotativos, si bien se pueden utilizar otros procedimientos de mezcla. Por ejemplo, puede ser preferible en algunos casos la mezcla en un mezclador de paletas o en un mezclador de cinta u otro tipo de mezclador por lotes.

25 Después de mezclar los ingredientes para obtener una mezcla bastante uniforme, se añade un aglomerante a la mezcla de partículas, por ejemplo, tal como se indican anteriormente, las partículas pueden ser simplemente humedecidas, y a continuación mezcladas adicionalmente para empezar el proceso de granulación. Para obtener el fertilizante granulado, se utilizaría normalmente un granulador que somete las partículas a una acción de rodadura durante la granulación. Estos granuladores de tipo de rodadura incluyen granuladores de tipo plato, granuladores de tipo tambor o granuladores de tipo de agitación (tipo agitación) en los que unas paletas o palas de agitación giran en un recipiente. Tal como se ha reconocido por los técnicos en granulación de sólidos, las mezclas combinadas se pueden humedecer por rociado con vapor para calentar las partículas simultáneamente durante el humedecimiento. De manera alternativa, las partículas mezcladas pueden ser humedecidas simplemente con agua, que puede ser pulverizada sobre la mezcla de partículas. En otra realización, una solución de un adhesivo tal como una solución de metilol urea, o una solución de los adhesivos agrícolamente aceptables anteriormente identificados, se utiliza como aglomerante (humedecedor). Cualquiera de estos aglomerantes puede ser utilizado solo o en combinación con otros. Con independencia de que se utilice vapor, agua u otro aglomerante, el humedecimiento con el aglomerante y la mezcla tiene lugar preferentemente en un mezclador basculante o en un granulador mezclador de otro tipo de manera que las partículas se humedecen de manera regular.

40 Tal como se comprenderá por los técnicos en la materia, la cantidad de aglomerante/humedad añadida a los gránulos se debe controlar; una proporción demasiado reducida o demasiado elevada de aglomerante es perjudicial para la integridad final de los gránulos. La temperatura durante la granulación no es excesivamente crítica. Los ingredientes secos son mezclados con aglomerante hasta que se obtienen partículas homogéneas de gránulos de fertilizantes, es decir, gránulos que contienen la mayor parte, si no la totalidad, de los componentes del fertilizante. En la mayor parte de casos, los gránulos de fertilizante contienen, además del polímero de UF en partículas de la presente invención, una fuente de fósforo y una fuente de potasio. Los técnicos en la materia reconocerán que no todos los gránulos contendrán la misma proporción de todos los componentes, sino que es preferible que la mayor parte de gránulos incluyan cada uno de los ingredientes.

50 El tamaño de partículas deseado de los gránulos viene determinado en general por la aplicación específica del fertilizante resultante. Son típicos tamaños de partículas de gránulos en un rango de 20 mils a 250 mils (aproximadamente de 0,5 a aproximadamente 6,0 mm). Para obtener gránulos con tamaño de partículas más reducido, típicamente se iniciaría el proceso de granulación utilizando ingredientes en polvo con un tamaño de partículas más fino. El tamaño de las partículas es controlado al ajustar de manera apropiada la cantidad de aglomerante y la proporción de la adición de aglomerante, las condiciones operativas del granulador y el tiempo de granulación.

60 Después de la granulación, los gránulos pueden ser alimentados a un secador para facilitar la producción final y recuperación del fertilizante granulado. Por ejemplo, se podría utilizar un secador de tambor rotativo con una temperatura de la zona de secado entre 100 y 250° F (unos 40° C hasta unos 120° C), usualmente entre unos 185° F y 200° F (entre 85° C y unos 95° C). Después del secado, el material es enfriado a temperatura ambiente, y a continuación se hace pasar a través de un aparato de cribado para separar gránulos que cumplan con las especificaciones de tamaño deseado. Los gránulos de tamaño demasiado grande y los finos se pueden reciclar a la etapa de granulación de manera que los gránulos de medidas más grandes son en primer lugar molidos o triturados. Se recuperan como producto fertilizante granulado los gránulos de dimensiones apropiadas.

65 De acuerdo con este procedimiento, se puede obtener un fertilizante de nitrógeno granulado, con actuación lenta,

que es excelente en características físicas para su utilización como fertilizante, que tiene una dureza aceptable con rotura mínima.

5 La cantidad de partículas de polímero de UF producidas por el método de la invención utilizadas en cualquier aplicación específica puede variar ampliamente, pero será usualmente dependiente de la aplicación particular y su necesidad para fertilización con nitrógeno, así como por la presencia opcional de otros materiales en partículas y sólidos además de las partículas esenciales de polímero de UF de la presente invención.

10 Las partículas de polímero de UF producidas por el procedimiento de la presente invención, y los gránulos de fertilizante correspondientes son útiles para la fertilización de una amplia variedad de semillas y plantas, incluyendo semillas utilizadas para cultivos para consumo humano, para ensilado o para otras utilidades agrícolas. En realidad, prácticamente cualquier semilla o planta puede ser tratada utilizando las partículas de polímero de UF producidas por el procedimiento de la presente invención, tales como cereales, verduras, plantas ornamentales, coníferas, café, prados de utilización deportiva, piensos y frutas, incluyendo cítricos. Las plantas que pueden ser tratadas incluyen grano tales como cebada, avena y maíz, girasol, remolacha, colza, cártamo, lino, alpiste, tomates, semillas de algodón, cacahuetes, soja, trigo, arroz, alfalfa, sorgo, judías, caña de azúcar, brócoli, coles y zanahorias.

EJEMPLO 1

20 Una dispersión de urea-formaldehído (UF), adecuada para la producción de partículas de polímeros de UF de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se prepara del modo siguiente. Se añaden agua (32,3 partes en peso) y una solución acuosa al 50% de formaldehído (31,8 partes en peso) a un recipiente de reacción dotado de reflujo en vacío, calentador y mezclador. Ajustando la temperatura de la mezcla acuosa agitada a 100° F, se ajusta también su PH aproximadamente a 7,0 (6,8 a 7,2) utilizando sosa cáustica al 50% (NaOH), o ácido sulfúrico al 35%,
 25 según necesidades. Una vez se ha calentado la mezcla acuosa a 100° F (aproximadamente 38° C), 31,8 partes en peso de urea se añaden también y se continúa la mezcla. La temperatura de la mezcla acuosa agitada aumenta a continuación a 120° F (aproximadamente 50° C) y se mantiene durante un cierto tiempo (usualmente unos 15 minutos) de manera suficiente para disolver la urea. Manteniendo la temperatura de la mezcla agitada a 120° F (aproximadamente 50° C), el pH se ajusta al rango de 8,0 a 8,4, utilizando nuevamente o bien sosa cáustica al 50% (NaOH), o ácido sulfúrico al 35%, según necesidades. Utilizando, según sea apropiado, una combinación de la exotermia de la reacción y calentamiento externo, la mezcla de reacción es calentada a una temperatura de 158° F y la temperatura es controlada utilizando reflujo en vacío. El pH de la mezcla se ajusta, según necesidades, aproximadamente a 7,8 a 8,2, utilizando o bien sosa cáustica al 50% (NaOH), o ácido sulfúrico al 35%. La mezcla agitada es mantenida a una temperatura aproximada de 158° F (70° C) durante unos 30 minutos y el pH continúa
 35 ajustándose, según necesidades, aproximadamente a 7,8 a 8,2, utilizando o bien sosa cáustica al 50% (NaOH), o ácido sulfúrico al 35% de manera que los reactivos forman metilol ureas. Mientras se continúa la agitación, la mezcla acuosa es enfriada a unos 105° F (aproximadamente 40° C) y se añade un dispersante (una parte en peso de DAXAD 19) mientras el lote es enfriado. Al alcanzar 105° F (unos 40° C), el lote es sometido a vacío completo. Manteniendo el vacío completo y aplicando enfriamiento al lote agitado, se ajusta el pH de la mezcla acuosa lo más rápidamente posible a un pH aproximado de 3,3 a 3,5, utilizando ácido sulfúrico al 35%, en cuyo momento el lote muestra efecto exotérmico a una temperatura de más de 175° F (unos 80° C) antes de terminar el efecto exotérmico. Este proceso provoca una condensación rápida de las metilol ureas a un polímero de red sólida. Después de completar el ajuste del pH, la temperatura de la mezcla acuosa es enfriada a 105° F (unos 40° C) lo más rápidamente posible manteniéndolo durante 20 minutos. Después del período de mantenimiento de 20 minutos, el pH de la mezcla acuosa es ajustado a 6,5-7,5, utilizando o bien sosa cáustica al 50% (NaOH), o ácido sulfúrico al 35%, según necesidades, y a continuación se descarga a almacenamiento. La dispersión de polímero de UF a 38% aproximadamente de sólido se debe agitar durante el almacenamiento.

EJEMPLO 2

50 La dispersión realizada de acuerdo con el Ejemplo 1 puede ser secada por pulverización para producir partículas de polímero de UF. Se puede alimentar un pulverizador Niro P6 con 15 libras por hora de la dispersión del Ejemplo 1. El secador por pulverización recibe un flujo de gas de entrada a un caudal aproximado de 415 pies cúbicos estándar por minuto a una temperatura de 330-340° F (165-170° C). La temperatura de la salida del secador por pulverización fue medida a 75-95° F (25-35° C). El producto en partículas de polímero de UF recuperado (aproximadamente a 1% en peso de humedad) tenía tamaños de partículas distribuidos de 10 a 80 micras, con un número promedio de tamaño de 30 micras.

EJEMPLO 3

60 Utilizado un secador por pulverización industrial Niro (ON 030-5051), una dispersión de polímero de UF realizada de acuerdo con el Ejemplo 1 teniendo aproximadamente 38% en peso de contenido de sólidos, a una temperatura de 28° C y una velocidad de alimentación de 100 libras/minuto fue secada en pulverización con la rueda del atomizador funcionando a 13.000 RPM. Se facilitó al secador por pulverización aire a un caudal de 49.400 pies cúbicos estándar por minuto y a una temperatura de 186° C. La temperatura del aire de salida se midió con un valor de 88° C. Se recuperaron partículas de polímero de UF secado por pulverización del secador por pulverización.

EJEMPLO 4

5 Para evaluar el rendimiento de la liberación de UF en polvo producido por el procedimiento de la presente invención, el producto en polvo de UF seco del Ejemplo 3 fue comprobado en un lisímetro de incubación, procedimiento desarrollado por Dr. Jerry Sartain de la Universidad de Florida. Un lisímetro individual y simplemente una pieza de 12 pulgadas de longitud de un tubo de 3" de diámetro de PVC. El tubo tiene una caperuza permanente en el fondo y una caperuza desmontable en la parte superior. La caperuza de fondo tiene una abertura en la que puede salir agua y se puede aplicar vacío para eliminar el exceso de agua. Una mezcla arena-tierra se prepara mezclando noventa y cinco (95) partes de arena y cinco (5) partes de tierra de la cubierta superior. A continuación se mezcla una cantidad de la tierra de la capa superior suficiente para llenar la columna se mezcla de manera completa con una cantidad de cada uno de los fertilizantes a comprobar suficiente para proporcionar 450 mg de nitrógeno en la columna. Después de llenar la columna del lisímetro, se añade suficiente agua para humedecer el contenido de la columna. La columna se encuentra entonces preparada para el inicio de la prueba. Una vez al mes, se añaden a la columna 500 mililitros de ácido cítrico 0,01 M, se deja fluir hacia abajo a través de la columna y se recoge del aliviadero de fondo. Cualquier exceso de agua (ácido cítrico) se elimina de la columna utilizando vacío y se combina la cantidad recogida del aliviadero. El líquido recogido es analizado en cuanto a nitrógeno (nitrato y amoníaco). La cantidad de nitrógeno (nitrato y amoníaco) eluido de la columna cada mes se determina. Además del UF en polvo del Ejemplo 6, se comprobaron también urea con recubrimiento de azufre (SCU), urea con recubrimiento de polímero (Poli-On), una metilén urea de bajo peso molecular (Nitroform) y una metilén urea de peso molecular todavía más bajo (Nutralene). Cada uno de los materiales fue comprobado por triplicado y los resultados de la comprobación se muestran en la figura 1. El gráfico de la figura 1 representa el nitrato total liberado cada mes (promedio de tres replicados) a lo largo de un período de tiempo de seis meses. Tal como se ha mostrado, el UF en polvo tenía el nivel más bajo liberado en el primer mes y luego mantuvo los niveles más elevados de liberación en los meses cuarto, quinto y sexto. Además, tal como se ha mostrado por la curva de liberación de la figura 1, la tasa de liberación de nitrógeno (como nitrato) de las partículas de polímero de UF de la presente invención es sustancialmente uniforme (constante) durante un período de seis meses.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un polímero en partículas de urea-formaldehído, que comprende la formación de una solución acuosa de metilol urea por reacción de urea y formaldehído a una proporción molar de urea:formaldehído de 0,95:1 a 1,05:1; acidificando la solución acuosa de metilol urea, en el que la solución acuosa de metilol urea, o bien contiene un agente dispersante, o es sometida a una acción de elevada cizalladura durante la acidificación, para formar una dispersión acuosa de partículas de polímero de urea-formaldehído insoluble y secando la dispersión para recuperar las partículas de polímero de urea-formaldehído en el que la mayor parte de las partículas de urea-formaldehído tienen una dimensión comprendida entre 1 y 150 micras.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la solución de metilol urea contiene un agente dispersante durante la acidificación y la dispersión acuosa de partículas de polímero de urea-formaldehído es secada por secado por pulverización.

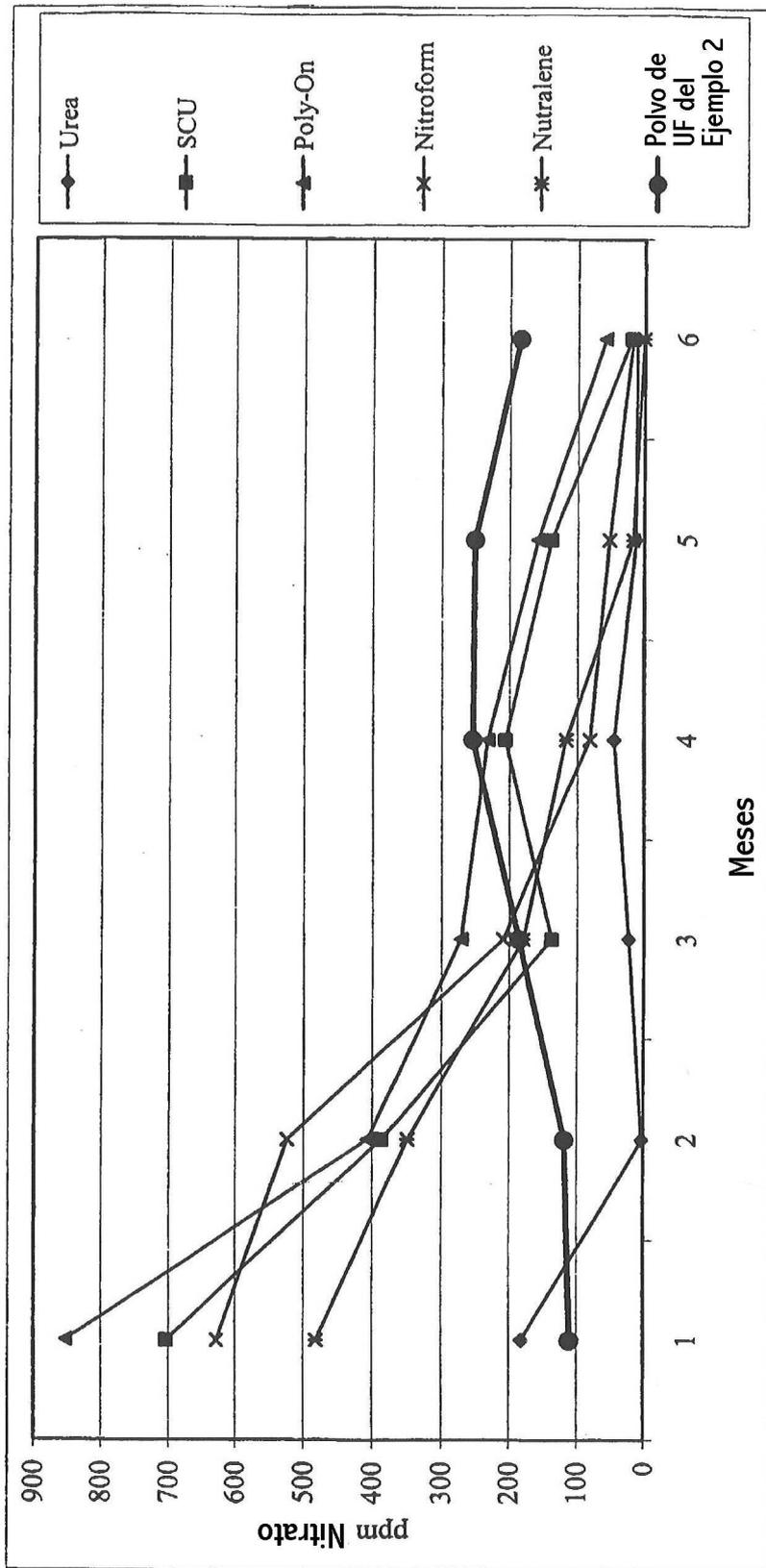


FIGURA 1

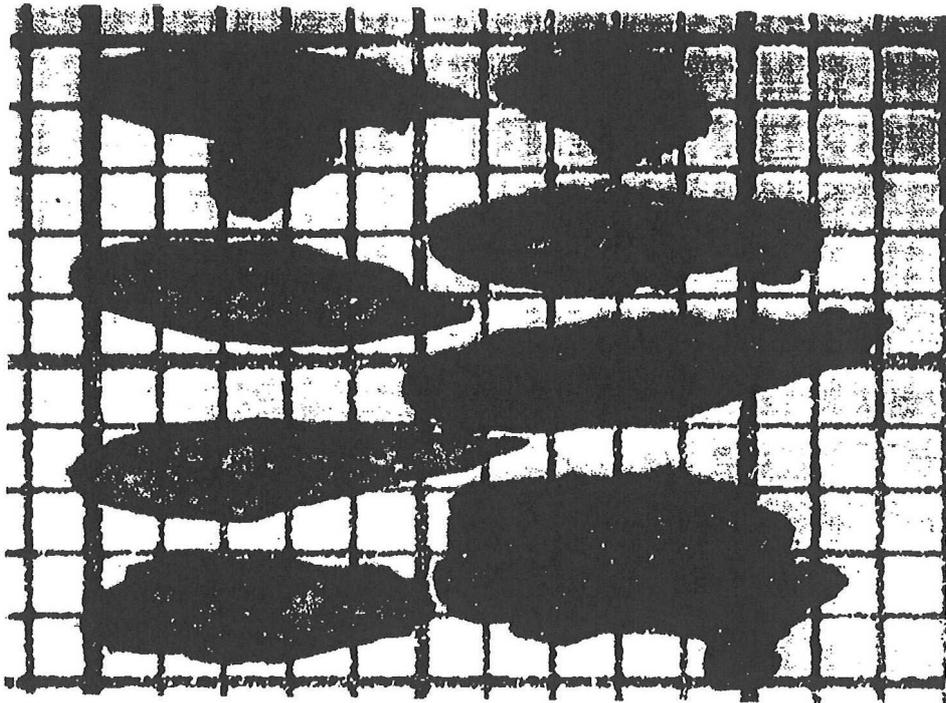


Figura 2