(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 460 240**

(51) Int. CI.:

C05C 9/02 (2006.01)
C05G 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2001 E 01128224 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1288179**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos en forma granulada esférica altamente homogeneizada a partir de resinas líquidas de urea-formaldehído y el fertilizante preparado de este modo**

(30) Prioridad:

30.08.2001 IT MI011831

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2014

(73) Titular/es:

SADEPAN CHIMICA S.R.L. (100.0%)
VIALE LOMBARDIA, 29
46019 VIADANA (MANTOVA), IT

(72) Inventor/es:

COSTA, GIANLUCA y
RIZZI, GIUSEPPE

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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 preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos en forma granulada esférica altamente homogeneizada a partir de resinas líquidas de urea-formaldehído y el fertilizante preparado de este modo

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fertilizantes, opcionalmente con microelementos, en una forma granulada esférica que tiene una alta homogeneidad granulométrica, a partir de resinas de urea-formaldehído en forma líquida, y a los fertilizantes preparados de este modo.

En realidad, también los fertilizantes preparados por el procedimiento de la invención constituyen una parte integrante de la invención.

Como se sabe, las resinas de urea-formaldehído (UF) en forma sólida y de bajo peso molecular, son fertilizantes adaptados para liberar lentamente nitrógeno, tano debido a un alto contenido en dicho nitrógeno (> 36 %), como a su capacidad para liberar de forma gradual y continua nitrógeno para una absorción directa por las plantas y similares.

Esta última característica es muy importante tanto desde un punto de vista económico como ambiental.

Los fertilizantes disponibles son compuestos que tienen una solubilidad en agua muy alta y, en consecuencia, estos compuestos se pueden eliminar o retirar fácilmente por lavado por la lluvia o aguas de riego.

A su vez, este material eliminado por lavado puede contaminar aguas y capas freáticas y además, puesto que el material eliminado por lavado no puede ayudar al crecimiento de la planta, debe complementarse por nuevos compuestos fertilizantes.

La eficacia de los fertilizantes nitrogenados a base de resinas UF, que incluyen resinas UF en forma sólida, se mide por el parámetro denominado “índice de actividad” (AI), que está relacionado con las cantidades respectivas de resinas insolubles en agua caliente (HWIN) y agua fría (CWIN), y está ligada a la tasa de liberación de nitrógeno como sigue:

$$AI = 100 \cdot (1 - HWIN/CWIN).$$

Valores pequeños del parámetro AI mencionado anteriormente son indicativos de una liberación más lenta, mientras que valores altos son indicativos de una liberación más rápida.

Un fertilizante nitrogenado convencional tendría un valor de AI de un 40 % a un 60 %.

Los productos de condensación de urea-formaldehído anteriores, que contienen metileno-urea de baja solubilidad en agua, tienen un contenido en cantidad de nitrógeno que se puede liberar a las plantas en un periodo de tiempo prolongado.

A su vez, las resinas UF, usadas como fertilizante nitrogenado, tienen un valor comparativamente alto, debido tanto a su alto contenido en nitrógeno como a sus características de liberación de nitrógeno, tanto en agua fría como caliente.

Las cadenas más largas solubles en agua, por otra parte, se pueden hidrolizar mucho más lentamente que las cadenas más cortas.

La eficacia de liberación disminuye bruscamente para oligómeros que incluyen una cantidad de urea mayor de 5 unidades (tetrametilenpentaurea) y, en una cantidad tal que se vuelven casi inagregables por los microorganismos del suelo.

Muchos fertilizantes comercialmente disponibles basados en resinas UF sólidas tienen una tasa de nitrógeno con insolubilidad en agua caliente alta, (HWIN), en consecuencia, de este modo este nitrógeno prácticamente no estaría disponible para las plantas.

Por tanto, para reducir la cantidad de nitrógeno insoluble en agua caliente, mientras se mantiene la fracción insoluble en agua fría del mismo casi inalterada, se han usado convencionalmente dos procedimientos.

El primero de estos procedimientos prevé añadir a la mezcla de urea/formaldehído una cantidad adicional de urea.

Por este procedimiento, sin embargo, el exceso de urea libre provoca un incremento de la fitotoxicidad del fertilizante.

El segundo procedimiento, a su vez, prevé añadir amoníaco en forma de sales de amonio para favorecer una formación de productos de condensación de bajo peso molecular, en general no mayores de trímeros (dimetilentriurea).

Normalmente, la reacción de condensación de urea y formaldehído se lleva a cabo en dos fases:

1) en la primera fase, se mezclan urea y formaldehído, en proporciones adecuadas de 1,3 a 1,2 y a un pH de 7 a 10, a la temperatura del entorno o ambiente, favoreciendo de este modo la formación de metilolurea.

2) en la segunda fase, la mezcla se acidifica y se calienta (a un pH de 4,5 a 6,0 y a una temperatura de 80 a 110 ºC), proporcionando de este modo una resina UF.

La reacción también se puede llevar a cabo en una única fase, acidificando a baja temperatura (20-40 ºC) durante un tiempo prolongado; sin embargo, un procedimiento de este tipo proporcionaría un producto muy rico en urea libre, con los problemas de fitotoxicidad consecuentes ya que la resina se usa como fertilizante.

Un procedimiento alternativo podría comprender un uso de un alcohol como disolvente de reacción (alcohol metílico o etílico).

La reacción de condensación de urea-formaldehído siempre se lleva a cabo acidificando la metilolurea formada en un medio o entorno básico, controlándose la temperatura, en un caso de este tipo, eliminando el disolvente por ebullición, puesto que dicho disolvente funcionaría como un “volante” térmico.

De forma más específica, la reacción de condensación/secado se puede llevar a cabo directamente en un dispositivo de granulación, por ejemplo de un tipo de lecho fluido, o en una columna o torre de pulverización-secado o, de forma alternativa, en un reactor CFSR, para salir del mismo como una suspensión que se suministra a un turbosecador u otro aparato similar.

De forma alternativa, la forma líquida se puede adsorber sobre materiales inorgánicos inertes (vermiculita y arcillas, en general).

Para preparar fertilizantes en forma granulada a partir de una resina espumada, la reacción de condensación se lleva a cabo acidificando en presencia de materiales activos en superficie (0,05-2 %) y/o aire en un reactor que incluye un dispositivo de agitación adecuado.

Compendio de la invención

El objeto de la presente invención es mejorar los resultados divulgados anteriormente, proporcionando un procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos, diseñados para liberar lentamente nitrógeno, en forma granulada, proporcionando de este modo un producto de homogeneidad granulométrica alta y susceptible de aplicarse fácilmente por medios de aplicación convencionales para distribuir uniformemente fertilizantes en forma granulada o granulares.

Además de nitrógeno, los productos mencionados anteriormente también pueden contener microelementos (Zn, Mn).

Dentro del ámbito del objeto mencionado anteriormente, un objetivo principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal que permita controlar de forma fácil y precisa los parámetros de producción tales como: contenido en catalizador, temperatura del aire de secado, proporción fase sólida / fase líquida dentro del dispositivo de granulación, así como el tiempo de retención del compuesto preparado en dicho dispositivo de granulación.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal que sea funcionalmente muy fiable y seguro.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos, para liberar lentamente nitrógeno, en forma granulada, que se puede llevar a cabo fácilmente usando aparatos y elementos disponibles comercialmente con facilidad.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal que sea muy competitivo desde un punto de vista meramente económico.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los objetos y objetivos mencionados anteriormente, así como otros objetivos, que serán más evidentes a continuación en el presente documento, se logran por un procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos, para liberar lentamente nitrógeno, en forma granulada, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas de

a) preparar una dispersión acuosa de urea/formaldehído, añadir a dicha dispersión una primera solución de catalizador acuoso, siendo la proporción molar de urea/formaldehído en las dispersiones acuosas de urea/formaldehído y la proporción en peso del primer catalizador acuoso añadido a dichas dispersiones de urea/formaldehído iguales a

Dispersiones	Proporción molar U/F	Proporción en peso de solución de primer catalizador acuoso	pH	Proporción molar final de U/F de las correspondientes mezclas líquidas
1	0,40	0,104 %	5-5,5	1,33
5	0,50	0,100 %	4,5-4,8	1,54
7	0,40	0,068 %	5-5,4	1,25
11	0,31	0,037 %	4-4,4	1,11
13	0,33	0,130 %	5-5,5	1,33

para iniciar la condensación, controlar el pH de dicha dispersión para mantener dicho pH dentro de los intervalos indicados anteriormente de 4,0 a 7,0, detener la condensación incrementando el pH, añadir urea adicional para obtener una mezcla que tenga la proporción molar final de urea/formaldehído indicada anteriormente y

b) suministrar las mezclas a un dispositivo de granulación, mientras que se añade y se mezcla un segundo catalizador acuoso en la cantidad indicada a continuación y disminuir el pH de la mezcla hasta los valores indicados a continuación,

Mezclas (de dispersiones)	Proporción en peso de solución de segundo catalizador acuoso	pH
2 (obtenido de la dispersión 1)	1,66 %	5,6-5,8
6 (obtenido de la dispersión 5)	1,5 %	5,8-6,0
8 (obtenido de la dispersión 7)	1,33 %	5,6-5,8
12 (obtenido de la dispersión 11)	1,66 %	5,6-5,8
14 (obtenido de la dispersión 13)	1,0 %	6,2-6,4

y llevar a cabo una reacción de condensación/secado, incluyendo dicho dispositivo de granulación medios de reciclado para reciclar el producto como un iniciador de crecimiento;

c) proporcionar un producto granulado que comprende gránulos de fertilizante de urea/formaldehído con forma esférica que tienen un diámetro de 2,0 a 3,0 mm, que tiene una homogeneidad granulométrica alta y que tiene una densidad en el intervalo de 0,5 a 1 g/cm^3, y un contenido en nitrógeno total de un 36 a un 42 %.

Otras características y ventajas de la presente invención serán más evidentes a continuación en el presente documento a partir de la siguiente descripción detallada de un modo de realización preferido, aunque no exclusivo, de un procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos, para liberar lentamente nitrógeno, en forma granulada, que se ilustra, a modo de ejemplo meramente indicativo pero no limitativo, en los dibujos adjuntos.

De forma más específica, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se basa en general en un secado reactivo, que se lleva a cabo en un dispositivo de granulación, de resina de urea/formaldehído en forma líquida, que se pulveriza sobre un soporte sólido que comprende un gránulo no uniforme de pequeño tamaño, gránulos que también se pueden obtener disgregando o triturando una cantidad de producto terminado.

La resina de urea/formaldehído de forma líquida, en una condición lista para usar, se almacena en depósitos de almacenamiento cerca del sistema de procesado, al igual que del depósito del catalizador.

Desde los depósitos de almacenamiento, la resina líquida se transporta a un mezclador, y a continuación, se suministra al granulador o dispositivo de granulación.

Para provocar que la resina de urea/formaldehído en forma granulada solidifique, el agua contenida en la resina líquida se separa por evaporación, y la reacción de policondensación se controla de forma apropiada.

En particular, los parámetros que controlan este procedimiento son: el contenido en catalizador, temperatura del aire de secado, proporción de fase sólida / fase líquida y tiempo de retención en dicho dispositivo de granulación.

El iniciador que favorece el crecimiento se transporta a través del dispositivo de granulación para aumentar progresivamente el tamaño.

A la salida del dispositivo de granulación, el compuesto granulado se transporta a un tamiz de dos redes o mallas, en el que los gránulos se tamizan de forma apropiada.

La primera red de dicho dispositivo de granulación está prevista para retirar el producto sobredimensionado, que se disgrega para proporcionar una porción del iniciador de crecimiento.

La segunda red separa el material de granulometría deseado del material más fino que se recircula.

Todo el aire cargado de polvo del sistema se recoge y se transporta a un filtro.

Las figuras 1 a 3 ilustran gráficos o diagramas de histogramas relacionados con medidas de granulometría llevadas a cabo en pruebas de granulación típicas, con una extrapolación de una curva teórica, obtenida usando la función de Gauss.

Un examen de los diagramas de histogramas permitiría establecer que el procedimiento de granulación reivindicado en el presente documento proporciona un producto de homogeneidad granulométrica muy elevada, que, en consecuencia, se puede aplicar fácilmente por medios de aplicación convencionales como los usados para distribuir fertilizantes con forma granulada.

3. Prueba agronómica

A partir de una gran cantidad de pruebas prácticas realizadas realmente, se descubrió que el fertilizante preparado es muy útil debido a sus propiedades químicas y estructurales específicamente diseñadas.

La eficacia agronómica del fertilizante UF de forma granulada se ha evaluado realizando pruebas sobre maíz, usando, además del fertilizante UF, otros 2 fertilizantes de comparación, es decir: Urea y Floranid (a base de IBDU).

Las cantidades de nitrógeno distribuido fueron: 300 Kg/ha (que representa una dosis óptima para maíz), 225 Kg/ha (que representa una dosis óptima reducida en un 25 %) y 150 Kg/ha (que representa una dosis óptima reducida en un 50 %).

La tabla 1 siguiente muestra los datos relacionados con la prueba mencionada anteriormente, que se ha calculado como un peso seco de la espiga de maíz, en condiciones de maduración lechosas cerosas, con respecto a una muestra no abonada.

Tabla 1

Prueba de abonado de maíz

Efecto de la interacción “tipo abonado para dosis de nitrógeno”

Peso seco de la espiga de maíz, en gramos

	DOSIS DE NITRÓGENO			
Forma de abono	0 Kg/ha	50 Kg/ha	225 Kg/ha	300 Kg/ha
UREA	/	153,0	167,3	176,2
FLORANID (IBDU)	/	165,4	177,6	180,0
SADEPAN 39.0.0 Granulado	/	163,2	187,7	198,8
MUESTRA no abonada	135,5	/	/	/

Será evidente que se han obtenido los mejores resultados por 39.0.0 a 225 y 300 Kg/ha; a una dosis pequeña, los resultados se pueden comparar, con la excepción del relacionado con urea.

Se ha realizado una segunda prueba para estudiar el efecto nutricional sobre remolachas del fertilizante UF de forma granulada, una vez aplicado completamente en la siembra del cultivo, en comparación con un programa basado en urea y nitrato de amonio, distribuido por dos operaciones de distribución, y una porción en la fase de 6 hojas de las remolachas.

Las cantidades de nitrógeno distribuido se incluyen en un 40 a 160 Kg/ha de nitrógeno.

Tabla 2

Efecto del procedimiento de preparación sobre el contenido en a-N

Procedimiento de preparación	Contenido a-N Meg/100 g pulpa	
UREA + NITR.AM.	1,49	b
SADEPAN 39.0.0 granulado	1,16	a
D.M.S. (P = 0,05)	0,24	

“D.M.S. (P 0,05)” quiere decir “una diferencia mínima significa en el 95 % de los casos”.

Los resultados de la tabla 2 muestran que el fertilizante de la invención siempre proporcionó, independientemente de su dosis de aplicación, un contenido en nitrógeno denominado “nocivo” (es decir, un alfa-amina nitrógeno presente en los jugos de extracción que inhiben la cristalización del azúcar) menor que el obtenido de acuerdo con el programa de preparación basado en fertilizantes convencionales.

Tabla 3

Efectos del procedimiento de preparación y dosis de nitrógeno sobre el “coeficiente de alcalinidad” de los jugos.

Procedimiento de preparación	Dosis de nitrógeno (Kg/ha)				
	0	40	80	120	160
Urea + Nitr.Am.		5,62 b	5,53 b	3,92 c	3,93 c
Muestra no abonada	6,25 a				
SADEPAN 39.0.0 Granulado		6,55 ab	6,75 ab	5,51 b	7,77 a
		D.M.S.	(P 0,05)	1,54	

La tabla 3 muestra datos relacionados con los parámetros de procesamiento tecnológico de jugos en el sistema de preparación del azúcar: el denominado coeficiente de alcalinidad.

Los jugos que tienen un coeficiente de alcalinidad alto son muy útiles, puesto que, un coeficiente de alcalinidad de valores bajos, implicaría un mayor consumo de reactivos de cristalización (sosa, caliza), y un gran desgaste de los dispositivos de concentración.

Usando abonos convencionales, el coeficiente de alcalinidad tiende a disminuir a medida que se incrementa la dosis de nitrógeno aplicada, mientras que usando el fertilizante UF en forma granulada de acuerdo con la presente invención, esto no se produce.

Con respecto a los fertilizantes a base de urea convencionales disponibles en el mercado agrícola, el fertilizante granulado de acuerdo con la presente invención, se caracteriza porque comprende una fracción de nitrógeno “liberada lentamente” coherente.

Así, debido a esta característica, se obtiene un mejor rendimiento agronómico de este agente nutricional, lo que sería necesario en realidad para un crecimiento equilibrado de la planta, con un menor consumo consecuente del compuesto granulado, siendo el rendimiento agrícola el mismo, y con una menor pérdida consecuente debido al blanqueo y percolación del suelo (un mejor impacto ambiental, y menor o nula contaminación de la capa freática).

Las pruebas de laboratorio y de campo han demostrado y garantizado un menor consumo de nitrógeno, siendo el rendimiento agrícola el mismo, y un gran ahorro de energía, debido a un menor número de pasos del equipo mecánico de distribución a través del suelo.

De los datos mencionados anteriormente, cabe señalar que la forma UF granulada que se reivindica en la presente solicitud, es la que ofrece el mejor rendimiento agronómico.

4. Ejemplos

Los siguientes ejemplos 1, 2, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14 se muestran en el presente documento para ilustrar la invención sin limitarla.

Los materiales en bruto y los productos químicos usados en el presente documento son los que siguen:

- Formaldehído 43: una solución acuosa al 43 % en peso de formaldehído.

- Formurea 70: un precondensado de urea-formaldehído que tiene una proporción molar, expresada como urea:formaldehído, en general de 1:5,7 y 1:6,3 y un residuo seco teórico, expresado como la suma porcentual de urea y formaldehído, en general de 69 a 71.

Está constituido por formaldehído (~ 53 %) y urea (~ 17 %).

- Formurea 80: un precondensado de urea-formaldehído. Con una proporción molar de 1:4,95 y un residuo seco teórico de 80.

Está constituido por formaldehído (57 %) y urea (23 %).

- Urea en forma de perlas o pellas: una urea de uso industrial.

- Agua: agua desferrizada, preferentemente también ablandada o endulzada.

- Catalizadores: ácido sulfúrico al 10 %, ácido sulfámico al 50 %, nitrato de amonio al 50 %, sulfato de amonio al 30 %, cloruro de amonio al 20 %, fosfato de monoamonio al 25 %, acetato de amonio al 33 %, ácido fórmico al 20 %, ácido clorhídrico al 17 %, ácido nítrico al 30 %, ácido fosfórico al 55 %, ácido acético al 55 % y formiato de amonio al 30 %.

- Agentes alcalinizantes: hidróxido de sodio al 30 %, hidróxido de potasio al 25 %, trietanolamina al 50 %, monoetanolamina al 50 %, dietanolamina al 50 %, amoníaco al 20÷50 %, carbonatos de sodio y potasio, hesametilentetramina sólida o solución de hesametilentetramina al 40 %, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, tetraborato de sodio.

A continuación en el presente documento se enumeran los productos químicos que contienen elementos nutricionales, que se pueden identificar como macro, meso, y microelementos, que se pueden añadir al compuesto de UF en forma líquida:

- Octoborato de sodio hidratado o tetraborato de sodio hidratado o boro (etanolamina) como fuentes de boro.

- Óxido de cinc o sulfato de cinc o cinc - EDTA como fuentes de cinc.

- Sulfato de hierro o hierro - EDTA o hierro - EDDHA o hierro - EDDHSA o hierro - DTPA como fuentes de hierro(II).

- Sulfato de manganeso o manganeso - EDTA como fuentes de manganeso.

- Sulfato de cobre o cloruro de cobre u óxido de cobre o cobre - EDTA como fuentes de cobre.

- Molibdato de amonio, molibdato de sodio o potasio, como fuentes de molibdeno.

- Sulfato de magnesio o hidróxido de magnesio, o nitrato de magnesio o cloruro de magnesio como fuentes de magnesio.

- Nitrato de calcio o cloruro de calcio o sulfato de calcio como fuentes de calcio.

- Sulfato de magnesio o sulfato de manganeso o potasio o sulfato de hierro o cinc o calcio como fuentes de azufre-SO.

- Sulfato de potasio o cloruro de potasio o nitrato de potasio o fosfato de monopotasio o fosfato de dipotasio como fuentes de potasio.

- Fosfato de monopotasio o fosfato de dipotasio o ácido fosfórico o ácidos polifosfóricos o polifosfato de amonio como fuentes de fosfato.

- Nitrato de amonio o nitrato de sodio o nitrato de potasio o nitrato de magnesio o nitrato de calcio como fuentes de nitrógeno nítrico.

- Nitrato de amonio o sulfato de amonio o fosfato de amonio o sulfonitrato de amonio como fuentes de nitrógeno amoniacal.

Los ejemplos descritos a continuación en el presente documento, indicados por números impares 1, 5, 7, 11, 13, describirán una preparación de resina UF de forma líquida y están todos relacionados con 1000 kg de producto terminado.

Para cada uno de los ejemplos mencionados anteriormente, seguirá un ejemplo de la descripción del producto UF de forma granulada elaborado consecuentemente:

Estos últimos se han indicado por números pares 2, 6, 8, 12, 14.

Ejemplo n.º 1 - Preparación de la resina UF en forma líquida

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, los siguientes materiales en bruto.

Formurea al 80%	350,9 kg
Agua	49,8 kg
Urea	79,3 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,5).

La mezcla se calienta hasta 90 °C, y se añaden 0,5 kg de ácido fórmico al 20% para proporcionar un pH de 5,0 a 5,5.

La reacción, controlada a intervalos iguales de tiempo por medidas de viscosidad dinámica a 20 °C, se detiene a 1.500 mPas, mediante la adición de 0,5 kg de sosa al 30%.

Después de detener la reacción, se consigue la neutralidad.

Se cargan además:

106,7 kg de Urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,5), manteniéndose la temperatura a 70 °C durante 30 minutos.

A continuación se añaden:

145,7 kg de agua

266,6 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,75).

La mezcla se mantiene a 45 °C durante 60 minutos, a continuación se enfría y se suministra al depósito de almacenamiento.

El producto terminado contiene 24,8% en total de nitrógeno.

Ejemplo n.º 2 - Prueba de granulación de la resina UF

El material líquido del Ejemplo 1 (que tiene un pH = 7,5 - 8,0 y una viscosidad a 20 °C = 350 - 400 mPas) se suministra a un mezclador de 100 litros mantenido bajo agitación constante y se calienta hasta 50 - 60 °C, disminuyendo de este modo la viscosidad hasta 60 - 80 mPas.

Mediante una bomba de desplazamiento, la mezcla se suministra a continuación al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (sulfato de amonio al 30%, en una proporción de 1,6% en peso del material líquido): esto provoca la disminución del pH de la mezcla hasta 5,6 - 5,8.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo la fracción de 2,0 a 4,0 mm el producto terminado.

Características del producto terminado:

Forma	Gránulos esféricos blancos;
Granulometría	20,0 - 2,5 mm;
Nitrógeno total	38,0% mínimo;
Nitrógeno soluble en agua caliente	23% mínimo;
Dureza de los gránulos	1,5 - 2,0 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	1,5% máximo;
Densidad aparente	~ 0,75 g/cm;
Índice de actividad	20 - 25%;
Nitrógeno ureico	4% máximo;
Compactación por calentamiento	No se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo 3 - Preparación de la resina UF en forma líquida (no de acuerdo con la invención)

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un

sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas.

Formurea al 70%	434,0 kg
Agua	76,2 kg
Urea	79,5 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/3,0).

La mezcla se calienta hasta 95 °C, y se añaden 0,4 kg de sulfato de amonio al 30%: el pH se reduce hasta 5,5 a 6,0.

La mezcla se mantiene a 95 °C durante 30 minutos, sin controlar su viscosidad.

La reacción se detiene parcialmente mediante la adición de 0,1 kg de carbonato de sodio al 20%.

Después de esta etapa de adición, el pH alcanza un valor de 6,0 - 6,2 y la reacción se continúa añadiendo:

76,7 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,0).

La temperatura desciende hasta 80 °C, pero se debe recuperar hasta 95 °C: en esta etapa la reacción se detiene cuando su viscosidad alcanza 1.200 mPas.

Se realiza una detención total de la reacción mediante la adición de 0,2 kg de sosa al 30%.

Después de detener la reacción, el pH de la mezcla está muy próximo a la neutralidad.

A continuación se añaden:

82,8 kg de agua

247,7 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,96).

2,4 kg de octoborato de sodio hidratado

La mezcla está a 40 °C durante 60 minutos, a continuación se enfría y se suministra al depósito de almacenamiento.

El producto terminado contiene en total 22,3% de nitrógeno y 0,05 de boro.

Ejemplo n.º 4 - Prueba de granulación de resina UR (no de acuerdo con la invención)

El líquido del Ejemplo 3 (que tiene un pH = 8,5 - 9,0 y una viscosidad a 20 °C = 550 - 650 mPas) junto con un material colorante o tinte amarillo soluble en agua (son suficientes unas pocas ppm) se transporta a un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 55 - 65 °C, disminuyendo de este modo la viscosidad hasta 80 - 100 mPas.

Mediante una bomba de desplazamiento, la mezcla se suministra a continuación al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (ácido fórmico al 20%, en una proporción de 2,5% en peso de la cantidad de líquido): y el pH de la mezcla se reduce hasta 5,8 - 6,0.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo la fracción de 1,5 a 3,0 mm el producto terminado.

Características del producto terminado:

Forma	Gránulos esféricos amarillos;
Granulometría	1,5 - 2,0 mm;
Nitrógeno total	36,0% mínimo;
Microelementos	0,06% de boro
Nitrógeno soluble en agua caliente	22% mínimo;
Dureza de los gránulos	1,0 - 1,5 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	2,0 máximo;

Densidad aparente	~ 0,75 g/cm^3;
Índice de actividad	30 - 35%;
Nitrógeno ureico	3% máximo;
Compactación por calentamiento:	No se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 5 - Preparación de la resina UF en forma líquida

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas.

Formaldehído al 43%	418,6 kg
Sosa al 30%	0,25 kg
Urea	180,0 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,0).

La mezcla se calienta hasta 100 °C y se añaden 0,6 kg de ácido fórmico al 20%, para provocar una disminución del pH hasta 4,5 - 4,8.

La reacción, controlada a intervalos iguales de tiempo por medidas de viscosidad dinámica 20 °C, se detiene mediante la adición de 0,6 kg de sosa al 30%, cuando se alcanza una viscosidad de 150 mPas.

Después de detener la reacción, se consigue neutralidad.

A continuación se añaden:

4,15 kg de agua

120,0 kg de urea (proporción ratio CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,2) y la temperatura se mantiene a 60 °C durante 40 minutos, y a continuación se añaden:

253,8 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,65)

22,0 kg de Cinc-EDTA.

La mezcla se mantiene a 60 °C durante 60 minutos, a continuación se enfría y se suministra al depósito de almacenamiento.

El producto terminado contiene 25,8% en total de nitrógeno y 0,4% de cinc.

Ejemplo n.º 6 - Prueba de granulación de la resina UF

El líquido del Ejemplo 5 (que tiene un pH = 7,0 y una viscosidad a 20 °C = 850 - 950 mPas) junto con un material colorante azul celeste soluble en agua (son suficientes unas pocas ppm) se suministra a un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 50 - 60 °C, disminuyendo de este modo la viscosidad hasta 130 - 150 mPas.

Mediante una bomba de desplazamiento, la mezcla se suministra al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (ácido fórmico al 20%, en una proporción de 1,5% en peso de la cantidad de líquido): y el pH de la mezcla se reduce hasta 5,8 - 6,0.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo la fracción de 2,0 a 4,0 mm el producto terminado.

Características del producto terminado:

Forma	Gránulos esféricos azul celeste;
Granulometría	20,0 - 2,5 mm;

Nitrógeno total	39,0% mínimo;
Microelementos	0,6% de cinc
Nitrógeno soluble en agua caliente	26% mínimo;
Dureza de los gránulos	2,5 - 3,0 kg;
Friabilidad	0,5% máximo;
Humedad final	1% máximo;
Densidad aparente	~ 0,80 g/cm;
Índice de actividad	40 - 45%;
Nitrógeno ureico	5% máximo;
Compactación por calentamiento	no se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	no se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2

Ejemplo n.º 7 - Preparación de la resina UF en forma líquida

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formurea al 70%	434,0 kg
Agua	47,2 kg
Urea	110,2 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,5).

La mezcla se calienta hasta 90 °C y se añaden and 0,4 kg de ácido fórmico al 20% para disminuir el pH de la mezcla hasta 5,0 - 5,4.

La reacción se detiene parcialmente mediante la adición de 0,1 kg de carbonato de sodio al 20% cuando la viscosidad de la mezcla alcanza un valor de 50 mPas.

Después de esta etapa, el pH aumenta de nuevo hasta 6,0 - 6,2 y se continúa la reacción cargando: 58,1 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,9).

La temperatura se debe llevar de nuevo hasta 90 °C y a continuación se añaden 0,6 kg de sulfato de amonio al 30% para provocar de nuevo la disminución del pH hasta 5,3 - 5,7.

La reacción se controla cuando la viscosidad de dicha mezcla alcanza un valor de 1.000 mPas (viscosidad de detención).

La detención se consigue mediante la adición de 0,6 kg de sosa al 30%, llevando de este modo la mezcla hasta neutralidad.

A continuación se añaden:

15,9 kg de agua

176,1 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,1)

y la mezcla de reacción se agita a 60 °C durante 40 minutos.

A continuación se añaden:

156,8 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,8).

La mezcla se mantiene a 60 °C durante 40 minutos, seguidamente se enfría y se suministra al depósito de almacenamiento.

El producto terminado contiene en total 26,8% de nitrógeno

Ejemplo n.º 8 - Prueba de granulación de la resina UF

El líquido del Ejemplo 7 (que tiene un pH = 7,5 - 8,0 y una viscosidad a 20 °C = 250 - 300 mPas) se transporta hasta un mezclador de 100 litros y se mantiene bajo una agitación constante y se calienta hasta 40 - 50 °C, provocando de este modo que su viscosidad se redujera hasta 60 - 70 mPas.

Mediante una bomba volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (sulfato de amonio al 30% que corresponde a 1,33% en peso basado en el material líquido) y el pH de la mezcla se reduce hasta 5,6 - 5,8.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos pasan a través de un tamiz de dos redes: estando constituido el producto terminado por la fracción de 2,5 a 4,5 mm.

El producto terminado, tal como se prepara, tiene las siguientes características:

Forma	Gránulos esféricos blancos;
Granulometría	2,5 - 3,0 mm;
Nitrógeno total	39,0% mínimo;
Nitrógeno soluble en agua caliente	30% mínimo;
Dureza de los gránulos	3,0 - 3,5 kg;
Friabilidad	0,5% máximo;
Humedad final	1% máximo;
Densidad aparente	~ 0,65 g/cm^3;
Índice de actividad	55 - 60%;
Nitrógeno ureico	5% máximo;
Compactación por calentamiento:	no se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 9 - Preparación de la resina UF en forma líquida (no de acuerdo con la invención)

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formurea al 80%	386,0 kg
Agua	17,1 kg
Urea	68,4 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,8).

La mezcla se calienta hasta 85 °C y se añaden 0,2 kg de ácido sulfámico al 50%, para disminuir el pH hasta 4,8 - 5,2.

La reacción se detiene mediante la adición de 0,3 kg de sosa al 30% cuando se alcanza una viscosidad de 1.000 mPas, suponiendo un valor estable del pH de 6,8 - 7,0.

La reacción se continúa mediante la adición de:

62,8 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,0).

La temperatura se lleva de nuevo hasta 90 °C, y a continuación se añaden 0,3 kg sulfato de amonio al 30%, volviendo el pH hasta 5,7 - 6,0.

La reacción se bloquea a una viscosidad de 1.600 mPas mediante la adición de 0,3 kg de sosa al 30%.

Después de detener la reacción, se alcanzan condiciones de neutralidad.

A continuación se añaden:

7,8 kg de agua

220,0 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,0) y la mezcla se mantiene a 60 °C durante 60 minutos, y luego se añaden adicionalmente:

48,0 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,9).

La mezcla se mantiene a 40 °C durante 30 minutos, luego se enfría y se añaden adicionalmente 187,9 kg de sulfato de magnesio hidratado.

El producto final o terminado contiene 22,8% de nitrógeno en total y 2% de magnesio en total.

Ejemplo n.º 10 - Prueba de granulación de resina UR (no de acuerdo con la invención)

El líquido del Ejemplo 9 (que tiene un pH = 7,0- 7,5 y una viscosidad a 20 °C = 800 - 1.000 mPas), junto con un material colorante o tinte azul soluble en agua (serán suficientes unas pocas ppm) se transporta hasta un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 60 - 70 °C, reduciendo de este modo la viscosidad de la mezcla hasta 110 - 130 mPas.

Mediante una bomba volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (ácido fosfórico al 55% en una proporción de 0,73% en peso basado en el líquido como tal) y el pH de la mezcla se reduce hasta 6,0 - 6,3.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo la fracción de 2,5 a 4,5 mm el producto final o terminado.

Las características del producto terminado o final son como se establecen a continuación:

Forma	Gránulos esféricos azules;
Granulometría	2,5 - 3,0 mm;
Nitrógeno total	32,0% mínimo;
Mesoelementos	28% de Manganeso
Nitrógeno soluble en agua caliente	22% mínimo;
Dureza de los gránulos	2,0 - 2,5 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	2,0% máximo;
Densidad aparente	~ 0,80 g/cm^3;
Índice de actividad	40 - 45%;
Nitrógeno ureico	2% máximo;
Compactación por calentamiento:	no se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 11 - Preparación de la resina UF en forma líquida

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formurea al 80%	438,6 kg
Agua	47,7 kg

Urea 55,4 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/3,2).

La mezcla se calienta hasta 80 °C y se añaden adicionalmente 0,2 kg de ácido fosfórico al 55% para disminuir el pH hasta 4,0 - 4,4.

La reacción se detiene a una viscosidad de 800 mPas mediante la adición de 0,3 kg de amoníaco al 24%: el pH se lleva hasta 6,0 - 6,2 y la reacción continúa cargando:

43,7 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,5).

La temperatura de la mezcla se lleva de nuevo hasta 90 °C; y la reacción se detiene cuando se alcanza una viscosidad, durante esta etapa, de un valor de 500 mPas.

La reacción se detiene totalmente mediante la adición de 0,2 kg de sosa al 30%, para proporcionar condiciones de neutralidad.

A continuación se añaden:

58,2 kg de agua

133,3 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,5) y la temperatura de la mezcla se lleva de nuevo hasta 100 °C.

A continuación, se añaden adicionalmente 0,1 kg de sulfato de amonio al 30% para llevar el pH hasta 6,0 - 6,3.

La reacción continúa durante otros 20 minutos antes de detenerla mediante la adición de 0,1 kg de sosa al 30%.

A continuación se añaden:

222,2 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,9).

La mezcla se mantiene a 60 °C durante 60 minutos, luego se enfría y se suministra a un depósito de almacenamiento.

El producto obtenido contiene 25,9% de nitrógeno.

Ejemplo n.º 12 - Prueba de granulación de la resina UF

El líquido del Ejemplo 11 (que tiene un pH = 7,0 - 7,5 y una viscosidad a 20 °C = 400 - 500 mPas), se suministra a un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 50 - 60 °C, reduciendo de este modo la viscosidad del mismo hasta 70 - 90 mPas.

Mediante una bomba de desplazamiento o volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (sulfato de amonio al 30% en una proporción de 1,66% en peso basado en el líquido como tal) y el pH de la mezcla se reduce hasta 5,6 - 5,8.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo el producto terminado o final la fracción de 2,0 a 4,0 mm.

El producto final o terminado tiene las siguientes características:

Forma	Gránulos esféricos blancos;
Granulometría	2,0 - 2,5 mm;
Nitrógeno total	38,0% mínimo;
Nitrógeno soluble en agua caliente	27,5% mínimo;
Dureza de los gránulos	2,0 - 2,5 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	1% máximo;
Densidad aparente	~ 0,75 g/cm^3;

Índice de actividad	47 - 53%;
Nitrógeno ureico	4% máximo;
Compactación por calentamiento:	No se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 13 - Preparación de la resina UF en forma líquida

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formurea al 70%	377,4 kg
Agua	16,4 kg
Urea	69,2 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/3,0).

La mezcla se calienta hasta 95 °C y se añaden seguidamente 0,6 kg sulfato de amonio al 30% para disminuir el pH hasta 5,0 - 5,5.

La reacción se detiene a una viscosidad de 500 mPas mediante la adición de 0,4 kg de amoníaco al 24%: el pH se lleva hasta 5,8 - 6,2.

La reacción continúa cargando:

48,5 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,2).

La temperatura de la mezcla se lleva de nuevo hasta 90 °C, y la reacción se detiene a una viscosidad de 1.200 mPas.

Se consigue una detención total de la reacción mediante la adición de 0,5 kg de sosa al 30%.

Después de detener la reacción, se alcanzan condiciones de neutralidad.

A continuación se cargan adicionalmente:

115,3 kg de agua

103,8 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,4), manteniéndose la mezcla a 50 °C durante 50 minutos, y luego se añaden adicionalmente:

247,6 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,75)

20,3 kg de sulfato de magnesio hidratado.

La mezcla se lleva de nuevo hasta una temperatura de 40 °C durante 40 minutos y luego se enfría y se suministra al depósito de almacenamiento.

El producto final o terminado contiene 24,8% de nitrógeno en total y 0,5% de magnesio.

Ejemplo n.º 14 - Prueba de granulación de la resina UF

El líquido del Ejemplo 13 (que tiene un pH = 7,0 y una viscosidad a 20 °C = 250 - 350 mPas), junto con un material colorante violeta soluble en agua (serán suficientes unas pocas ppm) se transporta hasta un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 40 - 50 °C, reduciendo de este modo la viscosidad de la mezcla hasta 60 - 70 mPas.

Mediante una bomba volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (sulfato de amonio al 30% en una proporción de 1,0% en peso basado en el material líquido como tal) y el pH de la mezcla se reduce hasta 6,2 - 6,4.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos pasan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo la fracción de 2,0 hasta 4,0 mm el producto final o terminado.

El producto final o terminado, tal como se prepara, tiene las siguientes características:

Forma	Gránulos esféricos violetas
Granulometría	2,0 - 2,5 mm;
Nitrógeno total	38,0% mínimo;
Microelementos	0,75% de manganeso
Nitrógeno soluble en agua caliente	32% mínimo;
Dureza de los gránulos	2,0 - 2,5 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	2,0% máximo;
Densidad aparente	~ 0,80 g/cm^3;
Índice de actividad	75 - 80%;
Nitrógeno ureico	5% máximo;
Compactación por calentamiento:	no se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 15 - Preparación de la resina UF en forma líquida (no de acuerdo con la invención)

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formaldehído al 43%	372,0 kg
Soda	0,2 kg
Urea	125,0 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,5).

La mezcla se calienta hasta 100 °C y se añaden seguidamente 0,4 kg de ácido fórmico al 20% para disminuir el pH de la mezcla hasta 4,8 - 5,2.

La mezcla de reacción se agita a 100 °C durante 50 minutos.

La reacción se detiene seguidamente mediante la adición de 0,5 kg de carbonato de sodio al 20%.

Después de detener la reacción, se alcanzan condiciones de neutralidad.

A continuación se cargan adicionalmente:

88,3 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,5) y la temperatura se mantiene a 75 °C durante 30 minutos.

A continuación se añaden adicionalmente:

43,6 kg de agua

320,0 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,6).

La temperatura de la mezcla se mantiene a 40 °C durante 60 minutos, y seguidamente la mezcla se enfría y se añaden adicionalmente:

50,0 kg de Hierro (II) - EDTA

El producto final contiene 24,8% de nitrógeno total y 0,8% de hierro.

Ejemplo n.º 16 - Prueba de granulación de resina UF (no de acuerdo con la invención)

El líquido del Ejemplo 15 (que tiene un pH = 6,5 4 7,0 y una viscosidad a 20 °C = 250 - 350 mPas), junto con un material de tinta o colorante marrón soluble en agua (serán suficientes unas pocas ppm) se transporta hasta un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 40 - 50 °C para disminuir su viscosidad hasta 60 - 80 mPas.

Mediante una bomba volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (ácido fórmico al 20% a una proporción de 1,5% en peso basado en el material líquido como tal) y el pH de la mezcla se reduce hasta 5,6 - 5,8.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo el producto terminado o final la fracción de 1,5 a 3,5 mm.

El producto terminado o final tiene las siguientes características:

Forma	Gránulos esféricos marrones
Granulometría	1,5 - 2,5 mm;
Nitrógeno total	38,0% mínimo;
Microelementos	1,2% de hierro;
Nitrógeno soluble en agua caliente	28% mínimo;
Dureza de los gránulos	2,5 - 3,5 kg;
Friabilidad	0,5% máximo;
Humedad final	2,0% máximo;
Densidad aparente	~ 0,85 g/cm^3;
Índice de actividad	52 - 58%;
Nitrógeno ureico	5% máximo;
Compactación por calentamiento:	No se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 17 - Preparación de la resina UF en forma líquida (no de acuerdo con la invención)

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formurea al 70%	283,0 kg
Agua	69,3 kg
Urea	88,2 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,2).

La mezcla se calienta hasta 90 °C y se añaden adicionalmente 0,2 kg de ácido fosfórico al 55% para disminuir el pH de la mezcla hasta 4,3 - 4,8.

La reacción se bloquea mediante la adición de 0,4 kg de amoníaco al 24% cuando la viscosidad de la mezcla alcanza un valor de 200 mPas a 20 °C.

Después de detener la reacción, se alcanzan condiciones de neutralidad.

A continuación se cargan adicionalmente:

94,4 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,3) y la temperatura de la mezcla se mantiene a 70 °C durante 30 minutos.

A continuación se añaden adicionalmente:

195,3 kg de agua

169,2 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,75).

La temperatura de la mezcla se mantiene a 40 °C durante 30 minutos, y seguidamente se enfría la mezcla y se añaden adicionalmente:

50,0 kg de fosfato de monopotasio y 50,0 kg de fosfato de dipotasio.

El producto final o terminado contiene 18,6% de nitrógeno en total, 5% de P_2O5 y 7,5% de K_2O.

Ejemplo n.º 18 - Prueba de granulación de resina UR (no de acuerdo con la invención)

El líquido del Ejemplo 17 (que tiene un pH neutro y una viscosidad a 20 °C = 1.000 - 1.200 mPas), junto con un material de tinta o colorante rojo soluble en agua (serán suficientes unas pocas ppm) se transporta hasta un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 60 - 70 °C, para disminuir su viscosidad hasta 120 - 150 mPas.

Mediante una bomba de desplazamiento o volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (ácido fosfórico al 55% en una proporción de 1,82% en peso basado en el material líquido como tal) y el pH de la mezcla se reduce hasta 6,5-6,7.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo el producto final la fracción de 3,0 a 5,0 mm

El producto final o terminado tiene las siguientes características:

Forma	Gránulos esféricos rojos;
Granulometría	3,0 - 3,5 mm;
Nitrógeno total	30,0% mínimo;
Macroelementos	8,0% de P_2O5 y 12,0% de K_2O;
Nitrógeno soluble en agua caliente	20% mínimo;
Dureza de los gránulos	1,5 - 2,5 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	2,0% máximo;
Densidad aparente	~0,65 g/cm^3;
Índice de actividad	40 - 45%;
Nitrógeno ureico	1% máximo;
Compactación por calentamiento:	No se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

Ejemplo n.º 19 - Preparación de la resina UF en forma líquida (no de acuerdo con la invención)

En un reactor de acero con un tamaño variable de 10.000 a 60.000 litros, que incluye un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y refrigeración, se cargan, bajo agitación y a presión atmosférica y temperatura ambiente, las siguientes materias primas:

Formaldehído al 43%	325,0 kg
Soda	0,15 kg
Urea	140,0 kg

(proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/2,0).

La mezcla se calienta hasta 98 °C y se añaden adicionalmente 0,2 kg de ácido fosfórico al 55% para disminuir el pH de la mezcla hasta 4,0 - 4,5.

La reacción se detiene mediante la adición de 0,4 kg de amoníaco al 24% cuando la viscosidad de la mezcla alcanza un valor de 120 mPas a 20 °C.

Después de detener la reacción, se alcanzan condiciones de neutralidad.

A continuación se cargan adicionalmente:

93,3 kg de urea (proporción molar CH_4N_2O/CH_2O = 1/1,2) y la mezcla se mantiene a 75 °C durante 30 minutos.

A continuación se añaden adicionalmente:

180,65 kg de agua

166,7 kg de urea (proporción molar final CH_4N_2O/CH_2O = 1/0,7).

La temperatura de la mezcla se mantiene a 40 °C durante 30 minutos, y seguidamente se enfría la mezcla y se añaden adicionalmente:

93,0 kg de sulfato de potasio.

El producto final o terminado contiene 18,6% de nitrógeno en total y 5% de K_2O.

Ejemplo n.º 20 - Prueba de granulación de resina UR (no de acuerdo con la invención)

El líquido del Ejemplo 19 (que tiene un pH = 7,0 - 7,5 y una viscosidad a 20 °C = 950 - 1.050 mPas), junto con un material de tinta o colorante verde soluble en agua (serán suficientes unas pocas ppm) se transporta hasta un mezclador de 100 litros, se mantiene bajo agitación constante y se calienta hasta 60 - 70 °C, reduciendo de este modo la viscosidad de la mezcla hasta 120 - 140 mPas.

Mediante una bomba de desplazamiento o volumétrica, la mezcla se suministra seguidamente al dispositivo de granulación; un mezclador estático dispuesto en la línea de bombeo proporciona la mezcla con el catalizador (ácido fosfórico al 55% en una proporción de 1,45% en peso basado en el material líquido como tal) y el pH de la mezcla se reduce hasta 6,0-6,2.

A la salida del dispositivo de granulación, los gránulos se transportan a través de un tamiz de dos redes: constituyendo el producto terminado o final la fracción de 3,0 a 5,0 mm.

El producto final o terminado, tal como se prepara, tiene las siguientes características:

Forma	Gránulos esféricos verdes
Granulometría	3,0 - 3,5 mm;
Nitrógeno total	30,0% mínimo;
Macroelementos	8,0% de K_2O
Nitrógeno soluble en agua caliente	22% mínimo;
Dureza de los gránulos	1,5 - 2,5 kg;
Friabilidad	1% máximo;
Humedad final	2,5% máximo;
Densidad aparente	~ 0,90 g/cm^3;
Índice de actividad	50 - 55%;
Nitrógeno ureico	1% máximo;
Compactación por calentamiento:	No se compacta después de 1 mes a 70 °C en un horno termostatizado;
Compactación por compresión	No se compacta después de 1 mes sometido a una carga de 200 g/cm^2.

A partir de la descripción anterior será evidente que la invención alcanza la totalidad de los objetos y objetivos

deseados.

En particular, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos, que liberan nitrógeno lentamente y que tienen una forma granulada, permitiendo preparar un producto muy homogéneo y que puede aplicarse en consecuencia por medios de aplicación convencionales para distribuir abonos en forma granulada.

La invención, tal como se describe, es susceptible a varias modificaciones y variaciones, las cuales estarán todas dentro del ámbito de la idea de la invención.

Además, todos los detalles de construcción del sistema descrito pueden ser reemplazados por otros elementos técnicamente equivalentes.

Por otro lado, algunos productos o componentes usados para la preparación del fertilizante de la invención pueden ser reemplazados por otros elementos técnicamente equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados y complejos, para liberar lentamente nitrógeno, en forma granulada, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas de

a) preparar una dispersión acuosa de urea/formaldehído, añadir a dicha dispersión una primera solución de catalizador acuoso, siendo la proporción molar de urea/formaldehído en las dispersiones acuosas de urea/formaldehído y la proporción en peso del primer catalizador acuoso añadido a dichas dispersiones de urea/formaldehído iguales a

Dispersiones	Proporción molar U/F	Proporción en peso de solución de primer catalizador acuoso	pH	Proporción molar final de U/F de las correspondientes mezclas líquidas
1	0,40	0,104 %	5-5,5	1,33
5	0,50	0,100 %	4,5-4,8	1,54
7	0,40	0,068 %	5-5,4	1,25
11	0,31	0,037 %	4-4,4	1,11
13	0,33	0,130 %	5-5,5	1,33

para iniciar la condensación, controlar el pH de dicha dispersión para mantener dicho pH dentro de los intervalos indicados anteriormente de 4,0 a 7,0, detener la condensación incrementando el pH, añadir urea adicional para obtener una mezcla que tenga la proporción molar final de urea/formaldehído indicada anteriormente y

b) suministrar las mezclas a un dispositivo de granulación, mientras que se añade y se mezcla un segundo catalizador acuoso en la cantidad indicada a continuación y disminuir el pH de la mezcla hasta los valores indicados a continuación,

Mezclas (de dispersiones)	Proporción en peso de solución de segundo catalizador acuoso	pH
2 (obtenido de la dispersión 1)	1,66 %	5,6-5,8
6 (obtenido de la dispersión 5)	1,5 %	5,8-6,0
8 (obtenido de la dispersión 7)	1,33 %	5,6-5,8
12 (obtenido de la dispersión 11)	1,66 %	5,6-5,8
14 (obtenido de la dispersión 13)	1,0 %	6,2-6,4

y llevar a cabo una reacción de condensación/secado, incluyendo dicho dispositivo de granulación medios de reciclado para reciclar el producto como un iniciador de crecimiento;

c) proporcionar un producto granulado que comprende gránulos de fertilizante de urea/formaldehído con forma esférica que tienen un diámetro de 2,0 a 3,0 mm, que tiene una homogeneidad granulométrica alta y que tiene una densidad en el intervalo de 0,5 a 1 g/cm^3, y un contenido en nitrógeno total de un 36 a un 42 %.

2. Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de catalizador se selecciona como se indica en la siguiente tabla:

Dispersiones	Primer catalizador acuoso	Mezclas (de dispersiones)	Segundo catalizador acuoso
1	Ácido fórmico al 20 %	2 (obtenido de la dispersión 1)	Sulfato de amonio al 30 %
5	Ácido fórmico al 20 %	6 (obtenido de la dispersión 5)	Ácido fórmico al 20 %
7	Ácido fórmico al 20 %	8 (obtenido de la dispersión 7)	Sulfato de amonio al 30 %
11	Ácido fosfórico al 55 %	12 (obtenido de la dispersión 11)	Sulfato de amonio al 30 %
13	Sulfato de amonio al 30 %	14 (obtenido de la dispersión 13)	Sulfato de amonio al 30 %

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho procedimiento comprende la etapa adicional de añadir a dicha dispersión de urea/formaldehído acuosa, macro y/o meso y/o microelementos como se indica en la siguiente tabla:

Mezclas (de dispersiones)	Elemento
6 (obtenido de la dispersión 5)	Cinc
14 (obtenido de la dispersión 13)	Manganeso

4. Un fertilizante nitrogenado granulado, en particular para uso agrícola, preparado por un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho fertilizante comprende gránulos de fertilizante formulados con nitrógeno que se libera lentamente que tienen un índice de actividad como se indica en la siguiente tabla

Gránulos	AI	Diámetro
Ejemplo 2 (obtenido de la dispersión 1)	20-25	2-2,5
Ejemplo 6 (obtenido de la dispersión 5)	40-45	2,0-2,5
Ejemplo 8 (obtenido de la dispersión 7)	55-60	2,5-3,0
Ejemplo 12 (obtenido de la dispersión 11)	47-53	2-2,5
Ejemplo 14 (obtenido de la dispersión 13)	75-80	2-2,5

y en el que dichos gránulos son gránulos esféricos que tienen un diámetro como se indica anteriormente.

5. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichos gránulos de fertilizante comprenden además los siguientes elementos y/o microelementos secundarios:

Gránulos	Elemento
Ejemplo 6 (obtenido de la dispersión 5)	Cinc
Ejemplo 14 (obtenido de la dispersión 13)	Manganeso

6. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichos gránulos tienen una dureza como se indica en la siguiente tabla

Gránulos	Dureza
Ejemplo 2 (obtenido de la dispersión 1)	1,5-2
Ejemplo 6 (obtenido de la dispersión 5)	1,0-1,5
Ejemplo 8 (obtenido de la dispersión 7)	3,0-3,5
Ejemplo 12 (obtenido de la dispersión 11)	2-2,5
Ejemplo 14 (obtenido de la dispersión 13)	2-2,5

7. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichos gránulos tienen una friabilidad como se indica en la siguiente tabla

Gránulos	Friabilidad
Ejemplo 2 (obtenido de la dispersión 1)	< 1
Ejemplo 6 (obtenido de la dispersión 5)	< 1
Ejemplo 8 (obtenido de la dispersión 7)	< 0,5
Ejemplo 12 (obtenido de la dispersión 11)	< 1
Ejemplo 14 (obtenido de la dispersión 13)	< 1

8. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichos gránulos no tienden a presentar compactación, incluso si dichos gránulos se mantienen en condiciones secas a una temperatura de 70 ºC durante un periodo de un mes.

9. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichos gránulos no tienden a presentar compactación incluso si dichos gránulos están sometidos, durante diez días, a una presión de 200 g/cm^2 a una temperatura de 38 ºC.

10. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, que tiene una densidad como se indica en la siguiente tabla

Gránulos	Densidad
Ejemplo 2 (obtenido de la dispersión 1)	0,75
Ejemplo 6 (obtenido de la dispersión 5)	0,8
Ejemplo 8 (obtenido de la dispersión 7)	0,65
Ejemplo 12 (obtenido de la dispersión 11)	0,75
Ejemplo 14 (obtenido de la dispersión 13)	0,8

11. Un fertilizante de acuerdo con la reivindicación 4, que tiene un contenido de nitrógeno total (% en peso) como se indica en la siguiente tabla

Gránulos	Contenido en nitrógeno total
Ejemplo 2 (obtenido de la dispersión 1)	38
Ejemplo 6 (obtenido de la dispersión 5)	39
Ejemplo 8 (obtenido de la dispersión 7)	39
Ejemplo 12 (obtenido de la dispersión 11)	38
Ejemplo 14 (obtenido de la dispersión 13)	38

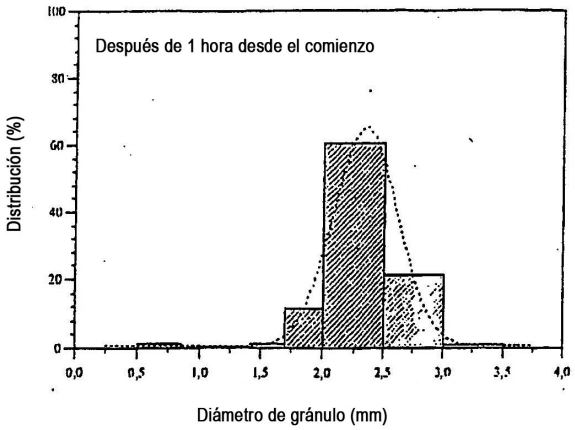

FIGURA 1

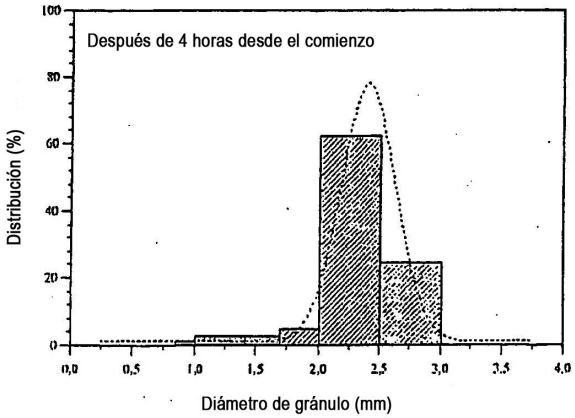

FIGURA 2

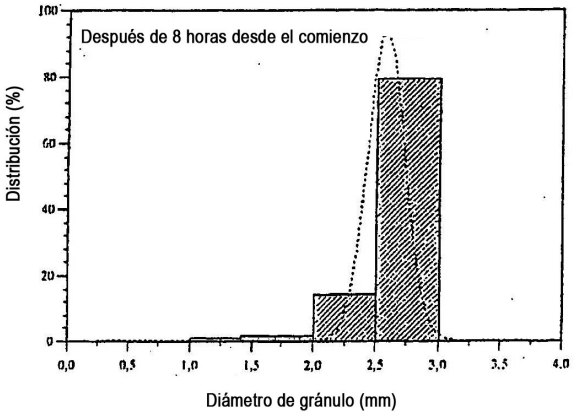

FIGURA 3