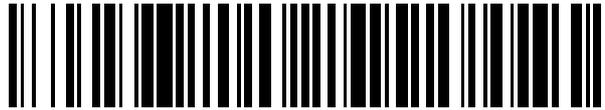


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 000**

51 Int. Cl.:

C05D 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: **24.08.2012 E 12750393 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2748122**

54 Título: **Proceso para producir un fertilizante recubierto que comprende boro**

30 Prioridad:

26.08.2011 EP 11006981

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

12.01.2016

73 Titular/es:

**EKOMPANY AGRO B.V. (100.0%)
Beijerstraat 28
6118 CS Nieuwstadt, NL**

72 Inventor/es:

**KAATHOVEN VAN, HENDRIKUS GIJSBERTUS
ADRIANUS y
XUAN BUI, HOA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 556 000 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

Proceso para producir un fertilizante recubierto que comprende boro

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un fertilizante recubierto. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para producir un fertilizante recubierto con poliuretano que comprende boro.

10 Se sabe que los fertilizantes recubiertos (o encapsulados) son fuentes muy eficaces para proporcionar la liberación controlada de nutrientes para el suministro de las plantas. Los nutrientes se liberan a velocidades controladas a través del recubrimiento del fertilizante dando como resultado un suministro sostenido de las plantas. Como resultado, una aplicación de estos denominados fertilizantes de liberación controlada puede proporcionar los nutrientes necesarios para una planta que tomaría múltiples aplicaciones de fertilizantes solubles.

15 Estos fertilizantes recubiertos pueden clasificarse en dos grupos principales de acuerdo con el mecanismo de liberación del fertilizante. Un tipo de fertilizante recubierto de amplio uso es el fertilizante recubierto de azufre, tal como se desvela en la Patente de Estados Unidos n.º 4.042.366; n.º 4.636.242 y n.º 5.405.426. La liberación de los nutrientes a partir de los fertilizantes recubiertos con azufre se da por difusión a través de las imperfecciones en el recubrimiento del azufre y a través de la rotura del recubrimiento. La ventaja principal de los fertilizantes recubiertos de azufre es su coste relativamente bajo.

20 Un segundo tipo de fertilizante de liberación controlada utiliza recubrimientos de polímeros aplicados por disolventes. Los materiales poliméricos aplicados son resinas termoajustables o bien termoplásticas. Los ejemplos de los fertilizantes recubiertos con resinas termoajustables aplicadas con disolvente que están actualmente en uso se desvelan en las Patentes de Estados Unidos n.º 3.223.518; n.º 4.657.518 y n.º 4.880.455; mientras que los ejemplos de fertilizantes que tienen recubrimientos termoplásticos se desvelan en la Patente de Estados Unidos n.º 4.019.890. Otro tipo de fertilizante encapsulado que muestra buenas propiedades de liberación controlada son los fertilizantes granulares recubiertos de látex tales como aquellos desvelados en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.549.897 y n.º 5.186.732. Tanto los fertilizantes recubiertos con polímero aplicado por disolvente como por látex ofrecen beneficios importantes sobre los productos recubiertos con azufre con respecto a la consistencia de las tasas de liberación. La mayoría de la liberación de nutrientes es por difusión a través de poros en el recubrimiento de polímero, en lugar de por la liberación a través de imperfecciones del recubrimiento.

35 Se han investigado las mejoras al proceso para producir fertilizante recubierto. Por ejemplo, el documento WO9963817 aborda el problema de la cobertura incompleta o no uniforme de los gránulos centrales irregulares baratos de baja calidad. En lugar de aplicar una capa más gruesa del recubrimiento de encapsulamiento, esta publicación aborda este problema (a) prerecubriendo el núcleo del nutriente con aceite, el aceite seleccionado del grupo que consiste en aceite de semilla de lino, aceite de semilla de soja, aceite de tung, aceites de secado modificados con dicitlopentadieno, aceites lubricantes y mezclas de los mismos; (b) aplicando una capa de encapsulamiento de material polimérico sobre el centro del nutriente prerecubierto, aplicándose la capa polimérica antes de que el prerecubrimiento se cure; y (c) curando el prerecubrimiento después de la aplicación de la capa de encapsulamiento. En los ejemplos, se usan unos fertilizantes complejos de NPK disponibles en el mercado como los gránulos centrales.

45 El documento WO 2009/022431 A1 desvela gránulos recubiertos obtenidos recubriendo un fertilizante en el que los gránulos se recubren con una resina de uretano producida haciendo reaccionar un diisocianato y un polioliol en presencia de un catalizador. Los posibles catalizadores son trietilamina, N,N,N'-tetrametilendiamina, trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetildidodecilamina, N-dodecilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N,N-dimetilbencilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y similares. El documento US 2010/011825 A1 desvela un fertilizante de liberación controlada obtenido recubriendo un fertilizante, que comprende opcionalmente boro, con una mezcla de diisocianato, polioliol y trietanoldiamina.

50 El documento US 6 045 810 A desvela un fertilizante recubierto, que opcionalmente contiene boro, recubierto con una mezcla de polioliol, diisocianato y trietanoldiamina.

55 Los fertilizantes pueden contener diferentes tipos de nutrientes. El fertilizante más convencional es de un tipo NPK. Otros nutrientes secundarios conocidos incluyen calcio, magnesio y azufre o micronutrientes tales como hierro, cobre, cinc, manganeso, boro y molibdeno.

60 El boro es importante para el desarrollo radicular, el transporte del agua y los minerales en las plantas y el desarrollo de las membranas celulares en las plantas. Un exceso de boro da también un problema con manchas en las hojas que provocará la muerte de las hojas más viejas. Un buen nivel de boro en el suelo es por lo tanto esencial. Esto puede proporcionarse por los fertilizantes de liberación controlada que contienen boro.

65 Las diferentes combinaciones de un fertilizante y de un recubrimiento tienen diferentes tipos de dificultades en el recubrimiento. Se descubrió que los gránulos fertilizantes que contienen boro eran difíciles de recubrir con un recubrimiento de poliuretano por un proceso convencional de aplicación de cantidades calculadas de polioliol e

isocianato. Los gránulos se mantienen húmedos y pegajosos desde los reactivos y el recubrimiento se adhiere muy poco a los gránulos.

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso nuevo para producir un fertilizante recubierto que comprende boro. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un fertilizante recubierto nuevo que comprende boro.

10 En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para producir gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano que comprenden gránulos centrales que comprenden al menos un 0,2 % de boro, comprendiendo el proceso la etapa de aplicar un poliol y un isocianato a los gránulos centrales, en el que se aplica un componente ácido a los gránulos centrales no más tarde del poliol.

15 Sorprendentemente, la aplicación del recubrimiento de poliuretano se hizo posible aplicando en primer lugar un componente ácido a los gránulos centrales antes de que se aplique el poliol o junto con el poliol. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los presentes inventores predijeron que la dificultad en el recubrimiento de los fertilizantes que contienen boro se produce por el boro en los gránulos que reacciona de forma similar a un isocianato con un grupo hidroxilo en el poliol. Se cree que esto reduce fuertemente la reactividad del poliol y del isocianato y la velocidad de polimerización. Esto da como resultado que el recubrimiento de poliuretano formado se adhiera poco a los gránulos centrales y dé como resultado productos pegajosos.

20 De acuerdo con el proceso de la presente invención, se cree el componente ácido aplicado a los gránulos previene la reacción del poliol con el boro, de tal manera que se dejan suficientes grupos hidroxilo para reaccionar con el isocianato. Esto previene la reducción en la velocidad de reacción y de polimerización. La capa de poliuretano de esta manera se adhiere bien a la superficie del gránulo que contiene boro.

25 El componente ácido, el poliol y el isocianato pueden aplicarse a los gránulos centrales en cualquier orden mientras que el componente ácido no se aplique más tarde del poliol de tal manera que el componente ácido forme un preredimiento para reducir el contacto entre el poliol y los gránulos que contienen boro.

30 Por ejemplo, el poliol puede aplicarse durante la etapa de aplicar el componente ácido. En este caso, se prefiere particularmente aplicar el componente ácido como una mezcla con el poliol. Esto permite una aplicación más fácil y más homogénea del componente ácido, ya que el volumen de la mezcla del componente ácido y del poliol es más grande que el volumen del componente ácido solo.

35 De forma alternativa, el componente ácido puede aplicarse en una etapa separada de la etapa de aplicación del poliol o la etapa de aplicación del isocianato. En este caso, después de que se aplique el componente ácido a los gránulos centrales, el poliol y el isocianato pueden aplicarse después de premezclar o separadamente en cualquier orden.

40 El tiempo de aplicación del isocianato no es crítico, es decir, el isocianato puede aplicarse a los gránulos centrales antes de, durante o después del componente ácido.

45 Preferentemente, los gránulos centrales comprenden un 0,2-0,5 % en peso, más preferentemente un 0,3-2,5 % en peso de boro. Los gránulos centrales comprenden además de boro, superfosfato que contiene NPK y por ejemplo al menos un compuesto fertilizante seleccionado del grupo que consiste en urea, nitrato potásico, sulfato potásico, fosfato amónico, nitrato amónico y urea. Los gránulos centrales pueden contener además otros micronutrientes o elementos traza.

50 El grupo ácido comprende un catalizador de amina. Los ejemplos de catalizadores útiles en la presente invención son dilaurato de dibutilo de estaño, diaminas terciarias tales como trietilendiamina, N,N-dimetiletanolamina y 4-fenilpropilpiridina. Esto es ventajoso porque ayuda previniendo la influencia del boro en la polimerización así como potenciando la reacción convencional entre el poliol y el isocianato y actúa finalmente como co-reactivo. Las diaminas terciarias se prefieren particularmente.

55 El componente ácido es preferentemente un catalizador de amina líquido. Ya que los catalizadores co-reaccionan con la mezcla del poliol y el isocianato, se prefiere un catalizador líquido sobre un catalizador gaseoso para reducir los problemas de seguridad y medioambientales.

60 El componente ácido se añade en una relación de un 0,1-4,0 % en peso del poliol, más preferentemente un 0,5-2,0 % en peso.

65 Preferentemente, el poliuretano recubierto es un 3-20 % en peso, preferentemente un 4-15 % en peso de los gránulos centrales. En el proceso continuo, la relación en peso del poliuretano con respecto a los gránulos centrales puede calcularse a partir de las velocidades de suministro de los gránulos centrales y el poliol y el isocianato.

Preferentemente, la etapa de aplicar el polioliol y el isocianato se repite para obtener múltiples capas del recubrimiento de poliuretano. Al menos la aplicación de la primera capa debe realizarse de tal manera que el componente ácido se aplica a los gránulos centrales no más tarde que cuando se aplica el polioliol a los gránulos centrales. Para la formación de las capas posteriores, el uso del componente ácido es opcional. El polioliol y el isocianato pueden aplicarse en cualquier orden para las capas sucesivas.

Preferentemente, la primera etapa de aplicar el polioliol y el isocianato se realiza para dar como resultado un recubrimiento del 0,5-4 % en peso, preferentemente del 1-3 % en peso de los gránulos centrales.

El proceso de la presente invención puede realizarse mediante un proceso en lotes o un proceso continuo. En el proceso lote a lote, los gránulos centrales se suministran a un reactor y el componente ácido, el polioliol y el isocianato se aplican sobre los mismos como se ha descrito anteriormente.

En un proceso lote a lote preferido, el proceso comprende las etapas de:

-suministrar los gránulos centrales en un reactor rotatorio y
 -aplicar el polioliol y el isocianato a los gránulos centrales en el reactor rotatorio en n etapas de aplicación, siendo n un número entero de al menos 2, en el que cada una de las etapas de aplicación se sigue de un periodo de curado en el que el polioliol y el isocianato reaccionan para formar una capa de poliuretano no pegajosa, en el que la relación de los grupos hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato en cada una de las etapas de aplicación está en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3, en el que al menos en la primera etapa de aplicación el componente ácido se aplica no más tarde que el polioliol. Después del periodo n-ésimo, la rotación del reactor se para y los gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano se recogen del reactor. Preferentemente, n es un número entero de entre 2 y 15, más preferentemente entre 2 y 7. Los periodos de cura permiten preferentemente un intervalo de al menos 2 minutos, preferentemente 2-15 minutos, más preferentemente 3-5 minutos, antes de la siguiente etapa de aplicación.

Preferentemente, el proceso de la presente invención se realiza por un proceso continuo. El proceso continuo de acuerdo con la presente invención es mucho más eficiente que un proceso en lotes. El proceso continuo de acuerdo con la presente invención se describe en lo sucesivo en el presente documento con detalle.

En el proceso continuo de acuerdo con la presente invención, el proceso se realiza en un tambor rotatorio, en el que el tambor comprende una entrada y una salida y n zonas de aplicación dispuestas a lo largo de la dirección longitudinal del tambor entre la entrada y la salida, siendo n un número entero de al menos 2 y en el que cada una de las zonas de aplicación se sigue por una zona de curado, comprendiendo el proceso las etapas de:

- A) suministrar continuamente los gránulos centrales a la entrada del tambor rotatorio, proporcionando así un flujo de los gránulos centrales en la dirección desde la entrada hacia la salida.
- B1) aplicar un polioliol y un isocianato a los gránulos centrales en cada una de las n zonas de aplicación, la relación de los grupos hidroxilo en el polioliol a los grupos NCO en el isocianato al final de cada una de las zonas de aplicación estando en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3, en el que al menos en la primera zona de aplicación el componente ácido se aplica no más tarde que el polioliol,
- B2) hacer reaccionar el polioliol y el isocianato para formar una capa de poliuretano no pegajosa en cada una de las n zonas de curado y
- C) recoger continuamente los gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano desde la salida.

Suministrando continuamente los gránulos centrales al tambor rotatorio, los gránulos centrales se mueven desde la entrada hacia la salida. En el proceso de moverse a través del tambor, los gránulos centrales van a través de las múltiples zonas de aplicación, en cada una de las cuales se aplican los reactivos para formar poliuretano, es decir, polioliol e isocianato. Al menos en la primera zona de aplicación, se aplica un componente ácido no más tarde que el polioliol. Los gránulos centrales se recubren con los reactivos y se forma una capa de poliuretano a partir de los reactivos en cada una de las zonas de curado. Los gránulos centrales recubiertos con poliuretano se recogen de la salida. Se encontró sorprendentemente que esto puede realizarse en un único tambor rotatorio que rota a una velocidad constante, lo que hace al proceso sencillo y eficaz.

La aplicación de los reactivos se realiza en múltiples etapas. Una zona de aplicación empieza en una posición en la que uno de los reactivos (polioliol e isocianato) se aplica y termina en una posición en la que se aplica el otro reactivo para dar una relación de grupos hidroxilo en el polioliol a los grupos NCO en el isocianato de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3. En cada una de las zonas de aplicación, los reactivos pueden aplicarse en cualquier orden, mientras que la relación de los grupos hidroxilo en el polioliol a los grupos NCO en el isocianato al final de cada zona de aplicación esté en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3. Por ejemplo, el polioliol y el isocianato en esta relación pueden aplicarse en la misma posición longitudinal. De forma alternativa, una zona de aplicación puede disponerse de tal manera que uno de los reactivos se aplique primero y el otro reactivo se aplique en una posición longitudinal cercana a la salida. También es posible disponer una zona de aplicación de tal manera que uno de los reactivos se aplique múltiples veces antes de que se aplique el otro reactivo.

El término “no pegajosa” se entiende en el presente documento que significa que la superficie ya no se siente pegajosa. De forma más estructurada, puede determinarse presionando brevemente una película de polietileno contra la superficie y comprobando cualquier material adherido cuando se retira la película. También puede determinarse por ASTM C679 - 03(2009)e1.

5 En la primera zona de aplicación, los reactivos (poliol e isocianato) y el componente ácido se aplican a los gránulos centrales. Los gránulos centrales recubiertos con los reactivos se empujan hacia la zona de curado que sigue a la primera zona de aplicación por los nuevos gránulos que entran. En la primera zona de curado, se forma una primera capa de poliuretano conforme la cantidad de reactivos presente en los gránulos centrales disminuye. Al final de la primera zona de curado, se proporciona a los gránulos centrales un recubrimiento de poliuretano no pegajosa. Los gránulos centrales a los que se les ha proporcionado la primera capa de poliuretano se empujan hacia una posición en la que se aplica uno o ambos de los reactivos, que marca el inicio de la segunda zona de aplicación. Los reactivos se aplican de nuevo sobre los mismos de la manera descrita anteriormente. Los gránulos se moverán hacia la segunda zona de curado en la que se forma una segunda capa de poliuretano a partir de los reactivos aplicados en la segunda zona de aplicación.

En la última (n-ésima) zona de curado, también se da la estabilización del recubrimiento de poliuretano. Por lo tanto, la última zona de curado puede ser más larga que la zona o zonas de curado previas.

20 En el proceso en lotes que usa un tambor rotatorio, la rotación del tambor se realiza de tal manera que los gránulos centrales se mezclan homogéneamente en la longitud del tambor, es decir, la dirección del eje de la rotación. Los gránulos centrales se mueven en ambas direcciones del eje de rotación. En comparación, el proceso continuo de algunas realizaciones de la presente invención se realiza de tal manera que los gránulos centrales se mueven sustancialmente sólo en una dirección en el eje de la rotación. Se cree que la rotación en combinación con el suministro de los gránulos centrales proporciona un flujo de pistón en la dirección del tambor. Por lo tanto, el grosor del recubrimiento de los gránulos centrales varía a lo largo del eje. La distribución del grosor del recubrimiento en cada una de las posiciones longitudinales del tambor se representa por una curva Gaussiana.

30 El número de las zonas de aplicación en la zona de recubrimiento puede variar, por ejemplo entre 2-15, más preferentemente 2-7. La zona de curado después de cada zona de aplicación se dispone preferentemente para permitir un intervalo de al menos 2 minutos, preferentemente 2-15 minutos, más preferentemente 3-5 minutos, antes de la aplicación en la zona de aplicación sucesiva. Esto asegura que los reactivos se curan para formar una capa de recubrimiento no pegajosa antes de la siguiente aplicación de los reactivos. Los intervalos en cada zona de curado pueden ser los mismos o pueden variar.

35 Lograr un tiempo de curado deseado depende fuertemente de la longitud entre dos zonas de aplicación sucesivas, así como de parámetros tales como la tasa de suministro de los gránulos centrales y los reactivos, la temperatura del tambor y el diámetro del tambor. La combinación óptima de los parámetros relevantes puede determinarse a través de experimentos rutinarios para lograr un tiempo de curado deseado.

40 Preferentemente, los gránulos centrales se suministran a la entrada del tambor de tal manera que el tiempo de residencia en el tambor es de 20-90 minutos. El tiempo de residencia depende de los parámetros del proceso y del grosor de recubrimiento requerido. La frase “tiempo de residencia” se entiende en el presente documento que significa el período de tiempo desde el punto de tiempo en el que los gránulos centrales se suministran a la entrada del tambor hasta el punto de tiempo en el que los gránulos centrales se recogen a la salida del tambor. Esto asegura un tiempo de estabilización suficiente del recubrimiento. La tasa de suministro de los gránulos centrales y el tamaño, es decir el diámetro y la longitud, del tambor pueden ajustarse para lograr el tiempo de residencia deseado.

50 Preferentemente, el poliol y el isocianato se aplican en la primera zona de aplicación en una relación de 0,5-4 % en peso, preferentemente 1-3 % en peso, de los gránulos centrales. Esto da como resultado que la primera capa del recubrimiento de poliuretano se adhiera adecuadamente a los gránulos centrales que permite las capas adicionales de recubrimiento. Se descubrió que cuando la primera capa no se adhiere adecuadamente, se vuelve muy difícil obtener buen producto final independientemente de las capas sucesivas.

55 Preferentemente, el poliuretano recubierto es un 3-20 % en peso, preferentemente un 4-15 % en peso, de los gránulos centrales como se calcula a partir de las tasas de suministro de los gránulos centrales y el poliol y el isocianato.

60 Preferentemente, el poliol y el isocianato se aplican sustancial y simultáneamente en cada una de las zonas de aplicación. La frase “sustancial y simultáneamente” significa en el presente documento que la posición de suministro del poliol y la posición de suministro del isocianato son sustancialmente la misma. El período durante el que solamente uno del poliol y el isocianato está presente en el gránulo es corto. El poliol y el isocianato también pueden contactar entre sí antes de contactar con los gránulos.

65 Preferentemente, el tambor se mantiene a una temperatura de 40-110 °C, preferentemente de 50-90 °C durante el proceso.

Preferentemente, el tambor rotatorio se rota a una velocidad de 5-100 cm/s durante el proceso, más preferentemente 10-50 cm/s.

5 Típicamente, el tambor rotatorio en un sistema comercial tiene un diámetro de 1-3 m, dependiendo de los parámetros del proceso y de la capacidad deseada.

10 Preferentemente, el tambor está provisto de tabiques deflectores para asegurar las características de mezcla correctas de los gránulos en cada una de las zonas. Los tabiques deflectores deben disponerse de tal manera que el movimiento general de los gránulos en la dirección desde la primera zona de aplicación hacia la última zona de aplicación no se inhiba. Preferentemente, los tabiques deflectores se extienden sustancialmente en el eje de la dirección de rotación del tambor y se disponen con un espacio de 30-100 cm entremedias, dependiendo del diámetro del tambor y del tamaño de los tabiques deflectores. Los tabiques deflectores preferentemente aseguran una obstrucción para la libre fluidez de los materiales que se iguala a una altura de un 1-10 % del diámetro del tambor.

15 Los tabiques deflectores pueden extenderse a lo largo de sustancialmente la longitud entera del tambor. También es posible que un primer grupo de los tabiques deflectores se extienda a lo largo de las zonas de aplicación y un segundo grupo de los tabiques deflectores se extienda a lo largo de la última zona de curado. En este caso, los tabiques deflectores que se extienden a lo largo de la última zona de curado tienen preferentemente una altura igual a o menor que los tabiques deflectores que se extienden a lo largo de las zonas de aplicación.

20 El polioliol y el isocianato usados en la presente invención pueden ser cualquiera de los unos mencionados en el documento US7682656, como se incorpora en el presente documento como sigue:

25 El polioliol usado en el proceso de la presente invención puede ser cualquier polioliol hidroxiterminado, tal como un poliéter, un poliéster, un policarbonato, un polidieno, una policaprolactona o una mezcla de los mismos. Los preferidos son los polioles tales como polihidrocarburos hidroxiterminados, poliformales hidroxiterminados, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres hidroxiterminados, poliésteres hidroximetilterminados, perfluorometilenos hidroximetilterminados, polialquileneterglicoles, polialquilenarileneterglicoles y polialquilenetertrioles. Los polioles preferidos incluyen polietilenglicoles, poliésteres de ácido adípicoetilenglicol, poli(butilenglicol), poli(propilenglicol) y polibutadieno hidroxiterminado (véase, por ejemplo, Patente británica n.º 1.482.213). Los más preferidos son los polioles de poliéter y se prefieren más los polioles de poliéter que tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 20.000, más preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 8.000.

35 Los polioles preferidos también se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 5.538.531. En la Patente de Estados Unidos n.º 5.538.531, se describen polioles que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo y preferentemente que tienen al menos un resto alifático C10-C22.

40 El polioliol puede derivar también de fuentes naturales, tales como soja, maíz, canola, pero más preferentemente, aceite de ricino, cardol y similares. Los polioles derivados de fuentes naturales pueden usarse como son o pueden usarse para derivar un polioliol sintético, tal como un polioliol sintético a base de aceite de soja, que está disponible en el mercado de Urethane Soy Systems Corp. (Princeton, Ill.).

45 Otra clase útil de polioles son los polioles de óleo, tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 6.358.296.

50 También puede usarse una mezcla de polioles, por ejemplo, aceite de ricino con etilenglicol, aceite de ricino con polioliol de óleo, aceite de ricino con polietilenglicol, aceite de ricino con propilenglicol o una mezcla de propilen (o polietilenglicol) de diferentes grupos terminales y peso molecular.

Cualquier isocianato adecuado puede usarse en el proceso de la presente invención. Generalmente, el compuesto de isocianato adecuado para usar puede representarse por la fórmula general:



en la que i es un número entero de dos o más y Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i. Q puede ser un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo alquilen o arileno). Además Q puede representarse por la fórmula:



65 en la que Q¹ es un grupo alquilen o arileno y Z se elige del grupo que consiste en -O-, -O-Q¹-, CO-, -S-, -S-Q¹-S- y -SO₂-. Los ejemplos de compuestos de isocianato que caen dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato de hexametileno, 1,8-diisocianato-p-naftaleno, diisocianato de xililo, (OCNCH₂CH₂CH₂OCH₂O)₂, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, diisocianatos de fenileno, diisocianatos de tolileno, diisocianatos de clorofenileno,

difenilmetan-4,4'-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato e isopropilbencen-alfa-4-diisocianato.

5 Q puede representar también un radical poliuretano que tiene una valencia de i. En este caso $Q(NCO)_i$ es un compuesto que se denomina comúnmente en la técnica un prepolímero. Generalmente, un prepolímero puede prepararse haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un compuesto isocianato (como se describe anteriormente) con un compuesto que contiene hidrógeno activo, preferentemente los polioles descritos anteriormente. En esta realización, el poliisocianato puede, por ejemplo, usarse en proporciones de aproximadamente un 30 por ciento a aproximadamente un 200 por ciento de exceso estequiométrico con respecto a la proporción de hidroxilo en el polirol.

El compuesto isocianato adecuado para usar en el proceso de la presente invención puede seleccionarse de dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos y de diisocianatos poliméricos que tienen la fórmula general:



en la que tanto i como j son enteros que tienen un valor de 2 o más y Q'' es un radical orgánico polifuncional. Tales isocianatos pueden usarse junto con compuestos que tienen la fórmula general:



en la que i es un número entero que tiene un valor de 1 o más y L es un átomo o un radical monofuncional o polifuncional. Los ejemplos de compuestos isocianato que caen dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato etilfosfónico, diisocianato fenilfosfónico, compuestos que contienen un grupo $-Si-NCO$, compuestos isocianato derivados de sulfonamidas (QSO_2NCO), ácido cianico y ácido tiocianico.

Véase también, por ejemplo, la Patente británica n.º 1.453.258 para otros ejemplos de compuestos isocianato útiles.

30 Los ejemplos no limitantes de los isocianatos adecuados incluyen: diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de furfuralideno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilpropano, diisocianato de 4,4'-difenil-3,3'-dimetilmetano, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1-metil-2,4-diisocianato-5-clorobenceno, 2,4-diisocianato-s-triazina, 1-metil-2,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 1,4-naftaleno, diisocianato de dianisidina, diisocianato de bitolueno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno, bis-(4-isocianatofenil)metano, bis-(3-metil-4-isocianatofenil)metano, poliisocianatos de polimetileno-polifenilo y mezclas de los mismos.

Los isocianatos particularmente preferidos son aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 5.538.531 y la Patente de Estados Unidos n.º 6.358.296.

40 Puede preferirse una mezcla de isocianato para algunos recubrimientos.

Un aspecto adicional de la presente invención proporciona gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano que pueden obtenerse mediante el proceso de acuerdo con la presente invención.

45 Un aspecto adicional de la presente invención proporciona el uso de un componente ácido, preferentemente un catalizador de amina, como un prerecubrimiento entre un gránulo central que comprende un compuesto fertilizante que comprende al menos un 0,2 % en peso de boro y un recubrimiento de poliuretano.

50 La presente invención se describe a continuación en el presente documento con más detalle en referencia a los dibujos en los que:

La Figura 1 ilustra esquemáticamente una realización del tambor rotatorio usado en la presente invención;

55 La Figura 2 muestra una gráfica del perfil de liberación de la urea recubierta de poliuretano producida de acuerdo con el proceso continuo de la presente invención y

La Figura 3 muestra un gráfico del perfil de liberación de la urea recubierta de poliuretano producida de acuerdo con el proceso en lotes de la presente invención.

60 La Figura 1 ilustra esquemáticamente una realización de un tambor rotatorio 100 usado en la presente invención. El tambor rotatorio comprende una entrada 10 para suministrar los gránulos centrales y una salida 20 para recoger los gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano. El tambor rota alrededor de un eje 110 de rotación. El tambor comprende dos grupos de tabiques deflectores 41 y 51 proporcionados en diferentes posiciones longitudinales. Obsérvese que solamente un tabique deflector 41 y solamente un tabique deflector 51 se ilustran en el dibujo para la facilidad del entendimiento, pero se proporcionan múltiples tabiques deflectores 41 a lo largo del diámetro entero del tambor con una cierta distancia entremedias.

El tambor 100 rotatorio comprende tres zonas 31-33 de aplicación. En la primera zona 31 de aplicación, se aplica un polioliol por un medio 11 de suministro de polioliol y un isocianato se aplica por un medio 21 de suministro de isocianato de tal manera que la relación de grupos hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato es aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3. En la presente realización, el medio 11 de suministro de polioliol suministra una mezcla de polioliol y un componente ácido. Después de que se apliquen el polioliol y el isocianato en la primera posición 31 de aplicación, los gránulos centrales pasan la primera zona 31 A de curado para formar una primera capa de poliuretano no pegajosa. De forma similar, después de cada una de las zonas 32-33 de aplicación en las que se aplican el polioliol y el isocianato, los gránulos centrales pasan las zonas 32A-33A de curado respectivas para formar una capa de poliuretano no pegajosa. En la zona 33A de curado, se forma la última capa de poliuretano y se estabilizan los gránulos recubiertos con poliuretano.

Cada uno de los medios 1-13 y 21-23 de suministro pueden consistir en por ejemplo un tubo para suministrar polioliol o isocianato. De esta manera, en el presente ejemplo, se insertan tres tubos en el tambor. Cada uno de los tubos tiene una apertura en la respectiva posición de aplicación. El polioliol (y el componente ácido) y el isocianato fluyen a través del tubo respectivo y salen de la apertura, para aplicarse a los gránulos. La velocidad del caudal y el diámetro del tubo se eligen preferentemente de tal manera que los reactivos se suministran como gotitas (continuas).

La pared interna del tambor 100 está provista de tabiques deflectores 41 y 51. Los tabiques deflectores 41 se proporcionan extendiéndose a lo largo de las posiciones de aplicación. Los tabiques deflectores 51 se proporcionan extendiéndose a lo largo de la última zona de curado. Los tabiques deflectores 51 tienen una altura más pequeña en comparación con los tabiques deflectores 41.

Ejemplo 1

Ajustes generales del tambor de recubrimiento continuo usado para los experimentos

El tambor tiene forma sustancialmente cilíndrica que tiene un diámetro de 80 cm y una longitud de 1,6 m. La pared interna del tambor tiene seis tabiques deflectores que se extienden a lo largo de las posiciones de aplicación y seis tabiques deflectores que se extienden a lo largo de la última zona de curado. Los seis tabiques deflectores se distribuyen igualmente a lo largo del diámetro. La altura de todos los tabiques deflectores es aproximadamente 1 cm. El tambor se coloca horizontalmente, es decir, el eje del cilindro era sustancialmente paralelo al suelo durante la operación. La velocidad de rotación fue 22 cm/s.

Un extremo del tambor está provisto de una entrada para los gránulos de urea y el otro extremo está provisto de una salida. La temperatura en la salida se mantuvo a una temperatura de 66-75 °C. El gas se sopló a través del tambor. La temperatura del gas a la salida del gas fue 70-80 °C.

Un tubo conectado a un suministro de una mezcla de polioliol y catalizador líquido de amina terciaria ácida Dabco 33LV al 2,0 % en peso, dos tubos conectados a un suministro de polioliol y tres tubos conectados a un suministro de isocianato se insertaron a través de agujeros proporcionados cerca de la entrada. Los tubos se dispusieron de tal manera que el polioliol (o la mezcla de polioliol y catalizador) y el isocianato pudieran gotear desde los extremos abiertos de los tubos en posiciones predeterminadas. En la primera zona de aplicación, se posicionaron un suministro para la mezcla de polioliol y el suministro de catalizador e isocianato a una posición longitudinal 10 cm lejos de la entrada. En la segunda zona de aplicación, se posicionaron un suministro de polioliol y un suministro de isocianato a una posición longitudinal 40 cm lejos de la entrada. En la tercera zona de aplicación, un suministro de polioliol y un suministro de isocianato se posicionaron a una posición longitudinal 70 cm lejos de la entrada.

Se produjo superfosfato sencillo granulado con boro al 0,5 % recubierto con un recubierto con poliuretano de forma continua en un tambor rotatorio que tiene ajustes como se describe anteriormente, de acuerdo con la presente invención.

Los gránulos fertilizantes precalentados se suministraron al tambor como se describe anteriormente a través de su entrada a una velocidad de 45-50 kg/hora.

El polioliol usado era una resina fenólica modificada con aceites naturales. El polioliol y la mezcla de polioliol/catalizador se suministraron a través de los tres tubos a una velocidad de 10,2-13,5 g/min que dosificaron el polioliol o la mezcla de polioliol/catalizador en las tres posiciones de aplicación. Se suministró un diisocianato de metilendifenilo prepolimerizado (p-MDI) a través de tres tubos a una velocidad de 8,2-12,1 g/min que dosificaron el p-MDI en las tres posiciones de aplicación. Al final de cada una de las zonas de aplicación los grupos hidroxilo en el polioliol a los grupos NCO en el isocianato era 1,1-1,3.

Después de 4,09 horas aproximadamente se produjeron 206 kg de fertilizante recubierto completamente polimerizado que tenía un 8,1 % en peso de recubrimiento. Los gránulos se observaron visualmente y se determinó que estaban todos recubiertos adecuadamente y polimerizados completamente.

El perfil de liberación de producto de los gránulos producidos de acuerdo con el presente ejemplo se muestra en la Figura 2. Se observan buenas propiedades de liberación lenta.

Ejemplo 2

- 5 El fertilizante complejo N-P-K 27-10-00+0,3B (a base de nitrato/sulfato de amonio) se recubrió en un proceso lote a lote. El polioli usado fue una resina fenólica modificada con aceites naturales.

10 Se recubrió 1 kg de N-P-K 27-10-00+0,3B con un total de 41,8 g de polioli y 33,5 g de mezcla de MDI prepolimerizado (relación en peso 1,25) con uso de 0,21 g de catalizador ácido a base de amina terciaria, Dabco 33LV (0,5 % en peso de polioli).

El nivel de recubrimiento global fue un 7,0 % en peso. El catalizador se premezcló a temperatura ambiente con el polioli.

- 15 Se suministró 1 kg de N-P-K 27-10-00+0,3B a un recipiente de reactor a una velocidad de 60 cm/s y se mantuvo a una temperatura de 80+/-2 °C. El recipiente de reactor no tenía tabiques deflectores en su pared interna. La mezcla de polioli/catalizador y el MDI se añadieron a temperatura ambiente.

20 En el tiempo = 0, se aplicó una primera parte del recubrimiento. Se añadieron 11,95 g de polioli/catalizador durante un periodo de 4 minutos junto con 9,56 g de MDI a los gránulos centrales en el recipiente de reactor para dar como resultado un 2 % en peso del recubrimiento de poliuretano. Un tiempo de secado comenzó en el tiempo = 4 minutos y duró 12 minutos para volverse no pegajosa. La segunda parte del recubrimiento se dosificó empezando en el tiempo = 16 minutos durante un periodo de 9 minutos con 29,88 g de polioli/catalizador y 23,90 g de MDI. El curado acabó después de 26 minutos, con un tiempo total = 51 minutos.

25 Los gránulos recubiertos obtenidos se observaron visualmente y se determinó que estaban todos recubiertos adecuadamente y polimerizados completamente. El perfil de liberación de producto de los gránulos producidos de acuerdo con el presente ejemplo se muestra en la Figura 3. Se observan buenas propiedades de liberación lenta.

- 30 Experimento Comp. A

El experimento se realizó de la misma manera que el ejemplo 2, salvo por que no se añadió componente ácido.

35 En el tiempo = 0, se aplicó una primera parte del recubrimiento. Un tiempo de secado comenzó en el tiempo = 4 minutos. En el tiempo = 15 minutos cuando los gránulos se volvieron menos pegajosos, la segunda parte de la dosificación de polioli y la mezcla de MDI se realizó durante un periodo de 9-10 minutos. Después de aproximadamente 46 minutos se observó que los gránulos todavía no estaban libres de pegajosidad. El experimento se paró en este punto con el tiempo de lote total de aproximadamente 70 minutos. No se obtuvieron gránulos recubiertos adecuadamente con poliuretano.

40 La comparación del Ejemplo 2 y del Experimento Comp. A muestra que la carencia de componente ácido para recubrir los gránulos con un 0,3 % en peso de boro da lugar a gránulos recubiertos no adecuadamente.

Conjunto de experimentos II

- 45 El fertilizante complejo N-P-K 27-10-00+0,3B (a base de nitrato/sulfato de amonio) y urea se recubrieron en un proceso lote a lote.

50 Se suministró 1 kg de fertilizante sin recubrir a un recipiente de reactor a una velocidad de 9 rpm (5 cm/s) y se mantuvo a una temperatura de 84+/-2 °C. El recipiente de reactor no tenía tabiques deflectores en su pared interna. La mezcla de polioli se añadió a aproximadamente 80 °C, la mezcla de p-MDI se añadió a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). Al final de cada una de las zonas de aplicación los grupos hidroxilo en el polioli a los grupos NCO en el isocianato era 1,20.

- 55 El nivel global de recubrimiento fue un 8,0 % en peso. Se recubrió 1 kg de fertilizante sin recubrir con un total de 43,65 g de polioli y 36,36 g de mezcla de pMDI pre-polimerizada (relación en peso de 1,20).

Experimento comparativo B: Sin boro, sin componente ácido

- 60 Después de que se calentaran los gránulos de urea a 85 °C, empezó la aplicación de polioli y p-MDI:

65 En el tiempo = 0, se aplicó una primera parte del recubrimiento. Se añadieron 12,12 g de p-MDI a los gránulos centrales en el recipiente de reactor y 2-3 minutos después se añadieron 14,55 g de polioli para dar como resultado un 2,66 % en peso del recubrimiento de poliuretano. Un tiempo de secado comenzó en el tiempo = 3-4 minutos y duró 13-15 minutos para volverse no pegajosa. La segunda parte del recubrimiento se dosificó empezando en el

ES 2 556 000 T3

tiempo = 18 minutos, con 12,12 g de poliol y 2-3 minutos después 14,55 g de poliol. La tercera parte del recubrimiento empezó en el tiempo = 27 minutos, idéntico a la primera y la segunda parte.

5 El curado empezó desde el tiempo = 30 minutos y acabó después de 15 minutos, con un tiempo total = 45 minutos. Se necesitó un tiempo corto para el curado.

Los gránulos no estaban pegajosos durante el proceso y no se observó pérdida del producto por pegarse a lo largo de la pared interna del reactor.

10 Los gránulos recubiertos obtenidos se recogieron y se determinó su propiedad de liberación. Su perfil de liberación era un 4,3 % en peso después de 1 día. Por lo tanto, se obtuvieron gránulos recubiertos adecuadamente y la liberación del nutriente a partir de este producto recubierto era lenta.

15 Puede verse que se obtuvo un producto recubierto adecuadamente con gránulos que no contenían boro, cuando no se añadió componente ácido.

Experimento comparativo C: boro al 0,3 % en peso, sin componente ácido

20 Se repitió el Experimento comparativo B, excepto por que se usaron gránulos de fertilizante complejo N-P-K 27-10-00+0,3B en lugar de gránulos de urea.

El curado empezó desde el tiempo = 30 minutos y acabó después de 55 minutos, con un tiempo total = 85 minutos. Se necesitó un tiempo muy largo para el curado.

25 Los gránulos estaban pegajosos durante el proceso. Los gránulos tendían a pegarse a lo largo de la pared interna del reactor rotatorio, lo que provocó la pérdida de producto.

30 Los gránulos recubiertos obtenidos se recogieron y se determinó su propiedad de liberación. Su perfil de liberación era un 20 % en peso después de 1 día. Por lo tanto, los gránulos no se recubrieron adecuadamente y la liberación de nutrientes desde este producto recubierto era rápida.

35 En el experimento comparativo B, se obtuvo un producto recubierto adecuadamente sin el problema de la pegajosidad, aunque no se añadiera componente ácido. Puede concluirse por lo tanto que la presencia de boro en los gránulos previene la formación de recubrimiento en ausencia de componente ácido.

Experimento comparativo D: boro al 0,3 % en peso, componente ácido después del poliol

Después de que la materia prima se calentara a 85 °C, empezó la aplicación de poliol y p-MDI:

40 En el tiempo = 0, se aplicó una primera parte del recubrimiento. Se añadieron 14,55 g de poliol. 1 minuto después de que acabara la dosificación de poliol se añadieron 0,30 g de DABCO. 1-2 minutos después se añadió p-MDI con una cantidad de 12,12 g para dar como resultado un 2,66 % en peso del recubrimiento de poliuretano. Un tiempo de secado comenzó en el tiempo = 3-4 minutos y duró 13-15 minutos para volverse no pegajosa. La segunda parte del recubrimiento se dosificó empezando en el tiempo = 18 minutos, con la misma cantidad y el mismo intervalo entre las adiciones de cada componente como en la primera parte. La tercera parte del recubrimiento empezó en el tiempo = 27 minutos, la misma cantidad y el mismo intervalo entre las adiciones de cada componente como en la primera parte y la segunda parte.

50 El curado empezó desde el tiempo = 30 minutos y acabó después de 40 minutos, con un tiempo total = 70 minutos. Se necesitó un tiempo muy largo para el curado.

Los gránulos estaban pegajosos durante el proceso. Los gránulos tendían a pegarse a lo largo de la pared interna del reactor rotatorio, lo que provocó la pérdida de producto.

55 Los gránulos recubiertos obtenidos se recogieron y se determinó su propiedad de liberación. Su perfil de liberación era un 5,2 % después de 1 día.

60 Aunque la propiedad de liberación no es mala, el proceso tuvo el problema de una formación de recubrimiento lenta y la pérdida del producto debido a la pegajosidad.

Ejemplo 3: boro al 0,3 %, componente ácido junto con poliol

65 Se repitió el Experimento comparativo D, excepto por que se añadió una mezcla de poliol y DABCO en lugar de poliol seguido de DABCO: se añadieron 14,58 g de mezcla poliol-DABCO (que contiene un 2 % en peso de DABCO) y se añadió p-MDI 2-3 minutos más tarde.

ES 2 556 000 T3

El curado empezó desde el tiempo = 30 minutos y acabó después de 15 minutos, con un tiempo total = 45 minutos. Se necesitó un tiempo corto para el curado.

Los gránulos no estaban pegajosos durante el proceso y no se observó pérdida del producto.

- 5 Los gránulos recubiertos obtenidos se recogieron y se determinó su propiedad de liberación. Su perfil de liberación era un 1,0 % después de un día. Por lo tanto, los gránulos se recubrieron adecuadamente y la liberación de nutrientes a partir de este producto recubierto era muy lenta.

- 10 Puede observarse que la adición del componente ácido no más tarde que el poliol resuelve el problema de la difícil formación de recubrimiento en gránulos que contienen boro.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano que comprenden gránulos centrales que comprenden al menos un 0,2 % en peso de boro, comprendiendo el proceso la etapa de aplicar un poliol y un isocianato a los gránulos centrales, en el que se aplica un componente ácido a los gránulos centrales no más tarde que el poliol, en el que los gránulos centrales comprenden además complejos de NPK que contienen superfosfato, en el que el componente ácido comprende un catalizador de amina y en el que el componente ácido se aplica a una relación de 0,1-4,0 % en peso del poliol.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente ácido se aplica como una mezcla con el poliol.
- 15 3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente ácido se elige del grupo que consiste en dilaurato de dibutilo de estaño, diaminas terciarias tales como trietilendiamina, N,N-dimetiletanolamina y 4-fenilpropilpiridina.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente ácido se aplica a una relación de 0,5-2,0 % en peso.
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliuretano recubierto es un 3-20 % en peso, preferentemente un 4-15 % en peso, de los gránulos centrales.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de aplicar el poliol y el isocianato se repite para obtener múltiples capas del recubrimiento de poliuretano.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6, en el que la primera etapa de aplicar el poliol y el isocianato se realiza para dar como resultado un recubrimiento del 0,5-4 % en peso, preferentemente un 1-3 % en peso de los gránulos centrales.
- 30 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el proceso comprende las etapas de:
- suministrar los gránulos centrales a un reactor rotatorio y
 - aplicar el poliol y el isocianato a los gránulos centrales en el reactor rotatorio en n etapas de aplicación, siendo n un
- 35 número entero de al menos 2, en el que cada una de las etapas de aplicación va seguida de un periodo de curado en el que el poliol y el isocianato reaccionan para formar una capa de poliuretano no pegajosa, en el que la relación de grupos hidroxilo en el poliol a grupos NCO en el isocianato en cada una de las etapas de aplicación está en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3, en el que al menos en la primera etapa de aplicación el componente ácido se aplica no más tarde que el poliol.
- 40 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el proceso se realiza en un tambor rotatorio,
- 45 en el que el tambor comprende una entrada y una salida y n zonas de aplicación dispuestas a lo largo de la dirección longitudinal del tambor entre la entrada y la salida, siendo n un número entero de al menos 2 y en el que cada una de las zonas de aplicación va seguida de una zona de curado, comprendiendo el proceso las etapas de:
- A) suministrar continuamente los gránulos centrales a la entrada del tambor rotatorio, proporcionando así un flujo de los gránulos centrales en la dirección desde la entrada hacia la salida,
 - 50 B1) aplicar un poliol y un isocianato a los gránulos centrales en cada una de las n zonas de aplicación, estando la relación de los grupos hidroxilo en el poliol a los grupos NCO en el isocianato al final de cada una de las zonas de aplicación en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3, en el que al menos en la primera zona de aplicación el componente ácido se aplica no más tarde que el poliol,
 - B2) hacer reaccionar el poliol y el isocianato para formar una capa de poliuretano no pegajosa en cada una de las n
 - 55 zonas de curado y
 - C) recoger continuamente los gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano desde la salida.
- 60 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que n es un número entero de entre 2 y 15, preferentemente entre 2 y 7.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la zona de curado después de cada zona de aplicación se dispone preferentemente para permitir un intervalo de al menos 2 minutos, preferentemente 2-15 minutos, más preferentemente 3-5 minutos, antes de la aplicación en la zona de aplicación sucesiva.

12. Gránulos fertilizantes recubiertos con poliuretano obtenidos por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que los gránulos comprenden gránulos centrales que comprenden al menos un 0,2 % en peso de boro y los gránulos centrales comprenden adicionalmente superfosfato que contiene complejos de NPK.

- 5 13. Uso de un componente ácido como un precubrimiento entre un gránulo central que comprende al menos un 0,2 % en peso de boro y un recubrimiento de poliuretano producido a partir de un poliol y un isocianato, en el que el gránulo central comprende adicionalmente superfosfato que contiene complejos de NPK, en el que el componente ácido comprende un catalizador de amina y en el que el componente ácido se aplica en una relación de 0,1-4,0 % en peso del poliol.

10

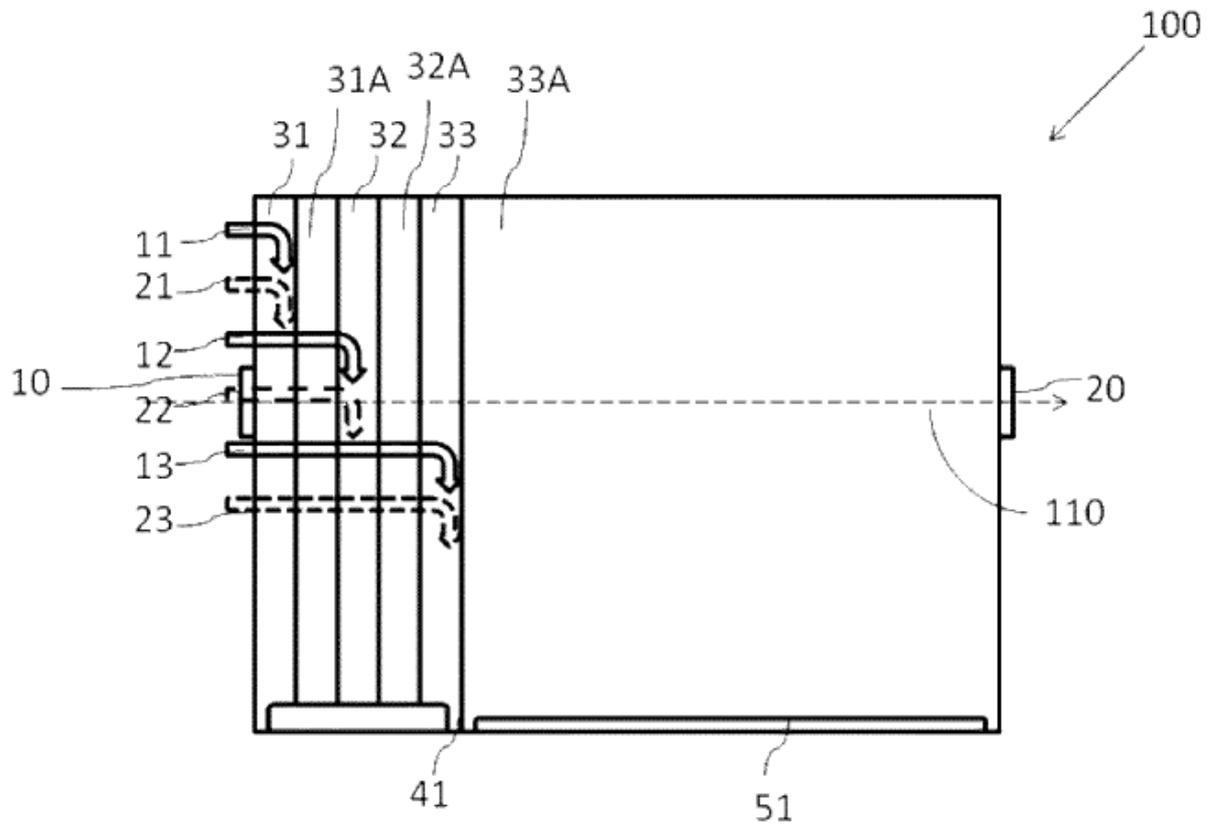


Fig. 1

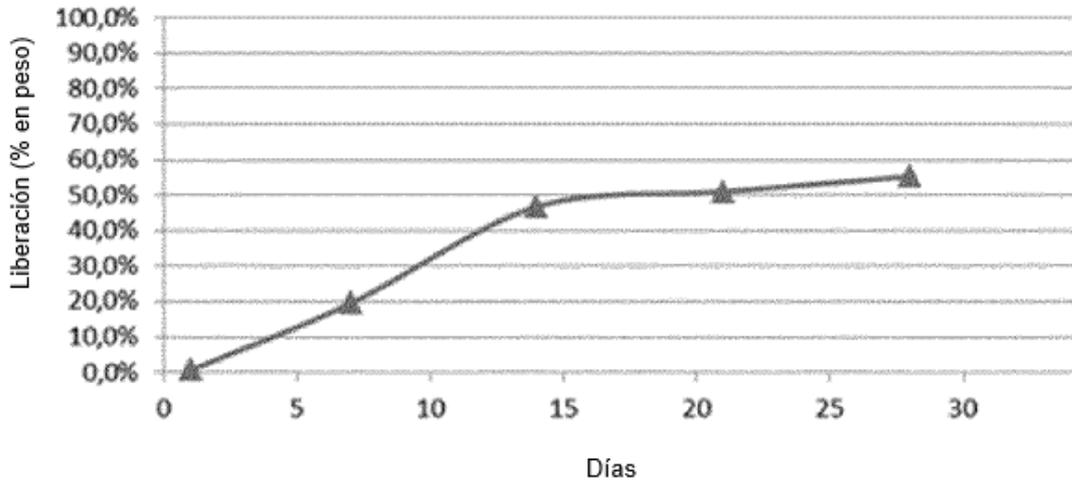


Fig. 2

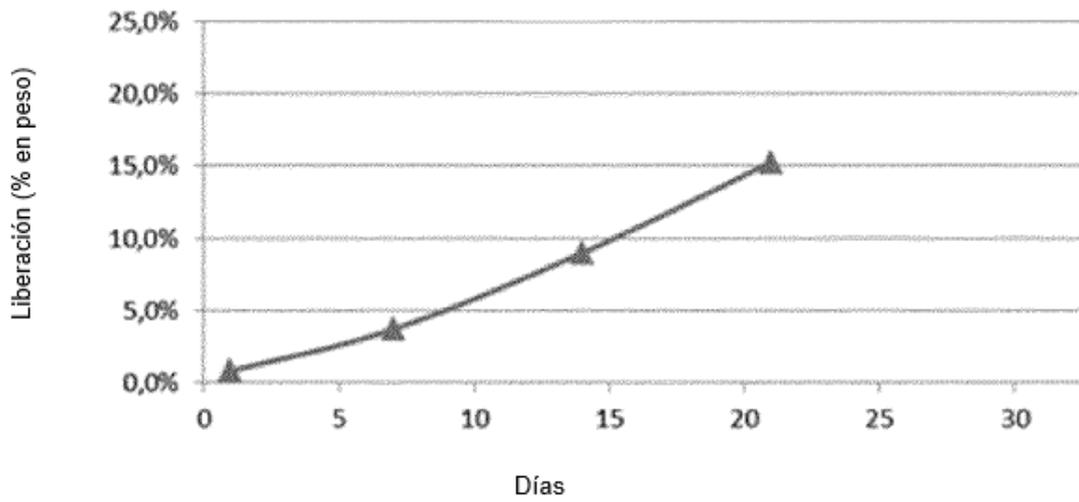


Fig. 3