

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 663**

51 Int. Cl.:

C05G 3/00 (2006.01)

B01J 2/00 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012 PCT/EP2012/066527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13030118**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12756675 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2748124**

54 Título: **Proceso para la producción de un fertilizante recubierto**

30 Prioridad:

26.08.2011 EP 11006982

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

16.10.2017

73 Titular/es:

**EKOMPANY INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Verloren van Themaatweg 2A
6121 RG Born, NL**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 637 663 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de un fertilizante recubierto

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un fertilizante recubierto.

Los fertilizantes recubiertos (o encapsulados) son conocidos por ser fuentes muy efectivas para proporcionar una liberación controlada de nutrientes para el suministro de plantas. Los nutrientes se liberan a niveles controlados a través del recubrimiento del fertilizante dando como resultado un suministro sostenida de las plantas. Como resultado, una aplicación de estos denominados fertilizantes de liberación controlada puede proporcionar los nutrientes necesarios para una planta que requeriría múltiples aplicaciones de fertilizantes solubles o no recubiertos.

Estos fertilizantes recubiertos pueden clasificarse en dos grupos más grandes de acuerdo con el mecanismo de liberación del fertilizante. Un tipo de fertilizante recubierto en amplio uso es el fertilizante recubierto con azufre, tal como se divulga en las Patentes de los Estados Unidos nº. 4.042.366; 4.636.242 y 5.405.426. La liberación de nutrientes a partir de fertilizantes recubiertos con azufre se produce por difusión a través de imperfecciones en el recubrimiento de azufre y a través de la rotura del recubrimiento. La mayor ventaja de los fertilizantes recubiertos con azufre es su coste relativamente bajo.

Un segundo tipo de fertilizante de liberación controlada utiliza recubrimientos de polímero aplicados con disolvente. Los materiales poliméricos aplicados son o bien resinas termoestables o termoplásticos. Ejemplos de fertilizantes recubiertos con resina termoestable aplicada con disolvente que se encuentran actualmente en uso se divulgan en las Patentes de los Estados Unidos nº. 3.223.518; 4.657.576 y 4.880.455; mientras que ejemplos de fertilizantes que tienen recubrimientos termoplásticos se divulgan en la Patente de los Estados Unidos nº 4.019.890. Otro tipo de fertilizante encapsulado que exhibe buenas propiedades de liberación son los fertilizantes granulares recubiertos con látex tales como los que se divulgan en las Patentes de Estados Unidos nº 4.549.897 y 5.186.732. Tanto los fertilizantes recubiertos con polímero aplicado con disolvente como con látex ofrecen beneficios importantes sobre los productos recubiertos con azufre respecto a su consistencia en los niveles de liberación. La mayoría de liberación de nutrientes es mediante difusión a través de poros en el recubrimiento de polímero, más que liberación a través de imperfecciones de recubrimiento.

Se han investigado mejoras para el proceso para la producción de un fertilizante recubierto. El documento US7682656 describe un proceso que pretende producir un producto recubierto que tiene un peso de recubrimiento bajo y un buen perfil de liberación lenta. El proceso comprende las etapas de a) recubrir un sustrato con un material de recubrimiento para formar un sustrato recubierto; y b) estabilizar el sustrato recubierto para formar el producto recubierto. El parámetro operativo del contacto sustrato-sustrato y el contacto sustrato recubierto-sustrato recubierto difiere entre la etapa a) y etapa b), tal como en la etapa b) el contacto se minimiza. En el ejemplo, el proceso se realiza usando un tambor rotativo y aplicando velocidades de rotación distintas para la etapa de recubrimiento y la etapa de estabilización. El documento US 4 711 659 A divulga fertilizantes solubles en agua granulares recubiertos con distintas capas de poliuretano en los que los polioles y el isocianato se pulverizan sobre las partículas a través de múltiples puntos de adición.

El documento US 2005/076687 A1 divulga un método para recubrir gránulos de fertilizante con un polímero de uretano formulado con un poliéter polioliol y un isocianato donde los gránulos se introducen en un tambor de recubrimiento que tiene etapas de recubrimiento distintas dependiendo del número de recubrimientos que se van a aplicar sobre los gránulos.

El documento US 5 538 531 divulga métodos de producción de fertilizantes de liberación controlada recubiertos por poliuretano en el que el polioliol y el isocianato se aplican en zonas de aplicación distintas.

El documento US 6 358 296 B1 divulga un proceso para recubrir partículas de fertilizante con poliuretano en un tambor de recubrimiento en el que el isocianato y el polioliol se aplican simultáneamente para obtener múltiples capas de recubrimiento.

El documento US 2010/0233332 A1 divulga un proceso para la producción de un recubrimiento de fertilizante de liberación lenta aplicando distintas capas de poliuretano sobre partículas núcleo. Existe una necesidad constante en la industria de un proceso más eficaz para producir un fertilizante recubierto.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso más eficaz para producir un fertilizante recubierto.

La presente invención proporciona un proceso para la producción de gránulos de fertilizante recubierto con poliuretano que comprende gránulos núcleo en un tambor rotativo, en el que el tambor comprende una entrada y una salida y zonas de aplicación n 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 está seguida por una zona de curado, en la que la zona de curado después de cada zona de aplicación está dispuesta para permitir un intervalo de al menos 3 minutos antes de la aplicación en la zona de aplicación sucesiva, en el que el polioliol y el

isocianato se aplican en la primera zona de aplicación a una relación del 0,5-4 % en peso, preferiblemente el 1-3 % en peso de los gránulos núcleo, el proceso comprendiendo las etapas de:

- A) suministrar continuamente los gránulos núcleo a la entrada del tambor rotativo, proporcionando de este modo un flujo de los gránulos núcleo en la dirección desde la entrada hacia la salida,
- B1) aplicar un polioliol y un isocianato a los gránulos núcleo en cada una de las zonas de aplicación n, estando la relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a 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,
- B2) reaccionar el polioliol y el isocianato para formar una capa de poliuretano libre de adherencia en cada una de las zonas de curado n,
- C) recoger continuamente los gránulos de fertilizante recubierto con poliuretano de la salida.

en el que el polioliol se aplica primero y el isocianato se aplica en una posición longitudinal más cerca de la salida en la primera zona de aplicación o el polioliol y el isocianato se aplican de forma sustancialmente simultánea en cada una de las zonas de aplicación. Se encontró de forma sorprendente que el proceso de la presente invención permite proporcionar un fertilizante recubierto con poliuretano de una forma continua. El proceso continuo de acuerdo con la presente invención, es mucho más eficaz que un proceso en lotes.

Al suministrar continuamente los gránulos núcleo al tambor rotativo, los gránulos núcleo se mueven desde la entrada hacia la salida. En el proceso de movimiento a través del tambor, los gránulos núcleo van a través de múltiples zonas de aplicación, en cada una de las cuales se aplican los reactivos para formar poliuretano, es decir, polioliol e isocianato. Los gránulos núcleo se recubren con reactivos, y se forma una capa de poliuretano a partir de los reactivos en cada una de las zonas de curado. Los gránulos núcleo recubiertos con poliuretano se recogen de la salida. Se encontró de forma sorprendente que esto puede realizarse en un único tambor rotativo girando a una velocidad constante, lo que lo convierte en un proceso simple y eficaz.

La aplicación de los reactivos se realiza en etapas múltiples. Una zona de aplicación empieza en una posición en la que se aplica uno de los reactivos y termina a una posición en la cual se aplica el otro reactivo para ofrecer una relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3. Por ejemplo, el polioliol e isocianato en esta relación pueden aplicarse en la misma posición longitudinal. Como alternativa, puede disponerse una zona de aplicación de modo que uno de los reactivos se aplica primero y el otro reactivo se aplica en una posición longitudinal más cerca de la salida. También es posible disponer una zona de aplicación de modo que uno de los reactivos se aplica múltiples veces antes de que se aplique que otro reactivo.

La relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato al final de la primera zona de aplicación se calcula de la cantidad total del polioliol y el isocianato aplicado en la primera zona de aplicación. La relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato al final de la segunda (y posiblemente más) zonas de aplicación se calcula de la cantidad total del polioliol y el isocianato aplicado hasta ese punto, es decir, el total de la cantidad aplicada en la primera zona de aplicación y la segunda (y posiblemente más) zona de aplicación.

El término "libre de adherencia" se entiende en el presente documento como que la superficie ya no está pegajosa. De una manera 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 mediante ASTM C679 - 03(2009)e1.

En la primera zona de aplicación, los reactivos se aplican a los gránulos núcleo. Los gránulos núcleo recubiertos con los reactivos se empujan a la zona de curado que sigue la primera zona de aplicación por los nuevos gránulos núcleo entrantes. En la primera zona de curado, se forma una primera capa de poliuretano según la cantidad de los reactivos presentes sobre los gránulos núcleo disminuye. Al final de la primera zona de curado, los gránulos núcleo se proporcionan con un recubrimiento de poliuretano libre de adherencia. Los gránulos núcleo proporcionados con la primera capa de poliuretano se empuja a una posición a la cual se aplica uno o dos de los reactivos, que marca el inicio de la segunda zona de aplicación. Los reactivos se aplican de nuevo sobre la misma de la forma que se describe anteriormente. Los gránulos se moverán sobre la segunda zona de curado en la cual se forma una segunda capa de poliuretano a partir de los reactivos aplicados en la segunda zona de aplicación.

En la última (nth) zona de curado, también se produce la estabilización del recubrimiento de poliuretano. Por lo tanto, la última zona de curado será más larga que la(s) anterior(es) zona(s) de curado.

En el proceso en lotes, la rotación del tambor se realiza de tal modo que los gránulos núcleo se mezclan de forma homogénea sobre la longitud del tambor, es decir, la dirección del eje de la rotación. Los gránulos núcleo se mueven en ambas direcciones del eje de la rotación. En comparación, el proceso de la presente invención se realiza de forma que los gránulos núcleo se mueven sustancialmente solo en una dirección del eje de la rotación. Se cree que la rotación en combinación con el suministro de los gránulos núcleo proporciona un flujo pistón en la dirección del tambor. Por tanto, el espesor del recubrimiento sobre los gránulos núcleo varía a lo largo del eje. La distribución del

espesor del recubrimiento en cada una de las posiciones longitudinales del tambor se representa mediante una curva gaussiana.

5 La cantidad de zonas de aplicación en la zona de recubrimiento puede variar, por ejemplo, entre 2-15, más preferiblemente 2-7. La zona de curado después de cada zona de aplicación se dispone para permitir un intervalo de al menos 3 minutos antes de la aplicación en la zona de aplicación sucesiva. La zona de curado después de cada zona de aplicación se dispone preferiblemente para permitir un intervalo de 3-15 minutos, preferiblemente 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 libre de adherencia antes de la siguiente aplicación de los reactivos. Los intervalos en cada zona de curado pueden ser los mismos o pueden variar.

10 Lograr un tiempo de curado deseado depende en gran medida de la extensión entre dos zonas de aplicación sucesivas, así como de parámetros tales como la velocidad de suministro de los gránulos núcleo 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.

15 Preferentemente, los gránulos núcleo se suministran a la entrada del tambor de modo que el tiempo de residencia en el tambor es de 20-90 minutos. El tiempo de residencia depende de los parámetros del proceso y el espesor de recubrimiento requerido. El término "tiempo de residencia" se entiende en el presente documento como el periodo comprendido desde el punto de tiempo en el que los gránulos núcleo se suministran a la entrada del tambor hasta el punto de tiempo en el que los gránulos núcleo se recogen en la salida del tambor. Esto asegura suficiente tiempo de estabilización del recubrimiento. La velocidad de suministro de los gránulos núcleo y el tamaño, es decir, el diámetro y la longitud, del tambor puede ajustarse para lograr el tiempo de residencia deseado.

20 El polioliol y el isocianato se aplican en la primera zona de aplicación a una relación del 0,5-4 % en peso, preferiblemente el 1-3 % en peso, de los gránulos núcleo. Esto resulta en la primera capa del recubrimiento de poliuretano adecuadamente adherida al gránulo núcleo que permite capas de recubrimiento adicionales. Se encontró que cuando la primera capa no está adherida de forma adecuada, se vuelve muy difícil obtener un bien producto final independientemente de las sucesivas capas.

25 Preferentemente, el poliuretano recubierto es del 3-20 % en peso, preferiblemente del 4-15 % en peso, de los gránulos núcleo como se ha calculado a partir de las velocidades de suministro de los gránulos núcleo y el polioliol y el isocianato.

30 Preferentemente, el polioliol y el isocianato se aplican de manera sustancialmente simultánea en cada una de las zonas de aplicación. El término "de manera sustancialmente simultánea" en el presente documento significa que la posición de suministro del polioliol y la posición de suministro del isocianato son sustancialmente las mismas. El periodo durante el cual solo uno del polioliol y el isocianato está presente sobre el gránulo es corto. El polioliol y el isocianato pueden entrar en contacto también entre sí antes de entrar en contacto con los gránulos.

35 Preferentemente, se introduce al tambor un catalizador para la reacción del polioliol y el isocianato. Ejemplos de catalizadores útiles en la presente invención son dibutil tin dilaurato, diaminas terciarias tales como trietileno diamina, N,N-dimetil etanolamina y 4-fenilpropilpiridina. El catalizador puede suministrarse al tambor de forma separada o junta con los otros componentes. Según los catalizadores co-reaccionan con la mezcla de polioliol e isocianato, se prefiere un catalizador líquido sobre un catalizador gaseoso para reducir temas relacionados con la seguridad y el medio ambiente. Preferentemente, el catalizador líquido se mezcla previamente con el polioliol o el isocianato antes de suministrarlo al tambor, siendo el polioliol más preferible.

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

45 Preferentemente, el tambor rotativo se gira a una velocidad de 5-100 cm/s durante el proceso, más preferiblemente 10-50 cm/s.

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

55 Preferentemente, el tambor se proporciona con deflectores para asegurar las características mezcladas adecuadas de los gránulos en cada una de las zonas. Los deflectores deben disponerse de forma que el movimiento general de los gránulos en la dirección desde la primera zona de aplicación a la última zona de aplicación se está inhibido. Preferentemente, los deflectores se extienden sustancialmente en el eje de la dirección de rotación del tambor y se disponen con un espacio de 30-100 cm entremedio, dependiendo del diámetro del tambor y el tamaño de los deflectores. Los deflectores preferiblemente aseguran una obstrucción para el libre flujo de materiales que se equipara a la altura del 1-10 % del diámetro del tambor.

60

65

Los deflectores pueden extenderse sustancialmente sobre la longitud completa del tambor. También es posible que un primer grupo de deflectores se extienda sobre las zonas de aplicación y un segundo grupo de los deflectores se extienda sobre la última zona de curado. En este caso, los deflectores que se extienden sobre la última zona de curado preferiblemente tienen un altura igual o inferior que los deflectores que se extienden sobre las zonas de aplicación.

Los gránulos núcleo comprende al menos un compuesto fertilizante seleccionado a partir del grupo que consiste en urea, sulfato de potasio, cloruro de potasio, fosfato de amonio, nitrato de amonio y una urea que contiene un fertilizante compuesto tal como 15-15-15. El gránulo núcleo puede contener adicionalmente micronutrientes u otros nutrientes. Los gránulos núcleo preferiblemente no contienen boro o menos del 0,2 % en peso de boro.

El polioliol y el isocianato usado en la presente invención puede ser cualquiera de los mencionados en el documento US7682656, como se incorpora en el presente documento a continuación:

El polioliol usado en el proceso de la presente invención puede ser cualquier polioliol hidroxilado terminado, tal como un poliéter, poliéster, policarbonato, polidieno, policaprolactona, o una mezcla de los mismos. Son preferentes los polioles tales como los polihidrocarburos hidroxilados terminados, poliformales hidroxilados terminados, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres hidroxilados terminados, poliésteres hidroximetilados terminados, perfluoro metileno hidroximetilados terminados, glicoles de polialquilenol éter, glicoles de polialquilenol arileno éter y trioles de polialquilenol éter. Los polioles preferentes incluyen glicoles de polietileno, poliésteres de glicol etileno de ácido adípico, poli(butileno glicol), poli(propileno glicol) y polibutadieno hidroxilado terminado (véase, por ejemplo, la Patente Británica nº 1.482.213). Los más preferentes son los polioles de poliéter y más preferentes los polioles poliéter que tienen un peso molecular en el intervalo de desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 20.000, más preferentemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 10.000 y los más preferentemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 8.000.

Los polioles preferidos también se describen en la Patente de los Estados Unidos nº 5.538.531. En la Patente de los Estados Unidos nº 5.538.531, se describen polioles que tienen desde aproximadamente 2 a 6 grupos hidroxilados, y que tienen preferiblemente al menos un resto alifático C₁₀-C₂₂.

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

Otra clase de polioles útiles son los oleo polioles, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos nº 6.358.296.

También puede usarse una mezcla de polioles, por ejemplo, aceite de ricino con glicol etileno, aceite de ricino con oleo polioliol, aceite de ricino con glicol de polietileno, aceite de ricino con glicol polipropileno, o una mezcla de glicol polipropileno (o polietileno) de distintos grupos finales y peso molecular.

Cualquier isocianato adecuado puede usarse en el proceso de la presente invención. Por lo general, el compuesto de isocianato adecuado para su uso puede representarse por la fórmula general:



en el 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 de hidrocarburo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo alquilenol o arileno). Además Q puede representarse por la fórmula:



en la que Q^1 es un grupo de alquilenol o arileno y Z se elige a partir del grupo que consiste en $-O-$, $-O-Q^1-$, $CO-$, $-S-$, $-S-Q^1-S-$ y $-SO_2-$. Entre los ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del ámbito de la presente definición se incluye diisocianato hexametileno, 1,8-diisocianato-p-naftaleno, diisocianato de xilil, $(OCNCH_2CH_2CH_2OCH_2O)_2$, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, diisocianatos de fenileno, diisocianatos de tolieno, diisocianatos de clorofenileno, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4'-triisocianato e isopropilbenzeno-alfa-4-diisocianato.

Q también puede representar un radical de poliuretano que tiene una valencia de i . En este caso $Q(NCO)_i$ es un compuesto que se refiere comúnmente en la técnica como un prepolímero. Por lo general, un prepolímero puede prepararse haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un compuesto de isocianato (como se describe anteriormente) con un compuesto que contiene hidrógeno activo, preferiblemente los polioles descritos anteriormente. En esta realización, el poliisocianato puede ser, por ejemplo, usado en proporciones de

aproximadamente el 30 por ciento hasta aproximadamente el 200 por ciento de exceso estequiométrico respecto a la proporción de hidroxilo en el polioli.

5 El compuesto de isocianato adecuado para su uso en el proceso de la presente invención puede seleccionarse a partir de dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos, y a partir de diisocianatos poliméricos que tiene la fórmula general:



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



15 en la que i es un número entero que tiene un valor de 1 o más y L es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Entre los ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del ámbito de la presente definición se incluye diisocianato etilfosfónico, diisocianato fenilfosfónico, compuestos que contienen un grupo $-\text{Si-NCO}$, compuestos de isocianato derivados de sulfonamidas (QSO_2NCO), ácido cianico y ácido tiocianico.

20 Véase también, por ejemplo, la Patente Británica nº 1.453.258 para otros ejemplos de compuestos de isocianatos útiles.

Entre los ejemplos no limitativos de isocianatos adecuados se incluye: diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-butileno, furfúrideno diisocianato, 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'-dimetil metano, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1-metil-2,4-diisocianato-5-clorobenceno, 2,4-diisocianato-s-triazina, 1-metil-2,4-diisocianato 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 polifenil polimetileno y mezclas de los mismos.

Los isocianatos particularmente preferidos son los que se describen en la Patente de los Estados Unidos nº 5.538.531 y la Patente de los Estados Unidos nº 6.358.296.

35 Puede preferirse una mezcla de isocianato para algunos recubrimientos.

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

40 la Figura 1 ilustra esquemáticamente una realización del tambor rotativo usado en la presente invención;
la Figura 2 ilustra esquemáticamente una realización adicional del tambor rotativo usado en la presente invención;
la Figura 3 muestra un gráfico del perfil de liberación de urea recubierta con poliuretano producida de acuerdo con el proceso de la presente invención y
45 la Figura 4 muestra un gráfico del perfil de liberación de urea recubierta con poliuretano producida de acuerdo con un proceso en lotes.

La figura 1 ilustra esquemáticamente una realización de un tambor rotativo 100 usado en la presente invención. El tambor rotativo comprende una entrada 10 para suministrar los gránulos núcleo y una salida 20 para recoger los gránulos de fertilizante recubierto con poliuretano. El tambor rota sobre un eje de rotación 110. El tambor comprende dos grupos de deflectores 41 y 51 proporcionados en distintas posiciones longitudinales. Cabe destacar que solo un deflector 41 y solo un deflector 51 se ilustran en el dibujo para una comprensión más fácil, pero se proporcionan múltiples deflectores 41 sobre el diámetro completo del tambor con cierta distancia entremedio.

55 El tambor rotativo 100 comprende cuatro zonas de aplicación 31-34. En la primera zona de aplicación 31, se aplica un polioli mediante medios de suministro de polioles 11 y se aplica un isocianato mediante un medio de suministro de isocianatos 21 de modo que la relación de grupos de hidroxilo en el polioli a grupos de NCO en el isocianato es aproximadamente del 0,9 al aproximadamente 1,3. Después de aplicar el polioli y el isocianato en la primera posición de aplicación 31, los gránulos núcleo pasan la primera zona de curado 31 A para formar una primera capa de poliuretano libre de adherencia. De forma análoga, después de cada una de las zonas de aplicación 32-34 en las que se aplica el polioli y el isocianato, los gránulos núcleo pasan las respectivas zonas de curado 32A -34A para formar una capa de poliuretano libre de adherencia. En la zona de curado 34A, se forma la última capa de poliuretano y se estabilizan los gránulos de poliuretano recubiertos.

65 Cada uno de los medios de suministro 11-14 y 21-24 pueden consistir en, por ejemplo, un tubo para suministrar polioli o isocianato. Por lo tanto, en este ejemplo, se insertan ocho tubos en el tambor. Cada uno de los tubos tiene una abertura en la posición de aplicación respectiva. El polioli y el isocianato fluyen a través del tubo respectivo y

salen desde la abertura, para ser aplicados a los gránulos. La velocidad del flujo y el diámetro del tubo se elige preferiblemente de tal modo que los reactivos se suministran como gotas (continuas).

5 La pared interna del tambor 100 se proporciona con deflectores 41 y 51. Los deflectores 41 se proporcionan extendiéndose sobre las posiciones de aplicación. Los deflectores 51 se proporcionan extendiéndose sobre la última zona de curado. Los deflectores 51 tiene una altura inferior en comparación a los deflectores 41.

10 La Figura 2 ilustra esquemáticamente una realización adicional del tambor rotativo 100 usado en la presente invención. La Figura 2 es similar a la Figura 1 excepto por la disposición de los medios de suministro y las zonas de aplicación.

15 El tambor rotativo 100 comprende tres zonas de aplicación 31-33. En la primera zona de aplicación 31, se aplica un polioliol mediante medios de aplicación de polioles 11 A y se aplica un isocianato mediante un medio de suministro de isocianatos 21 en una primera posición longitudinal. En este punto, la relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato se encuentra fuera del intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3. En una posición en la primera zona de aplicación 31 lejos de la entrada 10, se aplica un polioliol adicional mediante medios de suministro de polioles 11 B, para resultar en la relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato de aproximadamente el 0,9 al aproximadamente 1,3. Los gránulos núcleo pasan a continuación la primera zona de curado 31 A para formar una primera capa de poliuretano libre de adherencia. En la segunda zona de aplicación 32, se aplican el polioliol y el isocianato mediante un medio de suministro de polioles 12 y un medio de suministro de isocianatos 22, respectivamente, para resultar en la relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato de aproximadamente el 0,9 al aproximadamente 1,3. Los gránulos núcleo pasan a continuación la segunda zona de curado 32A para formar una segunda capa de poliuretano libre de adherencia. En la tercera zona de aplicación 33, el polioliol se aplica en dos posiciones mediante medios de suministro de polioles 13A y 13B y el isocianato se aplica mediante un medio de suministro de isocianatos 23 posicionado en la misma posición longitudinal que el medio de suministro de polioles 13A. En la zona de curado 33A, se forma la última capa de poliuretano y se estabilizan los gránulos de poliuretano recubiertos.

30 Ejemplos

Conjunto de experimentos I

Ajustes generales del tambor usado para los experimentos

35 El tambor tiene una forma sustancialmente cilíndrica que tiene un diámetro de 80 cm y una longitud de 1,6 m. La pared interna del tambor tiene seis deflectores que se extienden sobre las posiciones de aplicación y seis deflectores que se extienden sobre la última zona de curado. Los seis deflectores se distribuyen de forma uniforme sobre el diámetro. La altura de todos los deflectores es de aproximadamente 2 cm. El tambor se coloca horizontalmente, es decir, el eje del cilindro estaba sustancialmente paralelo al suelo durante la operación. La velocidad de rotación del tambor era de 22 cm/s.

40 Un extremo del tambor se proporciona con una entrada de gránulos de urea y el otro extremo se proporciona con una salida. La temperatura en la entrada se mantuvo a una temperatura de 56,3-65,7 °C. La temperatura en la salida de mantuvo a una temperatura de 78,0-84,6 °C. Se sopló gas a través del tambor. La temperatura del gas en la salida de gas era 76-79 °C.

45 Se insertaron cinco tubos conectados a un suministro de polioles y tres tubos conectados a un suministro de isocianatos a través de orificios proporcionados cerca de la entrada. Los tubos se dispusieron de forma similar a la descrita en la Figura 2. Los tubos se dispusieron de modo que el polioliol y el isocianato pueden gotear desde los extremos abiertos de los tubos en posiciones determinadas. En la primera zona de aplicación, un suministro de polioles y un suministro de isocianatos se posicionó en una posición longitudinal a 10 cm lejos de la entrada. un suministro de polioles adicional se posicionó en una posición longitudinal a 20 cm lejos de la entrada. En la segunda zona de aplicación, un suministro de polioles y un suministro de isocianatos se posicionó en una posición longitudinal a 30 cm lejos de la entrada. En la tercera zona de aplicación, un suministro de polioles y un suministro de isocianatos se posicionó en una posición longitudinal a 50 cm lejos de la entrada. un suministro de polioles adicional se posicionó en una posición longitudinal a 60 cm lejos de la entrada.

Ejemplo 1

60 Se produjo de forma constante urea recubierta con un recubrimiento de poliuretano en un tambor rotativo que tenía los ajustes descritos anteriormente, de acuerdo con la presente invención.

Se suministraron gránulos de urea precalentada al tambor como se describe anteriormente a través de su entrada a una velocidad de 42 kg/hora.

65

El polioli usado era una resina fenólica modificada con aceites naturales. El polioli se suministró a través de los cinco tubos a una velocidad de 6,0 g/min que dosifica el polioli en las cinco posiciones de aplicación. Se suministró un metileno difenil diisocianato prepolimerizado (p-MDI) a través de tres tubos a una velocidad de 10 g/min que dosifica el p-MDI en las tres posiciones de aplicación. Al final de cada una de las zonas de aplicación los grupos de hidroxilo en el polioli a grupos NCO en el isocianato era de 1,1-1,3.

Después de 6,26 horas aproximadamente, se produjeron 273 kg de urea recubierta que tenía un 7,5 % de recubrimiento. Los gránulos se observaron visualmente y se determinó que todos estaban adecuadamente recubiertos y completamente polimerizados.

El perfil de liberación de urea de los gránulos fabricados de acuerdo con este ejemplo se muestra en la figura 3. Se observan buenas propiedades de liberación lenta.

Ej. Comp. A

Se produjo urea recubierta con un recubrimiento de poliuretano en un proceso de forma discontinua.

Se recubrió 1 kg de urea con 31,9 g del polioli y 31,9 g de la mezcla de MDI prepolimerizada (relación de peso 1:1) sin el uso de un catalizador, para resultar en un recubrimiento del 6 % en peso.

Se suministró 1 kg de urea a un cuenco de reacción que giraba a una velocidad de 60 cm/s mantenido a una temperatura de 89-90 °C. El cuenco de reacción no tenía deflectores en su pared interna.

El polioli y el p-MDI se premezclaron a temperatura ambiente y la dosificación de la mezcla se preformó en tres etapas. En cada etapa, se aplicó 10,6 g de polioli y 10,6 g de p-MDI. La primera dosificación se realizó en tiempo 0, la segunda dosificación se realizó después de 4 minutos y la tercera dosificación después de 9 minutos.

La reacción se finalizó tras 18 minutos y el producto obtenido se dejó enfriar. El producto se recubrió adecuadamente. Los gránulos se observaron visualmente y se determinó que todos estaban adecuadamente recubiertos y completamente polimerizados.

El perfil de liberación de urea de los gránulos fabricados de acuerdo con este ejemplo se muestra en la figura 4. Se observan buenas propiedades de liberación lenta.

Conjunto de experimentos II

Ajustes generales del tambor usado para los experimentos II

La construcción del tambor fue la misma que en el conjunto de experimentos I. La velocidad de rotación del tambor fue 2,4 RPM (7,54 cm/s).

Un extremo del tambor se proporciona con una entrada de gránulos de urea y el otro extremo se proporciona con una salida. La temperatura en la entrada se mantuvo a una temperatura de 70-75 °C. La temperatura en la salida se mantuvo a una temperatura de 83-86 °C. Se sopló gas a través del tambor. La temperatura del gas en la salida de gas era 82-85 °C.

Se insertaron tubos conectados a un suministro de polioli y tubos conectados a un suministro de isocianatos a través de orificios proporcionados cerca de la entrada. Los tubos se dispusieron de modo que el polioli y el isocianato pueden gotear desde los extremos abiertos de los tubos en posiciones determinadas.

El polioli usado era una resina fenólica modificada con aceites naturales. El isocianato usado era un metileno difenil diisocianato prepolimerizado (p-MDI).

Se suministraron gránulos de urea precalentada al tambor a través de su entrada a una velocidad de 42 kg/hora.

El nivel de recubrimiento de los productos de urea recubiertos finales era del 8,0 % en peso en todos los experimentos. Los gránulos de urea recubiertos al 8,0 % se prepolimerizaron completamente en la salida del tambor. Estos productos se analizaron para determinar la liberación del perfil de nutrientes de acuerdo con el siguiente método.

Método de medición adecuado de liberación lenta

Se añadieron 10 g del 8,0 % en peso de los gránulos de urea recubiertos a 500 mL de agua purificada en un vaso de precipitados. El vaso de precipitados se cubrió con una tapa para evitar la evaporación del agua. La temperatura se mantuvo a (21±0,5) °C con un equipo de control de temperatura. Después de 1 día, se usó espectroscopia

ultravioleta visible (UV-Vis) para determinar la concentración del absorbente en agua (nutrientes liberados a partir de los gránulos recubiertos dentro del agua). El valor de la longitud de onda de la absorción fue de 436 nm.

5 La absorbencia indica cuántos nutrientes se han liberado dentro del agua, es decir, cuanto mayor sea la absorbencia, mayor será la liberación de los nutrientes. La calidad de los gránulos de urea recubiertos final puede determinarse por lo tanto mediante la absorbencia.

Ejemplo 2

10 En la primera zona de aplicación, un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 13,36 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 175 mm lejos de la entrada con un caudal de 12,14 g/min. La relación entre el poliol y el p-MDI era de 1,10. El 1^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 3,64 % en peso.

15 En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 375 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,88 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 10-12 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 450 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,66 g/min. (la relación entre Poliol y p-MDI es de 1,10). El 2^o nivel de recubrimiento de capa era del 2,36 % en peso.

20 En la tercera zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 525 mm lejos de la entrada con un caudal de 6,65 g/min. Esto resulta en un intervalo de aproximadamente 4 minutos entre la segunda y tercera zonas de aplicación. Un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 600 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,31 g/min. (la relación entre Poliol y p-MDI es de 1,10). El 3^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 2,00 % en peso.

25 El tiempo de estabilización después de la última (tercera) dosificación de zona de aplicación fue de aproximadamente 25-30 minutos. El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

30 Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 12,9 % en peso. La capa de polímero recubrió adecuadamente el exterior del gránulo de urea.

Experimento comparativo B: intervalo corto

35 En la primera zona de aplicación, un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 13,36 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal 130 mm lejos de la entrada con un caudal de 12,14 g/min. La relación entre el poliol y el p-MDI era de 1,10. El 1^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 3,64 % en peso.

40 En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 150 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,88 g/min. Esto resulta en un intervalo de aproximadamente 1,5 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 180 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,66 g/min. (la relación entre Poliol y p-MDI es de 1,10). El 2^o nivel de recubrimiento de capa era del 2,36 % en peso.

45 En la tercera zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 200 mm lejos de la entrada con un caudal de 6,65 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 1,5 minutos entre la segunda y tercera zonas de aplicación. Un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 230 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,31 g/min. (la relación entre Poliol y pMDI es de 1,10). El 3^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 2,00 % en peso.

50 El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

55 Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 67,8 % en peso. Una inspección visual de los gránulos reveló que los gránulos no se recubrieron adecuadamente. Muchos gránulos fueron visibles que tenían el mismo color que los gránulos de urea que se suministraron al reactor, indicando que no se formaron recubrimientos en los gránulos de urea. Puede concluirse que los cortos intervalos entre las etapas de aplicación conllevaron a la suficiente propagación de poliol y p-MDI sobre los gránulos.

Ejemplo 3

60 En la primera zona de aplicación, un suministro de poliol se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 12,71 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 175 mm lejos de la entrada con un caudal de 12,10 g/min. (la relación entre poliol y p-MDI es de 1,05). El 1^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 3,54 % en peso.

En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 425 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,24 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 13-15 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 450 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,66 g/min. (la relación entre Polioliol y p-MDI es de 1,05). El 2º nivel de recubrimiento de capa era del 2,41 % en peso.

En la tercera zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 575 mm lejos de la entrada con un caudal de 6,65 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 6-8 minutos entre la segunda y tercera zonas de aplicación. Un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 600 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,31 g/min. (la relación entre Polioliol y p-MDI es de 1,05). El 3º nivel de recubrimiento de capa fue del 2,05 % en peso.

El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 13,7 % en peso. La capa de polímero recubrió adecuadamente el exterior del gránulo de urea.

Experimento comparativo C: nivel demasiado bajo del primer recubrimiento

En la primera zona de aplicación, un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 1,10 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 125 mm lejos de la entrada con un caudal de 1,00 g/min. (la relación entre polioliol y p-MDI es de 1,10). El 1º nivel de recubrimiento de capa era del 0,30 % en peso.

En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 275 mm lejos de la entrada con un caudal de 11,14 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 8-10 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 350 mm lejos de la entrada con un caudal de 12,26 g/min. (la relación entre Polioliol y p-MDI es de 1,10). El 2º nivel de recubrimiento de capa era del 3,34 % en peso.

En la tercera zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 425 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,88 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 4 minutos entre la segunda y tercera zonas de aplicación. Un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 500 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,66 g/min. (la relación entre Polioliol y p-MDI es de 1,10). El 3º nivel de recubrimiento de capa era del 2,36 % en peso.

En la cuarta zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 575 mm lejos de la entrada con un caudal de 6,65 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 4 minutos entre la tercera y cuarta zonas de aplicación. Un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 650 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,31 g/min. (la relación entre Polioliol y p-MDI es de 1,10). El 4º nivel de recubrimiento de capa era del 2,00 % en peso.

El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 38,1 % en peso. El recubrimiento del polímero fue malo. La primera capa de polímero era demasiado fina y no cubrió adecuadamente el gránulo de urea. Esto causó insuficientes capas de polímero y muchos puntos de fuga sobre las superficies de los gránulos recubiertos.

Experimento comparativo D: nivel demasiado alto del primer recubrimiento

En la primera zona de aplicación, un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 22,00 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 175 mm lejos de la entrada con un caudal de 20,00 g/min (la relación entre polioliol y p-MDI es de 1,10). El 1º nivel de recubrimiento de capa era del 6,00% en peso.

En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 300 mm lejos de la entrada con un caudal de 6,65 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 10-12 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de polioliol se posicionó en una posición longitudinal a 375 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,31 g/min. (la relación entre Polioliol y p-MDI es de 1,10). El 2º nivel de recubrimiento de capa era del 2,00 % en peso.

El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 37,3 % en peso. El recubrimiento del polímero fue malo. En la primera aplicación, las cantidades de polioliol y p-MDI eran demasiado altas. Esto llevó a una reacción

insuficientes para formar la primera capa de recubrimiento y una insuficiente propagación de estos componentes sobre los gránulos de urea.

Experimento comparativo E: demasiado polioli en relación con pMDI

5 En la primera zona de aplicación, un suministro de polioli se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 15,15 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 175 mm lejos de la entrada con un caudal de 10,10 g/min. (la relación entre polioli y p-MDI es de 1,50). El 1^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 3,61 % en peso.

10 En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 375 mm lejos de la entrada con un caudal de 6,40 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 10-12 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de polioli se posicionó en una posición longitudinal a 450 mm lejos de la entrada con un caudal de 9,60 g/min (la relación entre Polioli y p-MDI es de 1,50). El 2^o nivel de recubrimiento de capa era del 2,29 % en peso.

15 En la tercera zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 525 mm lejos de la entrada con un caudal de 5,90 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 4 minutos entre la segunda y tercera zonas de aplicación. Un suministro de polioli se posicionó en una posición longitudinal a 600 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,85 g/min. (la relación entre Polioli y p-MDI es de 1,50). El 3^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 2,10 % en peso.

El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

25 Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 28,6 % en peso. El recubrimiento del polímero fue malo, lo que resultó del hecho de que la relación entre el polioli y el pMDI era demasiado alta.

Experimento comparativo F: demasiado poco polioli en relación con pMDI

30 En la primera zona de aplicación, un suministro de polioli se posicionó en una posición longitudinal a 100 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,63 g/min. Un suministro de p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 175 mm lejos de la entrada con un caudal de 11,50 g/min (la relación entre polioli y p-MDI es de 0,75). El 1^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 2,88 % en peso.

35 En la segunda zona de aplicación, un suministro p-MDI se posicionó en una posición longitudinal a 375 mm lejos de la entrada con un caudal de 11,00 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 10-12 minutos entre la primera y segunda zonas de aplicación. Un suministro de polioli se posicionó en una posición longitudinal a 450 mm lejos de la entrada con un caudal de 8,25 g/min. (la relación entre Polioli y p-MDI es de 0,75). El 2^o nivel de recubrimiento de capa era del 2,75 % en peso.

40 En la tercera zona de aplicación, un suministro MDI se posicionó en una posición longitudinal a 525 mm lejos de la entrada con un caudal de 9,60 g/min. Esto resultó en un intervalo de aproximadamente 4 minutos entre la segunda y tercera zonas de aplicación. Un suministro de polioli se posicionó en una posición longitudinal a 600 mm lejos de la entrada con un caudal de 7,20 g/min. (la relación entre Polioli y p-MDI es de 0,75). El 3^{er} nivel de recubrimiento de capa era del 2,37 % en peso.

El tiempo de residencia del material dentro del tambor de reacción fue de aproximadamente 55-60 minutos.

50 Calidad del producto: El valor de liberación de 1 día fue del 29,0 % en peso. El recubrimiento del polímero fue malo, lo que resultó del hecho de que la relación entre el polioli y el pMDI era demasiado baja.

Los resultados se resumen en la Tabla 1:

Exp.	Ajustes del experimento	Liberación de 1 día	Calidad del producto
Ej2	Intervalo de 4-15 minutos después de cada zona de aplicación	12,9%	Bueno
Ej.C B	Intervalo de 1 minuto después de cada zona de aplicación	67,8%	Malo
Ej3	La 1 ^a zona de aplicación se encuentra entre el 0,5-4,0 % de los gránulos núcleo	13,7%	Bueno
Ej.C C	La 1 ^a zona de aplicación se encuentra entre el 0,3% de los gránulos núcleo	38,1%	Malo
Ej.C D	La 1 ^a zona de aplicación se encuentra entre el 6,0% de los gránulos núcleo	37,3%	Malo
Ej.C	La relación entre Polioli y PMDI es de 1,5	28,6%	Malo

ES 2 637 663 T3

E			
Ej.C F	La relación entre Polioliol y PMDI es de 0,75	29,0%	Malo

También se midieron las propiedades de liberación después de 7 días y 14 días. Las liberaciones aumentaron para todos los experimentos, pero las liberaciones después de 7 días y 14 días fueron mucho menores en los Ej2 y 3 que en EjC.B-F.

5 Comparación del Ej.2 y Ej.C B muestran que un intervalo suficiente (al menos 2 minutos) es necesario para que se forme un buen recubrimiento.

Comparación del Ej.3, Ej.C C y EjC. D muestran que la primera capa de recubrimiento debe formarse a cierta relación de peso (0,5-4,0 % en peso) con respecto a los gránulos núcleo para que se forme un buen recubrimiento.

10 Comparación del Ej.2, Ej.C E y Ej.C. F muestran que es necesaria una cierta relación (aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3) de grupos de hidroxilo en el polioliol a grupos NCO en el isocianato al final de cada una de las zonas de aplicación para que se forme un buen recubrimiento.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir gránulos de fertilizante recubierto con poliuretano que comprende gránulos núcleo en un tambor rotativo,
 5 en el que el tambor comprende una entrada y una salida y zonas de aplicación n dispuestas a lo largo de la dirección longitudinal del tambor entre la entrada y la salida, siendo n un número íntegro de al menos 2 y en el que cada una de las zonas de aplicación está seguida de una zona de curado, en el que la zona de curado después de cada zona de aplicación está dispuesta para permitir un intervalo de al menos 3 minutos antes de la aplicación en la zona de aplicación sucesiva, en el que el polioliol y el isocianato se aplican en la primera zona de aplicación a una relación del 0,5-4 % en peso de los gránulos núcleo, el proceso comprendiendo las etapas de:
- 10 A) suministrar continuamente los gránulos núcleo a la entrada del tambor rotativo, proporcionando de este modo un flujo de los gránulos núcleo en la dirección desde la entrada hacia la salida,
 15 B1) aplicar un polioliol y un isocianato a los gránulos núcleo en cada una de las zonas de aplicación n, estando la relación de grupos de hidroxilo en el polioliol a 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,
 B2) reaccionar el polioliol y el isocianato para formar una capa de poliuretano libre de adherencia en cada una de las zonas de curado n y
 20 C) recoger continuamente los gránulos de fertilizante recubierto con poliuretano de la salida,
- en el que el polioliol se aplica primero y el isocianato se aplica en una posición longitudinal más cerca de la salida en la primera zona de aplicación o el polioliol y el isocianato se aplican de forma sustancialmente simultánea en cada una de las zonas de aplicación.
 25
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que n es un número entero de entre 2 y 15, preferentemente entre 2 y 7.
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la zona de curado después de cada zona de aplicación está dispuesta para permitir un intervalo de 3-15 minutos, preferiblemente 3-5 minutos, antes de la aplicación en la zona de aplicación sucesiva.
 30
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los gránulos núcleo se suministran a la entrada del tambor de modo que el tiempo de residencia en el tambor es de 20-90 minutos.
 35
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poliuretano recubierto es del 3-20 % en peso, preferiblemente del 4-15 % en peso, de los gránulos núcleo.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polioliol y el isocianato se aplican de manera sustancialmente simultánea en cada una de las zonas de aplicación.
 40
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se introduce al tambor un catalizador para la reacción del polioliol y el isocianato.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tambor está provisto con deflectores que se extienden cada uno de forma sustancial en la dirección longitudinal del tambor y que tienen una altura del 1-10 % del diámetro del tambor.
 45
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los gránulos núcleo comprenden al menos un compuesto fertilizante seleccionado a partir del grupo que consiste en urea, sulfato de potasio, cloruro de potasio, fosfato de amonio, nitrato de amonio y una urea que contiene fertilizantes compuestos.
 50
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polioliol y el isocianato se aplican en la primera zona de aplicación a una relación del 1-3 % en peso de los gránulos núcleo.
 55
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polioliol se aplica primero y el isocianato se aplica en una posición longitudinal más cerca de la salida en la primera zona de aplicación.
 60

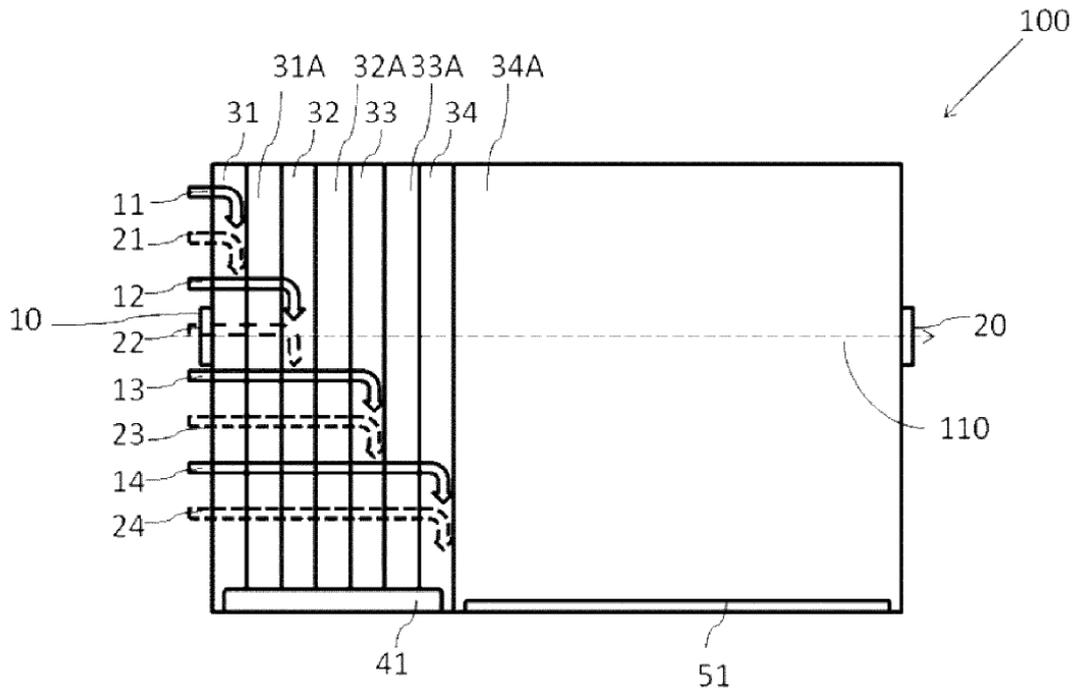


Fig. 1

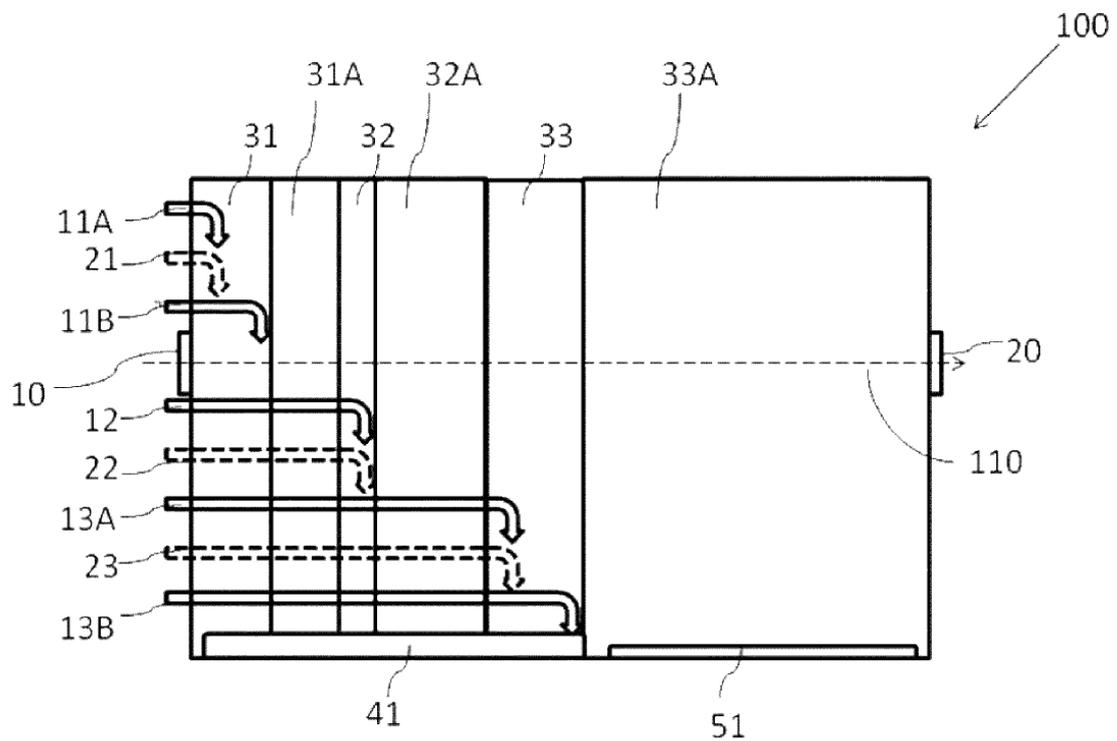


Fig. 2

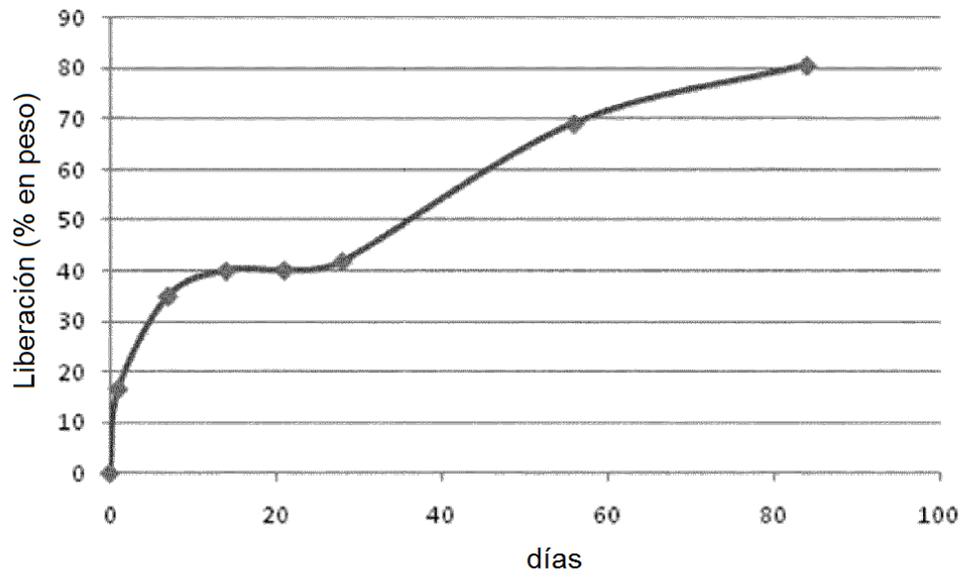


Fig. 3

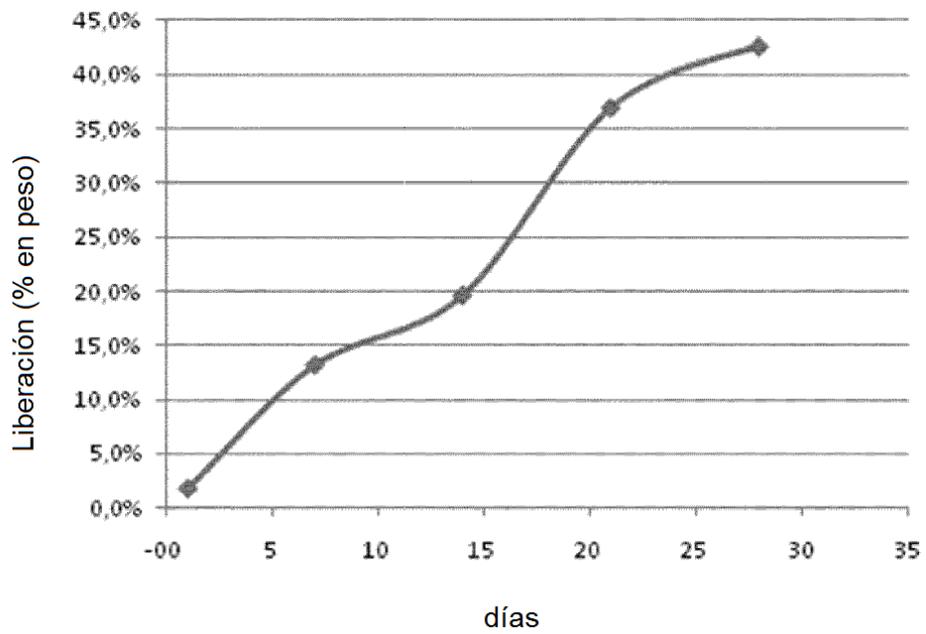


Fig. 4