

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 025**

51 Int. Cl.:

C05G 3/00 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

B01J 8/10 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2005 PCT/CA2005/000906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2005 WO05121053**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2005 E 05758717 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 1784373**

54 Título: **Proceso para producir un producto recubierto**

30 Prioridad:

14.06.2004 US 868646

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

21.11.2017

73 Titular/es:

**AGRIUM INC. (100.0%)
13131 LAKE FRASER DRIVE S.E.
CALGARY, ALBERTA T2J 7E8, CA**

72 Inventor/es:

**XING, BAOZHONG;
EASTHAM, J., DAVID y
WYNNYK, NICK, P.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 025 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 producto recubierto

5 Campo

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un recubrimiento delgado, sustancialmente uniforme sobre un producto, preferentemente un producto de liberación controlada, y más preferentemente un fertilizante.

10 Antecedentes

Los fertilizantes se han utilizado durante muchos años para complementar los nutrientes en los medios de cultivo.

15 En los últimos años, el campo de los fertilizantes se ha centrado en técnicas para suministrar cantidades controladas de nutrientes vegetales al suelo o a otros medios de cultivo. Los objetivos de la liberación controlada de fertilizantes son: 1) asegurar que las plantas en crecimiento no se vean privadas de nutrientes, y 2) asegurarse de que se evite el sobreabastecimiento de nutrientes. Un sobreabastecimiento de nutrientes puede resultar en toxicidad para las plantas o pérdidas por lixiviación. La liberación controlada de fertilizantes proporciona una mejora en la eficiencia del uso de fertilizantes y puede reducir la tasa y la frecuencia de la aplicación de nutrientes.

20 Un producto de liberación controlada que tiene un bajo peso de recubrimiento o un recubrimiento delgado es deseable para ahorrar costes de fabricación, ya que se requiere menos recubrimiento. Sin embargo, para tener un buen perfil de liberación lenta, el recubrimiento debe ser sustancialmente uniforme. Esto es difícil de conseguir en un recubrimiento delgado, porque durante los procesos de recubrimiento convencionales el recubrimiento a menudo resulta dañado o se deteriora su integridad.

25 Sorprendentemente se ha encontrado que, si el proceso de recubrimiento se separa en dos etapas, una etapa de aplicación y una etapa de estabilización, en la que se usan diferentes parámetros operativos (es decir, manipulación mecánica del sustrato y sustrato recubierto) para cada paso, se puede liberar un producto de liberación controlada con un bajo peso de recubrimiento y un buen perfil de liberación lenta.

30 Un único parámetro operativo entre etapas de aplicación y estabilización del látex en un fertilizante se describe en las patentes US 5.089.041 y US 5.186.732, en las que se utiliza un único lecho fluidizado para ambas etapas. Un proceso similar se describe en las patentes US 5.188.654, US 5.256.181 y US 5.435.821 para la aplicación de polímero a un fertilizante.

35 En una serie de patentes de Moore (patentes US 4.711.659, US 4.804.403 y US 4.969.947) se crea una capa superior polimérica aplicando a un fertilizante una primera capa que se une químicamente al fertilizante y una segunda capa que se une químicamente a la primera capa. Aunque en los Ejemplos para la etapa de aplicación se describe un tambor de rotación rápida, no se describe un cambio del parámetro de funcionamiento para la etapa de estabilización.

40 Un proceso para recubrir un fertilizante con polímero también se describe en la patente US 6.358.295. El movimiento de volteo descrito para la etapa de aplicación aparentemente se mantiene para la etapa de estabilización.

45 También se ha sugerido que cuando se aplica un recubrimiento de polímero, las partículas de fertilizante se deben mantener en movimiento a baja cizalladura y bajo impacto, unas con respecto a otras durante el proceso de recubrimiento (es decir, mezcla suave): patentes US 5.538.531, US 5.851.261, US 5.698.002, US 6.358.296, US 6.364.925 y US 6.503.288.

50 Los recubrimientos de material compuesto que comprenden un polímero y un aditivo/carga también se han descrito en las patentes US 6.663.686, US 2004/0020254 y US 2004/0016276, pero en la patente y en las publicaciones solo se describe un único parámetro operativo.

55 Además de recubrimientos poliméricos, también se han utilizado otros recubrimientos, tales como un recubrimiento de cemento o de cemento/elastómero (patente US 4.023.955); una amina o mezcla de amina con una cera microcristalina, parafina o cera sintética (patente US 6.475.259); una combinación de aceite mineral de alquilamina (patentes US 4.150.965 y US 4.220.463); y un aglutinante de urea-lignosulfonato (patente US 5.238.480). En estos casos tampoco se han descrito parámetros operativos diferentes para las etapas de aplicación y estabilización.

60 También se ha descrito un material de recubrimiento a base de nitrógeno para calcio en las patentes US 5.997.601 y US 5.917.110. En estas patentes no se describe un cambio en los parámetros operativos entre las etapas de aplicación y estabilización. En estas patentes se evita el problema de aglomeración de partículas recubiertas mediante la aplicación de un agente acondicionador.

65

La bibliografía de patentes también describe el recubrimiento de un fertilizante con azufre solo o en combinación con un polímero u otro material de recubrimiento. Hay problemas inherentes en el recubrimiento de un fertilizante con azufre. En fertilizantes recubiertos únicamente con azufre, se deben utilizar parámetros específicos de procesamiento para evitar formas indeseables del azufre, que se agrietan, dando como resultado la pérdida de propiedades de liberación controlada (véase por ejemplo las patentes US 3.903.333 o US 5.405.426). Puede ser necesario el tratamiento previo del fertilizante para evitar estos problemas: patentes US 3.903.333 y US 5.653.782.

El control de la temperatura en todo el proceso de recubrimiento también es un factor clave (patente US 3.903.333).

Las propiedades de liberación controlada de fertilizantes recubiertos con azufre también se pueden mejorar utilizando una capa superior de polímero como en el caso de las patentes US 5.219.465, US 5.405.426 y US 5.466.274. También se han empleado selladores a base de cera (patentes US 4.042.366, US 5.300.135, US 5.466.274, US 5.478.375 y US 5.984.994). También se han hecho intentos para mejorar las propiedades de liberación controlada de fertilizantes con recubrimiento de azufre, mezclando mecánicamente el azufre y el fertilizante (patente US 4.857.098). También se han empleado fertilizantes recubiertos de polímero-azufre-polímero (patente US 6.338.746).

La patente EP1121975 describe un proceso para recubrimiento multicapa de material granulado a granel.

El documento WO93/06941 describe un proceso para el recubrimiento continuo de partículas de sustrato fertilizante usando una pluralidad de lechos fluidizados.

La patente US 3.365.288 describe fertilizantes de acción lenta y su producción por recubrimiento de fertilizantes con aceites secantes y a continuación el secado de los recubrimientos.

La patente GB 2.064.995 describe un método de granulación que utiliza un lecho fuente. La patente US 4.857.098 describe la producción de gránulos de urea recubiertos con azufre.

Las patentes US 5.858.094 y US 6.537.611 describen sistemas de máquinas y procesos para producir fertilizante de liberación controlada resistente al desgaste.

La patente US 2005/076687 describe un método y un aparato para recubrir fertilizante en gránulos u otra forma para impartir características de liberación en el tiempo y el producto de gránulo recubierto resultante.

Sumario

En un primer aspecto amplio de la invención, se proporciona un proceso para recubrir de forma sustancial uniformemente un sustrato, en el que el sustrato recubierto está sustancialmente libre de defectos superficiales.

Por consiguiente, en un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso para producir un producto recubierto que comprende: (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; en el que el parámetro operativo del contacto sustrato-sustrato y del sustrato recubierto-sustrato recubierto difiere entre la etapa a) y la etapa b), de manera que en la etapa b) se minimiza el contacto.

En un aspecto adicional de la invención, el proceso en dos etapas de la invención aumenta la productividad mediante la optimización de los parámetros operativos entre las etapas de aplicación y de estabilización.

De acuerdo con una realización que no forma parte de la presente invención, se proporciona un aparato para producir un producto recubierto que comprende: (a) medios para recubrir un sustrato con un material de recubrimiento para formar un sustrato recubierto; (b) medios para estabilizar el sustrato recubierto para formar el producto recubierto; y (c) medios para proporcionar diferentes parámetros de funcionamiento para recubrir el sustrato y estabilizar el sustrato recubierto, con lo que los medios para estabilizar el sustrato recubierto minimizan el contacto entre las partículas de sustrato recubiertas.

La presente invención se refiere a un proceso para producir un producto recubierto en un tambor giratorio que comprende:

- a) recubrir un sustrato con un material de recubrimiento en una zona de aplicación del tambor giratorio que gira a una primera velocidad circunferencial del tambor para formar un sustrato recubierto; y
- b) estabilizar el material de recubrimiento sobre el sustrato recubierto en una zona de estabilización del tambor giratorio que gira a una segunda velocidad circunferencial para formar el producto recubierto;

en el que la primera velocidad circunferencial del tambor se mantiene en el intervalo de aproximadamente 14 metros por minuto a aproximadamente 40 metros por minuto y la segunda velocidad circunferencial del tambor se mantiene

en el intervalo de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % de la primera velocidad circunferencial del tambor para una duración de entre aproximadamente 0,5 minutos a aproximadamente 20 minutos, y en que el material de recubrimiento comprende cera C_{30}^+ y un polímero termoestable formado por reacción de aceite de ricino, o una mezcla de aceite de ricino con otros polioles, y un isocianato, o una mezcla de isocianatos.

5 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un perfil de liberación controlada que muestra el efecto de las RPM del tambor sobre la velocidad de liberación.

10 La Figura 2 es un perfil de liberación controlada que muestra el efecto de las RPM sobre la velocidad de liberación después de un ensayo simulado de daño.

La Figura 3 es un perfil de liberación controlada que muestra el efecto de la premezcla ultrasónica de monómeros.

15 Descripción detallada

El proceso de la invención puede aplicarse a una diversidad de sustratos, prefiriéndose el fertilizante o los materiales nutrientes de las plantas u otros sustratos relacionados con la agricultura. Sin embargo, otros ejemplos de sustratos incluyen fármacos, vitaminas, etc.-cualquier sustrato para el cual sería beneficioso un recubrimiento delgado, sustancialmente uniforme (por ejemplo, la liberación controlada).

Si se recubre un fertilizante o un material nutritivo de la planta, el fertilizante o material nutritivo de la planta preferentemente comprende un compuesto soluble en agua. Preferentemente, el nutriente vegetal comprende un compuesto que contiene nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, micronutrientes, o una mezcla de los mismos. Un nutriente vegetal preferido comprende urea. Otros ejemplos de nutrientes vegetales útiles son sulfato amónico, fosfato amónico, fosfato diamónico y mezclas de los mismos. Ejemplos de micronutrientes útiles incluyen cobre, zinc, boro, manganeso, hierro y mezclas de los mismos. Los materiales nutritivos vegetales útiles también se describen en las patentes US 5.538.531 y US 6.358.296. En un sustrato se usa un recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Se utiliza un recubrimiento termoendurecido. El polímero termoestable es un poliuretano o un poliuretano sustituido. Como se define en la reivindicación 1, el polímero termoestable se forma haciendo reaccionar un polioliol o una mezcla de polioles y un isocianato o una mezcla de isocianatos. El polioliol es aceite de ricino o una mezcla de aceite de ricino con otros polioles. El otro polioliol puede ser cualquier polioliol terminado en hidroxilo, tal como un poliéter, poliéster, policarbonato, polidieno, policaprolactona, o una mezcla de los mismos. Se prefieren polioles tales como polihidrocarburos terminados en hidroxilo, poliformales terminados en hidroxilo, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroximetilo, perfluorometilenos terminados en hidroximetilo, poli (alquilen-éter-glicoles), polialquilen-arileno-éter-glicoles y polialquilen-éter-trioles. Los polioles preferidos incluyen polietilenglicoles, poliésteres de ácido adípico-etilenglicol, poli (butilenglicol), poli (propilenglicol) y polibutadieno terminado en hidroxilo (véase, por ejemplo, la patente británica N.º 1.482.213). Los más preferidos son polioléteres y más preferidos son polioléteres que tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 20.000, más preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 10.000 y lo más preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 8.000.

Los polioles preferidos se describen también en la patente US 5.538.531. En la patente US 5.538.531 se describen polioles que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo, y preferentemente tienen al menos un resto alifático $C_{10}-C_{22}$.

El polioliol también puede derivarse de fuentes naturales, tales como soja, maíz, canola y similares. Los polioles derivados de fuentes naturales se pueden usar tal cual o se pueden usar para derivar un polioliol sintético, tal como un polioliol sintético a base de aceite de soja, que está disponible en el mercado en Urethane Soy Systems Corp. (Princeton, Illinois).

Otra clase útil de polioles son los oleo-polioles, tal como se describe en la patente US 6.358.296.

También se puede usar una mezcla de polioles, por ejemplo, aceite de ricino con etilenglicol, aceite de ricino con oleo polioliol, aceite de ricino con polietilenglicol, aceite de ricino con polipropilenglicol, o una mezcla de polipropileno (o polietileno) glicol de diferentes grupos terminales y pesos moleculares.

También se puede usar cualquier isocianato adecuado. Generalmente, el compuesto de isocianato adecuado para su uso puede representarse por la fórmula general:



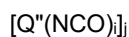
en la que i es un número entero de dos o más y Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i . Q puede ser un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo alquilen o arileno). Además, Q puede representarse por la fórmula:

Q¹-Z-Q¹

en la que Q¹ es un grupo alquileo o arileno y Z se selecciona del grupo que comprende -O-, -OQ¹-, CO-, -S-, -S-Q¹- S- y SO₂-. 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 toluileno, diisocianatos de clorofenileno, diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de naftaleno, 1,5-diisocianato de trifenilmetano, 4,4'4'-trisisocianato de isopropilbenceno y alfa-4-diisocianato de isopropilbenceno.

En otra realización, Q también puede representar 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 como prepolímero. Generalmente, un prepolímero se puede preparar haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un compuesto de isocianato (como se ha descrito anteriormente) con un compuesto que contiene hidrógeno activo, preferentemente los polioles descritos anteriormente. En esta realización, el poliisocianato, por ejemplo, se puede utilizar 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 poliol.

En otra realización, el compuesto de isocianato adecuado para su uso en el proceso de la presente invención se puede seleccionar entre dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos y entre diisocianatos poliméricos que tienen la fórmula general:



en la que tanto i y j son números enteros que tienen un valor de 2 o más, y Q'' es un radical orgánico polifuncional. Dichos isocianatos se pueden usar 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 radical monofuncional o polifuncional. Ejemplos de compuestos de isocianato que caen dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato etilfosfónico, diisocianato fenilfosfónico, compuestos que contienen un grupo =Si-NCO, compuestos de isocianato derivados de sulfonamidas (QSO₂NCO), ácido ciánico y ácido ticiánico.

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

Ejemplos no limitantes de 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, 2,4'-diisocianato de 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-ciclohexano, p-fenilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, 1,4-naftaleno-diisocianato, dianisidina-diisocianato, bitolueno-diisocianato, 1,4-xilileno diisocianato, 1,3-xilileno-diisocianato, bis-(4-isocianatofenil) metano, bis-(3-metil-4-isocianatofenil) metano, polimetileno-polifenilpolisocianatos y mezclas de los mismos.

Los isocianatos particularmente preferidos son los descritos en las patentes US 5.538.531 y US 6.358.296.

Para algunos recubrimientos se puede preferir una mezcla de isocianato.

Preferentemente, el poliol y el isocianato se utilizan en cantidades tales que la relación de grupos NCO en el isocianato a grupos hidroxilo en el poliol está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0, más preferentemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2,0 y lo más preferentemente de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1. Se incluye una cera C₃₀⁺ en el recubrimiento como aditivo. Se pueden incluir otros aditivos en los materiales de recubrimiento. Por ejemplo, si los materiales de recubrimiento son hidrófilos, entonces serán compatibles con superficies de sustrato hidrófilo y serán fáciles de esparcir sobre la superficie. Sin embargo, si los materiales de recubrimiento son hidrófobos, habrá dificultad para esparcir los materiales de recubrimiento sobre la superficie del sustrato. En estas circunstancias, se pueden usar aditivos como agentes humectantes, agentes de flujo, agentes niveladores y agentes de acoplamiento para mejorar la capacidad de esparcimiento. Si la viscosidad del recubrimiento es alta, también se puede usar un aditivo para mejorar la capacidad de esparcimiento.

Otra función de los aditivos es aumentar la hidrofobicidad del recubrimiento. Los aditivos hidrófobos reducen la velocidad de liberación del sustrato recubierto.

Los aditivos preferidos son aditivos orgánicos, tales como productos derivados del petróleo, productos del carbón, productos naturales y productos sintéticos. También se pueden usar lubricantes derivados de éstos. Los aditivos orgánicos ejemplares incluyen aditivos de recubrimiento disponibles en el mercado y aditivos de pintura (tales como

agentes humectantes, agentes de flujo, agentes niveladores y agentes de acoplamiento), cera, aceite de parafina, betún, asfalto, aceite derivado de carbón, aceite de canola, aceite de soja, aceite de coco, aceite de linaza, aceite de tung, cera vegetal, grasa animal, cera animal, y productos forestales tales como aceite de resina, aceite de resina modificado, brea de taloíl y alquitrán. También se pueden usar mezclas de estos materiales. Los aditivos orgánicos particularmente preferidos son materiales hidrófobos. La cera es una cera C₃₀₊, tal como las que están disponibles en el mercado de Chevron Phillips Chemical Company.

La cantidad de aditivo orgánico puede variar, dependiendo de su fin en la mezcla. Por ejemplo, para algunos aditivos disponibles en el mercado, se puede usar una cantidad tan baja como el 0,001 % en peso de la composición de recubrimiento.

Los aditivos orgánicos preferidos y sus cantidades son aquellos que mejoran el perfil de liberación y la manipulación mecánica del sustrato recubierto con polímero.

El proceso de la invención comprende una primera etapa de aplicación en la que un recubrimiento se aplica uniformemente a un sustrato, seguido de una segunda etapa de estabilización en la que se minimiza el contacto entre las partículas recubiertas o el movimiento relativo de las mismas. En cada una de estas etapas, los parámetros operativos son diferentes, de forma preferente sustancialmente diferentes.

La etapa de aplicación seguida por la etapa de estabilización puede repetirse tantas veces como sea necesario o como se desee para formar múltiples capas de recubrimiento sobre el sustrato.

Vale la pena señalar que el sustrato no tiene por qué ser esférico y los sustratos no esféricos no tienen por qué retirarse antes del recubrimiento. El presente proceso se puede usar para recubrir toda una corriente de sustrato a medida que se produce en un granulador o similar.

La etapa de aplicación se realiza en un tambor giratorio. De acuerdo con una realización que no forma parte de la presente invención, la etapa de aplicación se puede llevar a cabo en un mezclador (tal como un mezclador de tornillo o un mezclador de cinta) o en un lecho fluidizado. En la etapa de aplicación es deseable una agitación vigorosa. La intensidad del volteo, mezcla o rotación del sustrato se puede controlar mediante la velocidad de rotación del tambor (por ejemplo, RPM), aumentando o disminuyendo el diámetro del tambor, por medios mecánicos, tal como mediante la adición de un mezclador rotatorio, deflectores o arados, o por combinaciones de los mismos. Estos y otros métodos para controlar la velocidad de rotación de un sustrato en un tambor giratorio son conocidos por un experto en la técnica. Es deseable un volteo, mezcla o rotación intensa o rápida de las partículas; tal como se consigue mediante una velocidad rápida del tambor. Una velocidad de tambor preferida es superior a aproximadamente 15 rpm, preferentemente, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 40 rpm, más preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 rpm, e incluso más preferentemente de aproximadamente 24 rpm, para un tambor que tiene un diámetro de aproximadamente 1 pie (30,5 cm).

El movimiento de partículas dentro del tambor se puede describir por la velocidad lineal media.

La velocidad lineal media (v_{ave}) de una partícula que se mueve en la circunferencial de un tambor giratorio puede expresarse mediante la siguiente fórmula (I):

$$v_{ave} = 2\pi (r/t) \quad (I)$$

en la que r es el radio del tambor y t es el tiempo para una rotación del tambor.

Así, aumentando el radio del tambor, se puede aumentar la velocidad lineal media de las partículas.

La velocidad lineal media también puede aumentarse aumentando las RPM del tambor.

En la etapa de aplicación, es deseable una alta velocidad lineal. La velocidad del tambor en términos de circunferencial es superior a aproximadamente 14 mpm (metros por minuto), entre aproximadamente 14 y aproximadamente 40 mpm, más preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 mpm e incluso más preferentemente de aproximadamente 24 mpm.

Sin embargo, la fórmula (I) anterior para la v_{ave} y las velocidades de tambor preferidas indicadas anteriormente solo son válidas cuando la superficie interior del tambor es lisa. Cuando el tambor incluye deflectores, el movimiento de la partícula se ve influido por la estructura deflECTORA. Las velocidades de tambor preferidas anteriormente mencionadas variarán, por lo tanto, con cambios estructurales en el tambor con el fin de obtener resultados de mezcla y resultados de esparcimiento óptimos de los materiales de recubrimiento sobre los gránulos de sustrato.

El movimiento de partícula dentro del tambor también se puede describir por la relación de RPM/CRPM del tambor (RPM críticas). Las RPM críticas son las RPM en las que una única partícula se mantiene estacionaria sobre el borde del tambor debido a las fuerzas centrífugas.

Las CRPM (N_c) vienen dadas por la siguiente fórmula (II):

$$N_c = \sqrt{(g/2\pi^2 D)} \quad (II)$$

5 en la que D es el diámetro del tambor y g es la aceleración gravitacional.

Por lo tanto, al aumentar el diámetro del tambor, las CRPM se pueden reducir.

10 En la etapa de aplicación, una relación deseable de RPM/CRPM está en el intervalo de aproximadamente el 13-60 %.

15 En una realización preferida, la relación RPM/CRPM es del 15-50 %, más preferentemente entre aproximadamente el 17 y aproximadamente el 45 %, más preferentemente todavía entre aproximadamente el 20 y aproximadamente el 40 % e incluso más preferentemente de aproximadamente el 25-35 %.

20 El intervalo anterior para la relación RPM/CRPM, sin embargo, solo es válido cuando la superficie interior del tambor es lisa. Cuando el tambor incluye deflectores, el movimiento de la partícula se ve influido por la estructura deflectora. Las relaciones preferidas mencionadas anteriormente variarán, por lo tanto, con cambios estructurales en el tambor con el fin de conseguir resultados de mezcla y resultados de esparcimiento óptimos de los materiales de recubrimiento sobre los granúlos de sustrato.

25 La duración de la etapa de aplicación dependerá de una serie de factores, incluyendo la velocidad de cambio en la viscosidad del material de recubrimiento. Durante el proceso de polimerización para un polímero termoestable, la viscosidad del material de recubrimiento aumentará con el grado de polimerización, que está relacionado con el tiempo. Cuando la viscosidad alcanza un cierto valor, la etapa de aplicación debe cesar y debe comenzar la etapa de estabilización. Si la viscosidad de las materias primas de recubrimiento es baja y el aumento de la viscosidad es lento con el tiempo, entonces se puede aplicar una etapa de aplicación más larga y una agitación menos vigorosa que cuando la viscosidad de las materias primas de recubrimiento es alta y el aumento de viscosidad es rápido con el tiempo.

30 La temperatura también juega un papel importante en el cambio en la viscosidad de los materiales de recubrimiento. Cuanto mayor sea la temperatura, más rápido será el incremento de la viscosidad y, por consiguiente, se requerirá un tiempo de recubrimiento más corto y una agitación más vigorosa para conseguir un sustrato uniformemente recubierto sustancialmente libre de defectos superficiales.

35 En cualquier caso, cuando la agitación o mezcla es potente, la etapa de aplicación será de una duración más corta.

40 Si se proporciona una fuerte agitación, se puede usar una temperatura de recubrimiento más alta y el tiempo para la etapa de aplicación disminuye. Un tiempo de recubrimiento más corto aumentará la productividad.

45 Con el fin de conseguir un recubrimiento uniforme, sustancialmente exento de defectos superficiales, (1) la duración de la etapa de aplicación, (2) la viscosidad del material de recubrimiento, (3) el grado de agitación o mezcla y (4) la temperatura de la etapa de aplicación se optimizan de acuerdo con las consideraciones anteriores.

50 La combinación óptima de estos parámetros depende en gran medida de la naturaleza de los materiales de recubrimiento y del equipo utilizado para el proceso de recubrimiento. La combinación óptima de estos parámetros se puede determinar mediante experimentación rutinaria.

55 Cuando se usan un polioli y un isocianato para un recubrimiento, la etapa de aplicación generalmente requerirá aproximadamente 2 minutos en un tambor giratorio que tiene un diámetro de aproximadamente 1 pie (30,5 cm), girando a aproximadamente 24 rpm y que se mantiene a una temperatura de aproximadamente 75 °C. Los componentes de recubrimiento en forma, por ejemplo, de masas fundidas de polímeros, o componentes reactivos o soluciones o mezclas de los mismos, se pueden poner en contacto de forma secuencial o simultánea con la superficie del sustrato. Si los componentes de recubrimiento se ponen en contacto con la superficie del sustrato de forma simultánea, normalmente se usa una premezcla de polímero (en la que los componentes se hacen reaccionar o se mezclan parcialmente antes de la aplicación) o se usa un prepolímero como se ha descrito anteriormente. Si se utilizan otros aditivos, tales como aditivos orgánicos, estos se pueden premezclar con uno o más de los componentes o el prepolímero o la premezcla o se pueden aplicar secuencialmente a la superficie del sustrato en cualquier orden con los componentes, el prepolímero o la premezcla. Los componentes de recubrimiento se pueden introducir en el tambor por cualquier medio, tal como por pulverización o por goteo sobre la superficie de las partículas o en el lecho de sustrato. Además, algunos de los componentes de recubrimiento se pueden añadir al sustrato antes de que el sustrato se añada al aparato de recubrimiento.

65 Una vez que se ha aplicado el recubrimiento y se ha conseguido un recubrimiento uniforme, se lleva a cabo la etapa de estabilización. Para la etapa de estabilización, se minimiza el contacto entre las partículas recubiertas. Un medio

para minimizar el contacto es minimizar la agitación brusca de las partículas recubiertas. El contacto entre las partículas recubiertas se reduce al mínimo para minimizar el daño al recubrimiento, tal como el recubrimiento que se arranca del sustrato recubierto y/o cuevas o depresiones que se forman sobre el recubrimiento. Los daños en el recubrimiento pueden dar lugar a un grosor de recubrimiento irregular. La etapa de estabilización es la etapa de curado del polímero para polímeros termoestables. Durante la etapa de curado para polímeros termoestables, la viscosidad del polímero aumenta significativamente, y el polímero se vuelve grueso. Cuando la viscosidad alcanza un cierto valor, los materiales de recubrimiento se volverán adherentes. El periodo de tiempo medido desde el comienzo de la reacción de polimerización hasta esta etapa "adherente" se denomina "tiempo de gelificación".

Usando procesos de recubrimiento tradicionales, durante el curado, especialmente durante el tiempo de gelificación, los gránulos de fertilizante recubiertos entran en contacto dando lugar a grumos que se aglutinan juntos y defectos (tales como un grosor de recubrimiento irregular, cráteres, rasgaduras, agujeros, etc.) que se forman sobre la superficie de recubrimiento. Para evitar o reducir el número de defectos, el contacto entre las partículas recubiertas debe minimizarse durante la etapa de estabilización.

Una vez más, un medio para minimizar el contacto es minimizar la agitación brusca de las partículas recubiertas.

La etapa de estabilización se puede realizar en cualquier aparato que consiga el resultado de minimizar el contacto entre partículas recubiertas. Según la presente invención se utiliza un tambor giratorio. De acuerdo con una realización que no forma parte de la presente invención, se puede usar un mezclador de tornillo, un mezclador de cinta o un lecho fluidizado para la etapa de estabilización. Si se utiliza un tambor giratorio, sin deflectores, etc., la velocidad del tambor debería ser lenta, preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % de la etapa de aplicación, más preferentemente de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 %, aún más preferentemente de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 80 %, y aún más preferentemente de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 80 %. Si se usara un tambor que tuviera un diámetro de aproximadamente 1 pie (30,5 cm), preferentemente, la velocidad del tambor sería inferior a aproximadamente 15 rpm, más preferentemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 15 rpm, más preferentemente todavía entre aproximadamente 2 y aproximadamente 12 rpm, e incluso más preferentemente todavía entre aproximadamente 3 y aproximadamente 12 rpm. Al disminuir el tamaño del tambor (por ejemplo, de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % del tamaño del tambor en la etapa de aplicación), la velocidad lineal media de las partículas y la relación RPM/CRPM también disminuirán, minimizando el contacto entre partículas recubiertas y la agitación brusca de las partículas. El volteo, mezcla o rotación de las partículas también se pueden controlar mediante medios mecánicos, tales como la estructura de deflector.

La duración de la etapa de estabilización depende del recubrimiento y de la temperatura seleccionada. Generalmente, para los recubrimientos poliméricos, la estabilización durará entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20 minutos, preferentemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 minutos, más preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8 minutos, y más preferentemente todavía, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 minutos.

Otros parámetros de procesamiento, tales como temperaturas de post-estabilización y los tiempos de enfriamiento, dependerán de la naturaleza del sustrato a recubrir y de la naturaleza del polímero que se utiliza como recubrimiento.

El proceso de la invención se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. El aparato de la invención puede ser un equipo de una sola pieza o un equipo de dos o más piezas. Se pueden utilizar diferentes combinaciones de equipo para el aparato, tal como un primer tambor giratorio en secuencia con un segundo tambor giratorio, girando a diferentes velocidades, con diferentes diámetros, etc.; un tambor individual giratorio que cambia su potencia de mezcla en mitad de la operación; un tambor individual giratorio que tiene dos regiones de diferentes diámetros; etc.

Un aparato preferido es un tambor individual, que cambia su potencia de mezcla en mitad de la operación ajustando la estructura del tambor, tal como, la estructura deflectora y los ángulos deflectores, utilizando dispositivos mecánicos adicionales (tales como un mezclador giratorio en el lecho de sustrato, un dispositivo en forma de peine sumergido en el lecho de sustrato o barras de mezcla), modificando los diámetros, y/o modificando la velocidad (por ejemplo, un tambor equipado con un variador de velocidad).

Los dispositivos que mejoran la potencia de mezcla en la etapa de aplicación incluyen agitadores, peines o barras mezcladoras, o deflectores. Si se utiliza un tambor individual con una zona de aplicación y estabilización, se pueden incluir diferentes estructuras deflectoras en cada zona. Si se utilizan diferentes estructuras deflectoras en cada zona, se podría utilizar un deflector más alto en la zona de aplicación que en la zona de estabilización, o bien se podrían utilizar deflectores que tengan un ángulo diferente a lo largo de la longitud axial del tambor en las zonas de aplicación y estabilización. Si en las zonas de aplicación y estabilización se utilizan deflectores que tienen ángulos diferentes a lo largo de la longitud axial, entonces el ángulo se debe seleccionar en la zona de aplicación que ayude a mezclar el sustrato y/o que mueva el sustrato hacia atrás para aumentar la potencia de mezcla y el tiempo de mezcla relativo. También se pueden usar deflectores en la zona de aplicación que tengan una estructura de peine o de onda que mejore la mezcla. También se pueden seleccionar dispositivos para la zona de aplicación para

minimizar el daño del recubrimiento. La zona de estabilización puede tener deflectores a lo largo de la longitud axial del tambor que ayuden a minimizar la perturbación del recubrimiento sobre el sustrato para reducir el daño al recubrimiento. Los deflectores en la zona de estabilización se pueden seleccionar de manera que el ángulo y/o la forma contribuyan a minimizar el daño al recubrimiento. Si se utiliza más de una pieza de equipo para las etapas de aplicación y estabilización, se pueden seleccionar agitadores, peines o barras mezcladoras o deflectores de acuerdo con los principios anteriores para cada una de las etapas de aplicación y estabilización.

Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración y no a modo de limitación.

Ejemplo 1

Se cargó una muestra de 1 kg de urea en un tambor de 12 pulgadas (30,5 cm) de diámetro y se calentó mientras se giraba a 75 °C con una pistola térmica eléctrica. Una mezcla del 18 % en peso de cera C₃₀⁺ en aceite de ricino se calentó a 115 °C en una estufa eléctrica. Un volumen de esta mezcla equivalente a 6,7 gramos y un volumen de isocianato equivalente a 2,3 gramos se aplicaron simultáneamente a la urea a 75 °C. Después de 6 minutos de rotación se aplicó una segunda capa idéntica. Se aplicó una 3ª capa después de 6 minutos adicionales. 6 minutos después de que se aplicase la 3ª capa, se retiró la fuente de calor y se enfrió la muestra con aire comprimido. Después de 12 minutos, la muestra se había enfriado por debajo de 30 °C, se detuvo la rotación del tambor y se retiró la muestra. El peso del recubrimiento del producto es del 2,7 %, basado en el peso del sustrato. Los resultados se muestran en la Figura 1.

En la Figura 1, se ajustaron las rpm del tambor para los diferentes ensayos modificando la velocidad del motor, con las revoluciones divididas, la velocidad del tambor (motor) se redujo 2 minutos después de aplicar los reactivos de recubrimiento.

Como puede verse por los resultados de la Figura 1, una etapa de recubrimiento de agitación rápida seguida por una etapa de estabilización de agitación lenta mejora mucho el perfil de liberación controlada del producto fertilizante producido en comparación con los producidos usando un único parámetro operativo.

El perfil de liberación de agua para el material fertilizante de liberación controlada se determinó de acuerdo con el siguiente proceso.

Ensayo del perfil de liberación del agua

Se realizó un análisis del perfil de velocidad de liberación de agua usando un AutoAnalyzer™ de Technicon, calibrado y utilizado de acuerdo con las enseñanzas de Automated Determination of Urea and Ammoniacal Nitrogen (Universidad de Missouri, 1980). Se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Pesar con precisión 15 gramos ($\pm 0,1$ mg) de la muestra en un plato de pesada. Registrar el peso de la muestra. Transferir la muestra a un matraz Erlenmeyer de 125 ml.
2. Añadir 75 ml de agua desmineralizada y tapar el matraz.
3. Agitar suavemente la muestra y el agua hasta que todas las partículas estén sumergidas.
4. Dejar reposar la muestra durante un tiempo especificado a una temperatura constante (normalmente a temperatura ambiente).
5. Agitar suavemente el matraz para mezclar la solución y decantar solo la solución a un matraz aforado de 100 ml.
6. Enjuagar la muestra con agua desmineralizada añadiéndola al matraz aforado.
7. Vaciar el volumen del matraz aforado y mezclar bien.
8. Si el ensayo debe repetirse para otro período de tiempo, repetir partiendo de la etapa 2.
9. Una vez que el Technicon AutoAnalyzer II esté en línea, transferir parte de esta solución (o realizar las diluciones requeridas si es necesario) a las copas de muestra Technicon para su análisis.
10. Registrar los resultados en partes por millón N-NH₃ (leer directamente en un Shimadzu Integrador).

El perfil de liberación de agua de los productos de liberación controlada producidos de acuerdo con el proceso de la invención se mejora con respecto a los producidos usando procesos convencionales.

Ejemplo 2

Las muestras producidas en el Ejemplo 1 (Figura 1) se sometieron a un daño de manipulación simulado en el ensayo del agitador de pintura. Después del ensayo de daño simulado, las muestras se analizaron nuevamente para la liberación de agua. Los efectos de diferentes RPM son evidentes después del ensayo de daño simulado. Los resultados se muestran en la Figura 2.

Ensayo de simulación de agitador de pintura

El ensayo de "simulación del agitador de pintura" usado para simular el daño al recubrimiento de liberación controlada se lleva a cabo en una máquina agitadora de pintura. Los primeros 200 gramos del fertilizante de liberación controlada se colocan en una lata de metal de 6" de diámetro por 5,5" de profundidad con una tapa. A continuación, se añaden 8 tornillos de la máquina (1/4 de pulgada por 1/2 pulgada) con cabezas ranuradas y 8 tuercas de cabeza cuadrada (1/4 de pulgada) en la lata. La lata con el fertilizante de liberación controlada, las tuercas y los tornillos se coloca entonces de forma segura en un acondicionador/agitador de pintura (Red Devil, modelo 1/4 H.P.). La muestra de ensayo se acondiciona vigorosamente en el agitador de pintura a una frecuencia de 730 ciclos por minuto durante 6 minutos. El tiempo de funcionamiento se controla con un temporizador electrónico (Gralab modelo 451) que detiene automáticamente el agitador de pintura a la hora preestablecida. Después de completar el ciclo en el agitador de pintura, la lata se retira y se extraen las tuercas y tornillos pasando el contenido a través de un tamiz de malla de 3 1/2. El fertilizante de liberación controlada se recoge en una cacerola y se devuelve a su bolsa de muestras para el análisis de la velocidad de liberación.

Como puede verse por los resultados en la Figura 2, incluso después del ensayo de daño simulado, el perfil de liberación controlada de los productos de liberación controlada producidos por la presente invención se mejora con respecto a los producidos cuando se utiliza un único parámetro operativo.

Ejemplo 3

En este Ejemplo, se considera el efecto de premezclar ultrasónicamente los monómeros. Se cargó una muestra de 1 kg de urea en un tambor de 12 pulgadas (30,5 cm) de diámetro que giraba a 24 rpm y se calentó mientras giraba a 75 °C con una pistola térmica eléctrica. Una mezcla del 18 % en peso de cera C₃₀⁺ en aceite de ricino se calentó a 115 °C en una estufa eléctrica. Un volumen de esta mezcla equivalente a 12,8 gramos y un volumen de isocianato equivalente a 5,2 gramos se mezclaron por ultrasonidos durante 30 segundos antes de que se aplicasen 9 gramos de la mezcla al lecho de laminación de urea a 75 °C. Después de 6 minutos de rotación se preparó y aplicó una segunda capa idéntica. Después de 6 minutos adicionales se aplicó una 3ª capa. 6 minutos después de que se aplicase la 3ª capa, se retiró la fuente de calor y la muestra se enfrió con aire comprimido. Después de 12 minutos, la muestra se había enfriado por debajo de 30 °C, se detuvo la rotación del tambor y se retiró la muestra. A continuación, se determinó el perfil de velocidad de liberación de agua para el material fertilizante de liberación controlada.

El perfil de liberación de los reactivos mezclados ultrasónicamente se compara con el de una muestra similar que se produjo con los mismos reactivos aplicados simultáneamente al lecho de laminación. Los resultados se muestran en la Figura 3.

Como puede verse por los resultados de la Figura 3, al premezclar los monómeros, se consigue un perfil de liberación controlada mejorado. Esto indica que la mezcla ultrasónica mejora la uniformidad del recubrimiento; por ejemplo, la relación de aceite de ricino sobre isocianato. Una mejor mezcla no solo mejora la uniformidad del espesor del recubrimiento sobre diferentes gránulos de sustrato, sino que también mejora la uniformidad de la composición química del recubrimiento en un gránulo individual. La mezcla ultrasónica es una mezcla extrema. Con la mezcla ultrasónica, la viscosidad de los materiales de recubrimiento aumentará significativamente. Por lo tanto, aunque puede mejorar la uniformidad de la composición química, la mezcla ultrasónica también aumenta la dificultad de conseguir un grosor de recubrimiento uniforme, debido a que la viscosidad de los materiales de recubrimiento aumenta. De este modo, si se utilizan materiales de recubrimiento premezclados o prepolímeros en el proceso de la presente invención, existe una combinación óptima entre viscosidad y capacidad de mezcla en la etapa de aplicación.

Debe tenerse en cuenta que, tal como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares de "un" y "el" incluyen la referencia plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que los expertos en la materia al que pertenece esta invención se entienden de forma convencional.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto recubierto en un tambor giratorio que comprende:
- 5 a) recubrir un sustrato con un material de recubrimiento en una zona de aplicación del tambor giratorio que gira a una primera velocidad circunferencial del tambor para formar un sustrato recubierto; y
b) estabilizar el material de recubrimiento sobre el sustrato recubierto en una zona de estabilización del tambor giratorio que gira a una segunda velocidad circunferencial para formar el producto recubierto;
- 10 caracterizado por que la primera velocidad circunferencial del tambor se mantiene en el intervalo de aproximadamente 14 metros por minuto a aproximadamente 40 metros por minuto y la segunda velocidad circunferencial del tambor se mantiene en el intervalo de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % de la primera velocidad circunferencial del tambor con una duración de entre aproximadamente 0,5 minutos y
- 15 por que el material de recubrimiento comprende una cera C_{30}^+ y un polímero termoestable formado por reacción de aceite de ricino, o una mezcla de aceite de ricino con otros polioles, y un isocianato, o una mezcla de isocianatos.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el sustrato es un nutriente vegetal, un fármaco o una vitamina.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el sustrato es urea.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aceite de ricino, o una mezcla de aceite de ricino con otros polioles, e isocianato, o una mezcla de isocianatos, se aplican secuencial o simultáneamente.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aceite de ricino, o una mezcla de aceite de ricino con otros polioles, e isocianato, o una mezcla de isocianatos, se aplican simultáneamente y se premezclan ultrasónicamente.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa a) y la etapa b) se llevan a cabo en diferentes tambores giratorios.
- 30 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa a) y la etapa b) se llevan a cabo en diferentes tambores giratorios que tienen diferentes diámetros, caracterizado por que el diámetro del tambor para la etapa b) es inferior que para la etapa a).
- 35 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el diámetro del tambor para la etapa b) es de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 80 % inferior que para la etapa a).
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa a) y la etapa b) se llevan a cabo en un tambor individual giratorio, que tiene una primera zona y una segunda zona caracterizada por que la primera zona tiene un diámetro superior a la segunda zona.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el diámetro del tambor en la primera zona es de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % superior a en la segunda zona.
- 45 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa a) y la etapa b) se llevan a cabo en un tambor individual giratorio que cambia su potencia de mezcla entre la etapa a) y la etapa b) reduciendo su velocidad y ajustando la estructura del tambor.
- 50 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la segunda velocidad circunferencial del tambor está en el intervalo de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 % de la primera velocidad circunferencial del tambor.
- 55 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la segunda velocidad circunferencial del tambor está en el intervalo de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 80 % de la primera velocidad circunferencial del tambor.
- 60 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la segunda velocidad circunferencial del tambor está en el intervalo de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 80 % de la primera velocidad circunferencial del tambor.
- 65 15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la segunda velocidad circunferencial del tambor se mantiene aproximadamente a 12 metros por minuto.
16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la primera velocidad circunferencial del tambor está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 metros por minuto, tal como a aproximadamente 24 metros por minuto.

17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la etapa b) se lleva a cabo durante un periodo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 minutos, tal como entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8 minutos, por ejemplo, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 minutos
- 5 18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la etapa b) se lleva a cabo durante un periodo de aproximadamente 4 minutos.
19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la etapa a) se lleva a cabo durante un periodo de aproximadamente 2 minutos.
- 10 20. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 75 grados centígrados.
- 15 21. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 75 grados centígrados.

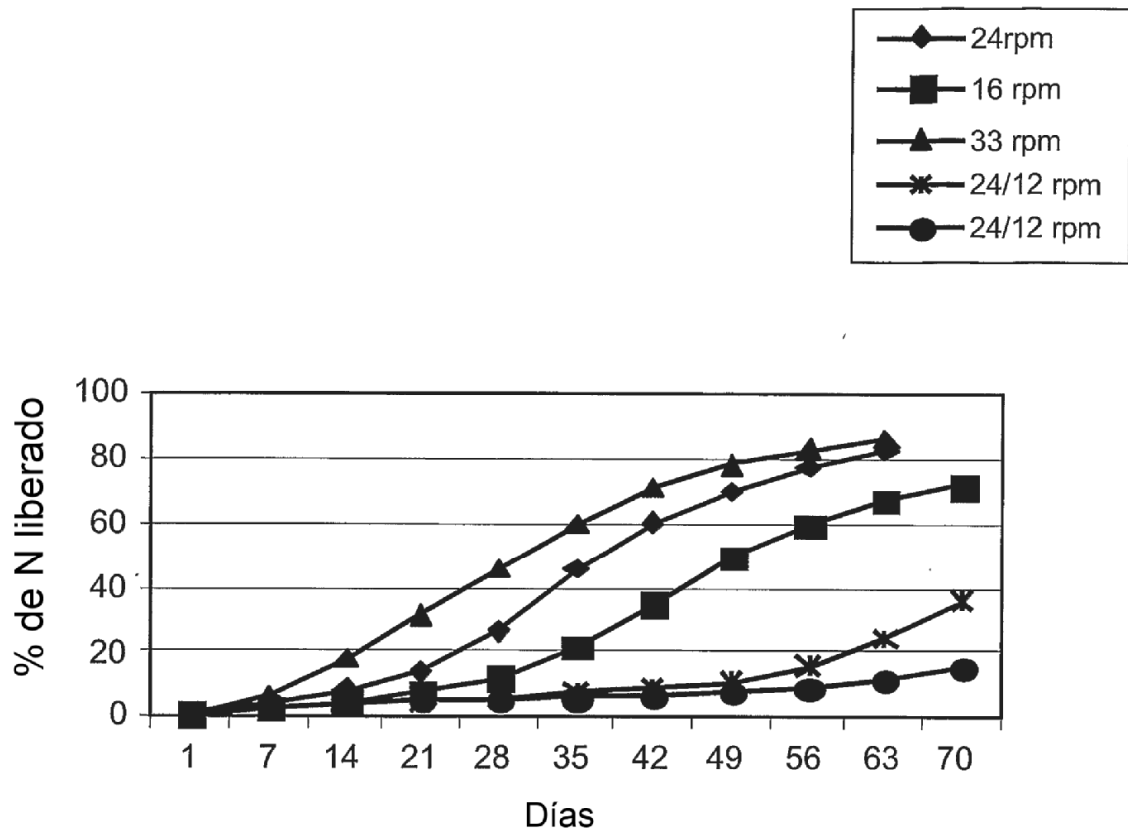


Figura 1

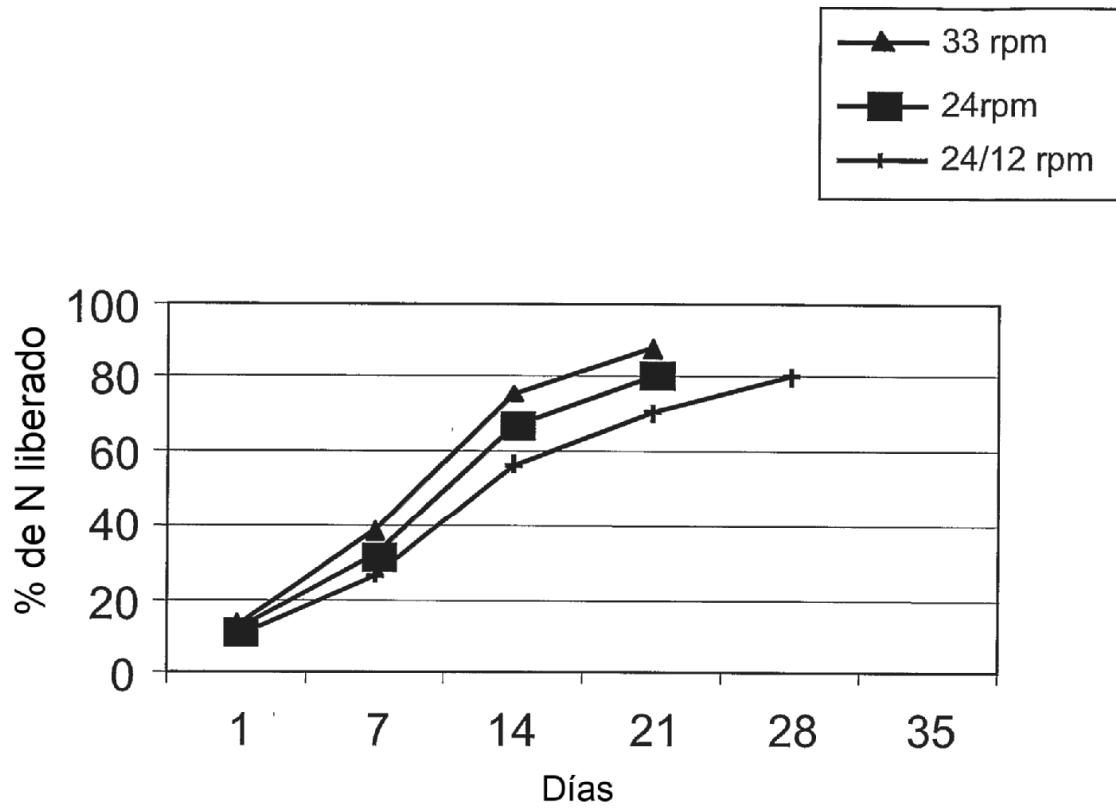


Figura 2

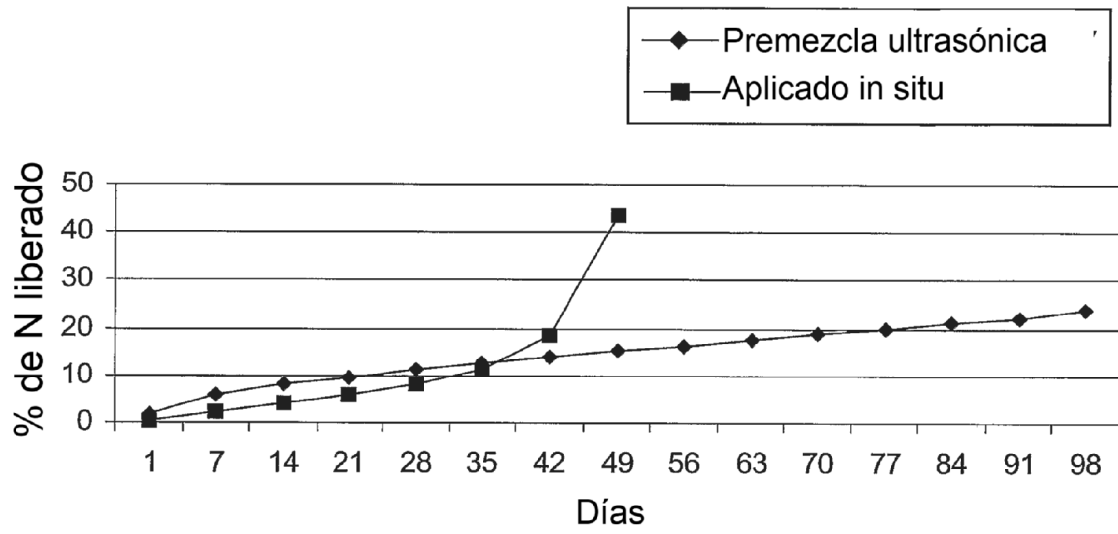


Figura 3