

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 033**

51 Int. Cl.:

**C05G 3/00** (2006.01)  
**C08G 18/54** (2006.01)  
**C08G 18/65** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2016 PCT/EP2016/058012**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16166100**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2016 E 16720358 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3283452**

54 Título: **Material granular recubierto**

30 Prioridad:

**13.04.2015 DE 102015004670**

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

**24.06.2020**

73 Titular/es:

**ASK CHEMICALS GMBH (100.0%)  
Reisholzstrasse 16-18  
40721 Hilden, DE**

72 Inventor/es:

**WALLENHORST, CAROLIN;  
WINTER, REINHARD y  
KLESING, JAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 769 033 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**

Material granular recubierto

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a materiales granulares recubiertos, comprendiendo el recubrimiento una resina que comprende el producto de reacción a base de un componente polioliol y un componente isocianato y que fue endurecida mediante la adición de un catalizador. La invención se refiere también al procedimiento para la preparación de los materiales granulares recubiertos.

**Estado de la técnica**

10 Son generalmente conocidos materiales granulares envueltos con una capa insoluble en agua, pero permeable al agua, al menos en parte hidrosolubles. Estos materiales han adquirido una particular importancia en el campo de los fertilizantes, dado que mediante la envoltura se puede controlar la velocidad de disolución de las sustancias activas. De este modo, es posible obtener fertilizantes de largo plazo con una eficacia de varios meses.

Como resinas de envoltura se propusieron diversos sistemas. Los siguientes ejemplos representan en este caso solo una pequeña elección.

15 El documento DE 1242573 describe, p. ej., un procedimiento para la encapsulación de granulados con un agente de revestimiento consistente en un copolímero a base de aceites secantes o semi-secantes con ciclopentadieno.

El documento DE 2155924 da a conocer fenolresoles para el recubrimiento de fertilizantes granulados.

Según el documento WO 02/096548, la envoltura se lleva a cabo con un sistema de 2 componentes a base de aceite de maleinato y aceites epoxidados.

20 En el documento WO 96/41779 se utiliza un copolímero de etileno con contenido en grupos carboxilo.

En los documentos EP 0230601y EP 1451129 se emplean sistemas de poliuretano de 2 componentes.

25 El documento WO 2013/077725 describe un fertilizante con liberación controlada que comprende partículas de fertilizante encapsuladas en un poliuretano biodegradable, obtenido a partir de una reacción entre un poliisocianato y un componente reactivo con respecto al isocianato que se forma mediante un polioliol y un derivado de éster metílico de un aceite natural, en presencia de un catalizador de amina.

30 En las dos solicitudes de patente mencionadas en último lugar, el endurecimiento de los componentes de recubrimiento es catalizado preferiblemente por aminas, dándose a conocer dos tipos de la adición de catalizador. Por una parte, aminas pueden ser introducidas en el sistema de aparatos de recubrimiento después de la envoltura de los materiales granulares con el componente polioliol y el componente isocianato en forma gaseosa en forma pura o como mezcla gaseosa con aire o gas inerte, por otra parte, el catalizador puede ser añadido antes del recubrimiento del componente polioliol.

35 En el caso de la aplicación de la técnica de gasificación del catalizador se emplean preferiblemente aminas de bajo punto de ebullición, tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, dimetiletilamina o dimetilisopropilamina. Si, por el contrario, se añade al catalizador el componente polioliol, encuentran uso aminas de elevado punto de ebullición u otros catalizadores habituales en la química del poliuretano.

En particular, el procedimiento de gasificación se pone en práctica a gran escala. Lo desventajoso son, sin embargo, tres cosas:

40 - Debido a la elevada inflamabilidad de los catalizadores, las instalaciones de recubrimiento deben estar protegidas frente a la explosión, lo cual significa enormes costos de inversión.

45 - Debido a la toxicidad y al olor característicamente desagradable de las aminas de bajo punto de ebullición, éstas no deben acceder al medio ambiente. Por lo tanto, toda la corriente gaseosa debe ser aportada a un tratamiento posterior particular después de la salida del sistema de aparatos de recubrimiento, tratamiento en el que las aminas deben ser separadas del aire de escape. También se establecen elevados requisitos a la estanqueidad de toda la instalación, incluidas las tuberías de alimentación y evacuación. Esto representa asimismo un factor de costos nada despreciable.

- Si la envoltura tiene lugar por capas, la instalación debe ser lavada para quedar totalmente exenta de catalizador antes de la aplicación de cada una de las nuevas capas, con el fin de impedir una reacción prematura del componente polioliol y del componente isocianato entre sí. Este proceso es laborioso y determina un consumo incrementado de catalizador.

50 También la segunda variante de endurecimiento, en la que el catalizador está presente disuelto en el componente

poliol, presenta determinados inconvenientes:

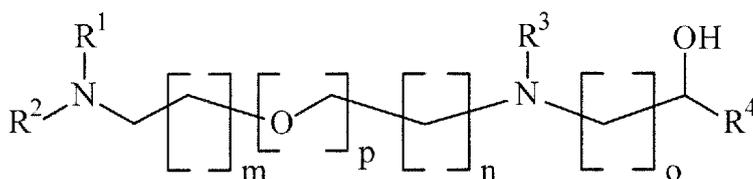
- Muchos de los catalizadores en sí adecuados no son solubles en el poliol o solo lo son en una medida insuficiente.
- Algunos de los catalizadores en sí adecuados provocan incluso una separación de fases o conducen a precipitaciones en el componente poliol.
- El endurecimiento comienza muchas veces ya antes de que los dos participantes en la reacción hayan sido distribuidos uniformemente en torno al grano a recubrir.

Además, los catalizadores utilizados en el estado de la técnica conducen a un endurecimiento relativamente lento del recubrimiento de poliuretano. Esto conduce a un tiempo de fabricación elevado, en particular cuando tengan que aplicarse varias capas sobre el material granular.

Una misión de la presente invención es la provisión de materiales granulares recubiertos con una buena característica de liberación del material granular. Además, en el caso de la producción de los materiales granulares recubiertos deben poder ser superados los problemas arriba descritos. Otra misión consiste en la provisión de un procedimiento de producción para el recubrimiento de materiales granulares, en el que el endurecimiento del recubrimiento tenga lugar en un tiempo corto.

### Divulgación de la invención

Los problemas anteriores se resuelven mediante el material granular recubierto y el procedimiento para el recubrimiento de un material granular de acuerdo con la presente invención. Por consiguiente, objeto de la presente invención es un material granular recubierto, en donde el recubrimiento comprende una resina que comprende el producto de reacción a base de un componente poliol y un componente isocianato y que fue endurecida mediante la adición de un catalizador, comprendiendo el catalizador un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I):



(I)

en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>2</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>3</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CH(OH)R<sup>5</sup> o un radical -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>; R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>6</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>7</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; m es un número entero de 0 a 10; n es un número entero de 0 a 10; o es un número entero de 1 a 10; p es un número entero de 0 a 10; q es un número entero de 1 a 10; y r es un número entero de 0 a 10.

Además, es objeto de la presente invención un procedimiento para el recubrimiento de un material granular, que comprende las etapas (a) proporcionar un material granular; (b) proporcionar un componente poliol y un componente isocianato; (c) mezclar opcionalmente el componente poliol con el componente isocianato; (d) añadir la mezcla de la etapa (c) o el componente poliol y el componente isocianato como sustancias individuales al material granular proporcionado y crear un recubrimiento sobre el material granular; (e) añadir un catalizador para el endurecimiento del recubrimiento; (f) repetir opcionalmente las etapas (d) y (e), comprendiendo el catalizador un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I) anterior.

### Descripción detallada

El material granular recubierto de acuerdo con la presente invención contiene un material granular (denominado en lo que sigue también "el material granular a recubrir") que está envuelto por una resina.

Los materiales granulares a recubrir no son críticos, pueden elegirse a partir de los materiales conocidos en el campo científico. Básicamente, pueden involucrarse todos los materiales granulares con ayuda del sistema de recubrimiento de acuerdo con la invención. El material granular puede elegirse, por ejemplo, de materiales granulares conformados asimétricamente (granulados) o materiales conformados simétricamente (nódulos). Nódulos típicos pueden tener, p. ej., la forma de una esfera, de una varillita, de un cilindro o de un elipsoide. Granos de granulados típicos incluyen agregados asimétricos a base de partículas de polvo, cristales enteros, fragmentos de cristales o partículas o demás fragmentos. El material granular puede ser poroso o no poroso.

El tamaño de grano de los materiales granulares a recubrir tampoco es asimismo crítico. Puede abarcar, por ejemplo, de aprox. 0,1 mm a aprox. 15 mm (diámetro medio más largo), siendo preferido un tamaño medio del grano

en el intervalo de aprox. 1 mm a aprox. 5 mm.

Los materiales granulares a recubrir son preferiblemente al menos en parte hidrosolubles. Por consiguiente, los materiales granulares a recubrir pueden contener también componentes no hidrosolubles. La solubilidad de los componentes hidrosolubles del material granular en agua a 20 °C asciende preferiblemente a al menos 10 g/litro, más preferiblemente a al menos 30 g/litro y de manera particularmente preferida a al menos 100 g/litro. Preferiblemente, los materiales granulares a recubrir se componen por completo de componentes hidrosolubles.

Ejemplos de materiales granulares de este tipo son productos agroquímicos tales como fertilizantes, agentes fitoprotectores, plaguicidas (incluidos insecticidas, fungicidas, bactericidas, acaricidas, molusquicidas, nematocidas, rodenticidas, avicidas), reguladores del crecimiento, oligoelementos, agentes para la mejora del suelo o mezclas de los mismos. Materiales granulares preferidos son fertilizantes, plaguicidas (incluidos herbicidas, fungicidas, insecticidas, bactericidas, acaricidas, molusquicidas, nematocidas, rodenticidas, avicidas), inhibidores de la nitrificación, inhibidores de ureasa, feromonas, repelentes frente a animales e insectos, reguladores del crecimiento, oligoelementos, agentes para la mejora del suelo o mezclas de los mismos, más preferiblemente fertilizantes y oligoelementos. Preferiblemente, el material granular comprende los productos agroquímicos (sustancias activas) precedentemente mencionados o el material granular se compone de los productos agroquímicos precedentemente mencionados. En la presente invención pueden utilizarse también materiales muy fuertemente higroscópicos como material granular a recubrir, p. ej., agentes de secado tales como pentóxido de fósforo o cloruro de calcio. Mediante el revestimiento puede impedirse una delicuescencia demasiado rápida en un entorno húmedo. Materiales granulares al menos parcialmente hidrosolubles preferidos son fertilizantes.

Fertilizantes que se adecuan para el recubrimiento incluyen granulados o nódulos conocidos de fertilizantes orgánicos y minerales, así como mezclas de los mismos. Entran en consideración, por ejemplo, fertilizantes de una sola sustancia nutritiva o de múltiples sustancias nutritivas que contienen, individualmente o en combinación, sustancias nutritivas tales como nitrógeno, potasio o fósforo en forma de sus sales u óxidos. Ejemplos de ellos son fertilizantes de N, NP, NK, PK o NPK, tales como nitrato de amoníaco cálcico, sulfato de amonio, nitrato de sulfato amónico, cianamida de calcio, nitrato de amonio o urea. Junto a los componentes principales mencionados, en los granulados de fertilizantes pueden estar contenidas en pequeñas cantidades también sales de oligoelementos tales como magnesio, hierro, manganeso, cobre, molibdeno y/o boro, habitualmente en cantidades de hasta aprox. 5 % en peso, preferiblemente de aprox. 0,5 a aprox. 3 % en peso. Fertilizantes orgánicos adecuados son, por ejemplo, guano, harina de pescado o huesos en polvo.

El recubrimiento comprende una resina que comprende el producto de reacción a base de un componente polioliol y un componente isocianato y que fue endurecida mediante un catalizador que comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I).

Para el recubrimiento de los materiales granulares al menos en parte hidrosolubles pueden emplearse, p. ej., los componentes polioliol e isocianato descritos en los documentos EP 0 230 601 A1 y WO 03/048075 A1. El contenido de estas solicitudes se recoge con ello en esta solicitud.

El componente polioliol comprende preferiblemente un polioliol base que comprende al menos un compuesto elegido de cardol o cardanol, sus derivados o sus oligómeros y/o un producto de condensación a base de fenoles y aldehídos.

Cardol y cardanol son fenoles sustituidos o bien resorcinas y pueden obtenerse a partir de la materia prima renovable aceite de cáscaras de anacardo (en inglés: cashew nut shell liquid, CSNL).

El aceite de cáscaras de anacardo se obtiene a partir de las semillas del árbol anacardo y se compone en aprox. 90 % en peso de ácido anacárdico y aprox. 10 % en peso de cardol. Mediante tratamiento térmico en un entorno ácido se forma, mediante descarboxilación, cardanol, un fenol sustituido, así como cardol. Cardol y cardanol pueden obtenerse en forma de sustancias puras mediante destilación. En este caso, se forman también oligómeros de estos compuestos que permanecen en el fondo de la destilación y que pueden obtenerse con medidas habituales, conocidas por el experto en la materia.

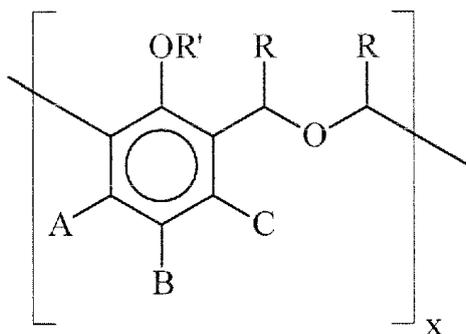
De acuerdo con la invención, como productos de partida para la reacción con el componente isocianato se adecuan cardol y cardanol obtenido, p. ej., a partir de aceite de cáscaras de anacardo, o mezclas de los mismos, así como sus oligómeros del fondo de la destilación que están disponibles como productos técnicos. Además, pueden emplearse también derivados de cardol y/o cardanol como sustancias de partida. Aquí se pueden mencionar a modo de ejemplo productos de reacción obtenidos mediante maleinización, epoxidación o hidrogenación de los dobles enlaces presentes en las cadenas laterales. Estos productos pueden hacerse reaccionar opcionalmente además con agua o un alcohol, formándose en las cadenas laterales dioles o  $\alpha$ -hidroxiéteres. Otros derivados adecuados de cardol y/o cardanol pueden obtenerse también mediante reacción de estos compuestos o de los compuestos obtenidos mediante maleinización, epoxidación o hidrogenación con un aldehído.

Cardol, cardanol y sus derivados obtenibles según los métodos anteriores se pueden oligomerizar según procedimientos conocidos, tales como, p. ej., mediante reacción con formaldehído. Tanto los monómeros como los oligómeros se adecuan bien, en virtud de su funcionalidad hidroxilada para la reacción con isocianatos y pueden reemplazar en parte o en su totalidad en algunas aplicaciones, p. ej., a productos de condensación a base de

fenoles y formaldehído.

El componente poliol de acuerdo con la invención comprende preferiblemente al menos un compuesto elegido de cardol y/o cardanol o sus derivados u oligómeros o mezclas de los mismos en una proporción de aprox. 5 a aprox. 100 % en peso, preferiblemente de aprox. 7 a aprox. 70 % en peso, de manera particularmente preferida de aprox. 10 a aprox. 40 % en peso.

De acuerdo con la presente solicitud, los fenoles son compuestos aromáticos que contienen un grupo fenilo y al menos un grupo hidroxilo fenólico. Ejemplos de fenoles son fenol, pirocatequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, fluoroglucina y naftoles, preferiblemente fenol y resorcina. Los fenoles pueden estar sustituidos con otros grupos funcionales, tales como, p. ej., átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos arilo o grupos alquilarilo. Ejemplos de fenoles sustituidos son cresoles, timol, bisfenol-A y metilendifenol. Los grupos hidroxilo fenólicos pueden estar sustituidos con grupos alquilo. Ejemplos de los productos de condensación a base de fenoles y aldehídos son resinas de benciléter, novolacas y resoles. En el caso de la preparación de los productos de condensación pueden condensarse con aldehídos también cardol y/o cardanol o sus derivados u oligómeros solos o en combinación con otros fenoles. Como aldehído pueden utilizarse compuestos con contenido en aldehído, tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, glioxal, acroleína, o donantes de aldehído, tales como, por ejemplo, paraformaldehído o hexametilentetramina. Estas resinas contienen al menos 2, preferiblemente 2 a 8 grupos hidroxilo en la molécula. Particularmente preferidas son resinas de benciléter que están constituidas por unidades de la fórmula (VI)



(VI)

en donde A, B y C pueden ser iguales o diferentes y significan en cada caso un átomo de hidrógeno o halógeno, un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un radical oxihidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo metilo, un radical isopropilidfenol o metilfenol y, cuando A, B o C presentan una funcionalidad hidroxil, ésta puede estar eterificada con un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>; R es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>; R' es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y x se encuentra en el intervalo de 1 a 15.

Preferiblemente, A, B y C, independientemente uno de otro, son un grupo metilo, butilo, octilo o nonilo y, de manera particularmente preferida, un grupo metilo. R es preferiblemente un átomo de hidrógeno. R' es preferiblemente un grupo metilo, butilo, octilo o nonilo y, de manera particularmente preferida, un grupo metilo. Es particularmente preferido que A, B y C, independientemente uno de otro, representen un grupo metilo, butilo, octilo o nonilo. R es un átomo de hidrógeno y R' es un grupo metilo, butilo, octilo o nonilo. Aun más preferiblemente, A, B, C y R' son en cada caso un grupo metilo y R es un átomo de hidrógeno.

El producto de condensación a base de fenoles y aldehídos (componente de la resina) está contenido en el componente poliol preferiblemente en una cantidad de aprox. 10 a aprox. 90 % en peso, preferiblemente de aprox. 20 a aprox. 70 % en peso, referido al componente poliol. En el caso de un contenido inferior a 10 % en peso, puede disminuir la resistencia de los revestimientos permeables al agua, mientras que en el caso de una proporción de resina superior a 90 % en peso puede disminuir la elasticidad de los revestimientos.

El componente poliol comprende como poliol base preferiblemente al menos un compuesto elegido de cardol o cardanol, sus derivados o sus oligómeros y, eventualmente, un producto de condensación a base de fenoles y aldehídos.

Adicionalmente al poliol base, el componente poliol puede contener un plastificante con contenido en grupos hidroxilo y eventualmente un agente diluyente con contenido en grupos hidroxilo.

Como plastificantes con contenido en grupos hidroxilo se adecuan los materiales empleados en la química del poliuretano para este fin, tales como, p. ej., alcoholes alifáticos de cadena larga y sus derivados, tales como poliésteres y poliésteres hidroxil-funcionales, obteniéndose en particular con aceite de ricino y polieterpolioles revestimientos extraordinariamente elásticos con las deseadas propiedades de "liberación lenta", sin que estos plastificantes puedan migrar de la envoltura y, con ello, producir una posterior fragilidad.

Para el ajuste de la viscosidad de la masa de recubrimiento, al componente polioli se le puede añadir en caso necesario un agente diluyente con contenido en grupos hidroxilo. También en este caso pueden emplearse las sustancias utilizadas habitualmente para este fin en la química del poliuretano, p. ej., alcoholes monofuncionales, tales como butanol o alcohol diacetónico, o glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol.

- 5 Las cantidades relativas utilizadas de plastificante y agente diluyente no son particularmente críticas. Las cantidades de las dos sustancias proporcionan, junto con el polioli base explicado precedentemente, el componente polioli empleado de acuerdo con la invención. Plastificantes y agentes diluyentes están contenidos en el componente polioli preferiblemente en una cantidad de aprox. 10 a aprox. 90 % en peso, preferiblemente de aprox. 20 a aprox. 70 % en peso, referido al componente polioli.
- 10 Preferiblemente, el componente polioli contiene de aprox. 10 a aprox. 40 % en peso de un polioli base, de aprox. 40 a aprox. 70 % en peso de un plastificante y de aprox. 5 a aprox. 20 % en peso de un agente diluyente. De manera particularmente preferida el componente polioli contiene de aprox. 25 a aprox. 35 % en peso de un producto de condensación a base de fenoles y aldehídos, de aprox. 5 a aprox. 15 % en peso de cardanol, de aprox. 50 a aprox. 60 % en peso de aceite de ricino y de aprox. 5 a aprox. 10 % en peso de dietilenglicol.
- 15 Para impedir la formación indeseada de burbujas a partir de la reacción secundario de los isocianatos con trazas de agua, al componente polioli de acuerdo con la invención se le pueden añadir opcionalmente otros aditivos habituales, tales como agentes de secado (por ejemplo zeolitas u otros tamices moleculares, o éster del ácido ortofórmico), coadyuvantes de la humectación, tales como, p. ej., tensioactivos, coadyuvantes de igualación, tales como, p. ej., aditivos basados en silicona, tales como polisiloxanos o aditivos de silicona, ceras, reguladores del tiempo de elaboración, tales como, p. ej., ácidos y bases, o agentes hidrofobizantes, tales como, p. ej., ceras. Asimismo es posible la adición al polioli de pigmentos y/o pastas de color para hacer reconocible en color la envoltura de resina.
- 20

Como componente isocianato para la preparación del recubrimiento de poliuretano de acuerdo con la invención, que se aplica sobre el material granular, pueden utilizarse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos con al menos dos grupos isocianato en una molécula o sus oligómeros o sus polímeros.

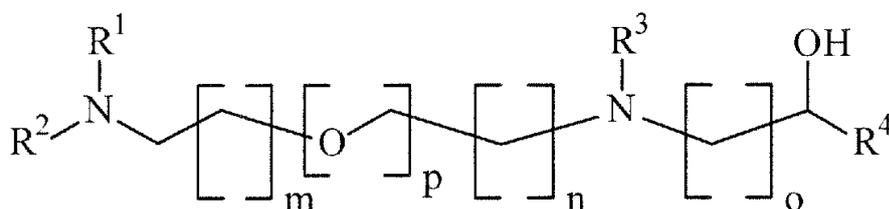
- 25 Ejemplos de ellos son 2,4-diisocianato de tolueno; 2,6-diisocianato de tolueno; 3-fenil-2-etilendiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato; 4-metoxi-1,3-difenildiisocianato; 4-cloro-1,3-fenildiisocianato; difenilmetano-4,4'-diisocianato; difenilmetano-2,2'-diisocianato; 4-bromo-1,3-fenildiisocianato; 4-etoxi-1,3-fenildiisocianato; 2,4'-diisocianatodifeniléter; 5,6-dimetil-1,3-fenildiisocianato; 2,4-dimetil-1,3-fenildiisocianato; 4,4'-diisocianatodifeniléter; 4,6-dimetil-1,3-fenildiisocianato; 9,10-antraceno-diisocianato; 2,4,6-toluentriisocianato; 2,4,4'-triisocianatodifeniléter; 1,4-tetrametilendiisocianato; 1,6-hexametilendiisocianato; 1,10-decametilendiisocianato; 1,3-ciclohexilendiisocianato; 4,4'-bis-(ciclohexilisocianato); xilenodiisocianato; 1-isocianato-3-metilisocianato-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona); 1,3-bis-(isocianato-1-metiletil)benzeno (m-TMXDI); 1,4-bis-(isocianato-1-metiletil)benzeno (p-TMXDI).
- 30

- 35 Se prefieren isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano (MDI), etc., así como oligómeros sobre esta base, habituales en el campo científico.

En función de las propiedades deseadas del producto final, para la envoltura se emplean aprox. 0,5 % en peso a aprox. 20 % en peso, preferiblemente de aprox. 1 % en peso a aprox. 15% en peso y de manera particularmente preferida de aprox. 1% en peso a aprox. 10% en peso del componente polioli, referido al peso del material granular sin recubrimiento.

- 40 La relación de componente polioli a componente isocianato se elige habitualmente de manera que exista un defecto de grupos hidroxilo de aprox. 30 % en moles a un exceso de aprox. 30 % en moles, es decir, una relación estequiométrica de aprox. 1,3:1 a aprox. 1:1,3, preferiblemente de aprox. 1,2:1 a aprox. 1:1,2. La práctica ha demostrado que una relación de aprox. 1:1 para la posterior aplicación no conduce necesariamente al mejor resultado. En el caso de la consideración estequiométrica del procedimiento, deben considerarse además eventualmente los grupos funcionales isocianato-reactivos del catalizador.
- 45

Para la aceleración de la reacción de endurecimiento del componente polioli con el componente isocianato se emplea de acuerdo con la presente invención un catalizador, comprendiendo el catalizador al menos un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I):



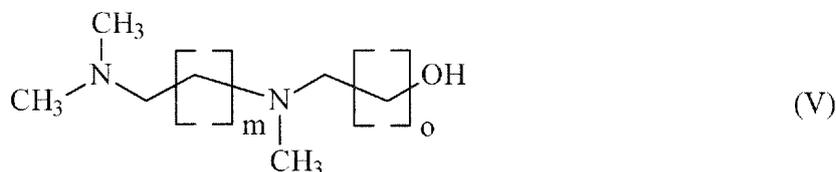
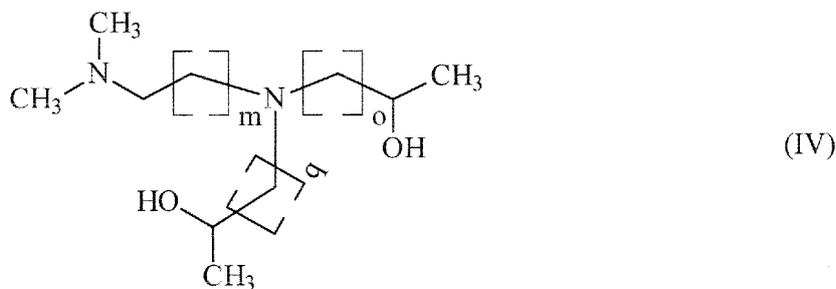
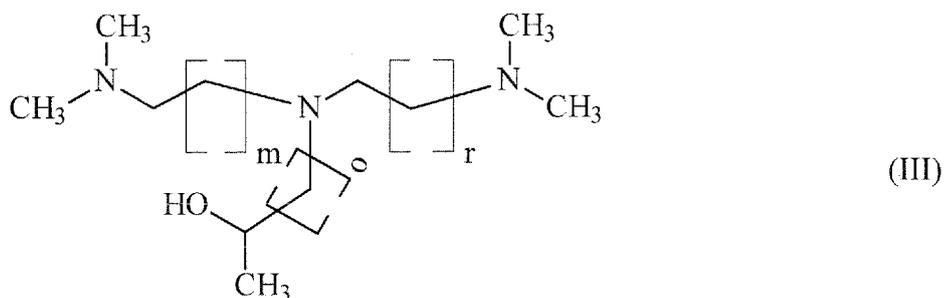
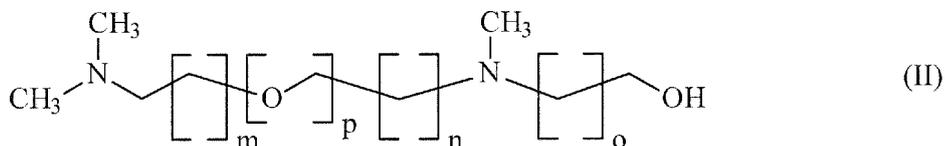
(I)

en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>2</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>3</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un radical  $-(CH_2)_q-CH(OH)R^5$  o un radical  $-(CH_2)_r-NR^6R^7$ ; R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>6</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>7</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; m es un número entero de 0 a 10; n es un número entero de 0 a 10; o es un número entero de 1 a 10; p es un número entero de 0 a 10; q es un número entero de 1 a 10; y r es un número entero de 0 a 10.

R<sup>1</sup> es preferiblemente un grupo metilo o etilo, de manera particularmente preferida un grupo metilo. R<sup>2</sup> es preferiblemente un grupo metilo o etilo, de manera particularmente preferida un grupo metilo. R<sup>3</sup> es preferiblemente un grupo metilo o etilo, un radical  $-(CH_2)_q-CH(OH)R^5$  o un radical  $-(CH_2)_r-NR^6R^7$ ; R<sup>4</sup> es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R<sup>5</sup> es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R<sup>6</sup> es preferiblemente un grupo metilo o etilo, de manera particularmente preferida un grupo metilo. R<sup>7</sup> es preferiblemente un grupo metilo o etilo, de manera particularmente preferida un grupo metilo. m es preferiblemente un número entero de 0 a 4, de manera particularmente preferida 1 o 2, n es preferiblemente un número entero de 0 a 4, de manera particularmente preferida 0 o 1, o es preferiblemente un número entero de 1 a 4, de manera particularmente preferida 0 o 1. p es preferiblemente un número entero de 0 a 4, de manera particularmente preferida 0 o 1. q es preferiblemente un número entero de 1 a 4, y de manera particularmente preferida 1 o 2. r es preferiblemente un número entero de 0 a 10, y de manera particularmente preferida 1 o 2.

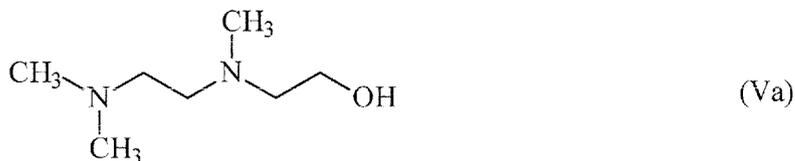
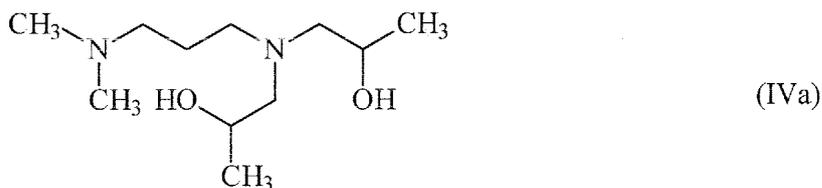
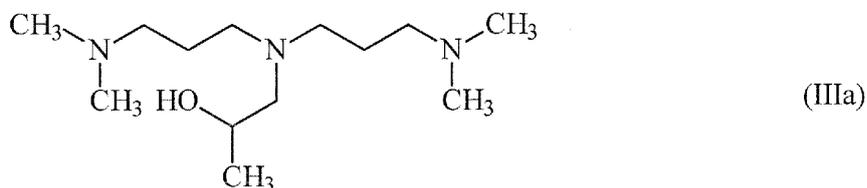
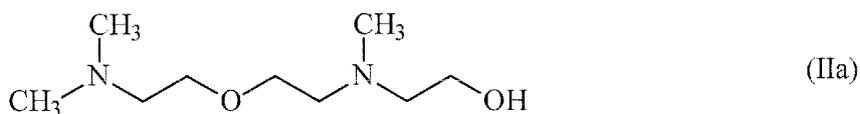
Particularmente preferido es un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I), en donde R<sup>1</sup> es un grupo metilo o etilo; R<sup>2</sup> es un grupo metilo o etilo; R<sup>3</sup> es un grupo metilo o etilo, un radical  $-(CH_2)_q-CH(OH)R^5$  o un radical  $-(CH_2)_r-NR^6R^7$ ; R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>6</sup> es un grupo metilo o etilo; R<sup>7</sup> es un grupo metilo o etilo; m es un número entero de 0 a 4; n es un número entero de 0 a 4; o es un número entero de 1 a 4; p es un número entero de 0 a 4; q es un número entero de 1 a 4; y r es un número entero de 0 a 4. Aún más preferiblemente, es una amina de la fórmula general (I), en donde R<sup>1</sup> es un grupo metilo; R<sup>2</sup> es un grupo metilo; R<sup>3</sup> es un grupo metilo, un radical  $-(CH_2)_q-CH(OH)R^5$  o un radical  $-(CH_2)_r-NR^6R^7$ ; R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>6</sup> es un grupo metilo; R<sup>7</sup> es un grupo metilo; m es 1 o 2; n es 0 o 1; o es igual a 1; p es 0 o 1; q es 1 o 2; y r es 1 o 2.

En una forma de realización preferida, el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V):



5 en donde m, n, o, p, q y r están definidos como arriba. En este caso, son muy particularmente preferidos compuestos de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (V). De manera particularmente preferida, el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V), en donde m es un número entero de 0 a 4; n es un número entero de 0 a 4; o es un número entero de 1 a 4; p es un número entero de 0 a 4; q es un número entero de 1 a 4; y r es un número entero de 0 a 4. Aún más preferiblemente, el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V), en donde R<sup>1</sup> es un grupo metilo; R<sup>2</sup> es un grupo metilo; R<sup>3</sup> es un grupo metilo, un radical  $-(CH_2)_q-CH(OH)R^5$  o un radical  $-CH_2-(CH_2)_r-NR^6R^7$ ; R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>6</sup> es un grupo metilo; R<sup>7</sup> es un grupo metilo; m es 1 o 2; n es 0 o 1; o es igual a 1; p es 0 o 1; q es 1 o 2; y r es 1 o 2.

10 Compuestos de amina con contenido en grupos hidroxilo particularmente preferidos se eligen de compuestos de las fórmulas (IIa), (IIIa), (IVa) y (Va):



15 El catalizador comprende el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I), preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 30 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 50 % en peso, aún más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 70 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 90 % en peso, referido a la cantidad total de catalizador. Preferiblemente, el catalizador comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo que se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V), en una cantidad de al menos aprox. 30 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos 50 % en peso, todavía más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 70 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 90 % en peso, referido a la cantidad total de catalizador. En particular, el catalizador comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo que se elige de compuestos de las fórmulas generales (IIa), (IIIa), (IVa) y (Va), preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 30 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos 50 % en peso, aún más preferiblemente en una cantidad de al menos 70 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 90 % en peso, referido a la cantidad total de catalizador.

20 En una forma de realización preferida, el componente polioliol comprende al menos un compuesto elegido de cardol y/o cardanol o sus derivados u oligómeros o mezclas de los mismos, y el catalizador comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo que se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V). En esta forma de realización, el componente polioliol comprende al menos un compuesto elegido de cardol y/o cardanol o sus derivados u oligómeros o mezclas de los mismos, preferiblemente en una proporción de aprox. 7 a aprox. 70 % en peso, de manera particularmente preferida de aprox. 10 a aprox. 35 % en peso. El catalizador comprende en esta forma de realización al compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I), preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 30 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 50 % en peso, aún más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 70 % en peso y lo

más preferiblemente en una cantidad de al menos aprox. 90 % en peso, referido a la cantidad total de catalizador.

Adicionalmente al compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I), el catalizador empleado para la aceleración de la reacción de endurecimiento puede abarcar otros catalizadores conocidos del recubrimiento con poliuretano, p. ej., aminas, pero también catalizadores de metales. En el caso de las aminas puede tratarse tanto de aquellas sustancias que pueden reaccionar en la resina, como de aquellas, cuya estructura química no lo permite.

Como catalizadores de aminas se adecuan básicamente todas las sustancias amino-funcionales, tales como aminas alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas y/o aromáticas. Se pueden utilizar tanto monoaminas primarias, secundarias y terciarias como poliaminas con grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Ejemplos no limitantes de catalizadores de amina adecuados son 1,3,5-tris(3-dimetilamino)propil)-hexahidro-s-triazina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, bencildimetilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, N,N,N',N',N''-pentametildipropilentriamina, bis-(2-metilaminoetil)éter y diazabiciclooctano.

Preferiblemente se emplean aquellos catalizadores que reaccionan en la resina de recubrimiento (catalizadores reactivos). La ventaja de los catalizadores reactivos consiste en que no pueden ser desprendidos por disolución de la capa de la envoltura en el caso del uso posterior de los materiales granulares envueltos, p. ej., como fertilizantes de largo plazo. Se adecuan todas las aminas funcionales con uno o varios grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Las aminas funcionales pueden contener funcionalidades imino, hidroxilo, hidrazino, hidrazono, hidroximino y/o sulfanilo. La realización preferida son aminas hidroxilo-funcionales. Ejemplos no limitantes de catalizadores de amina funcionales son trietanolamina, dimetiletanolamina, vinilimidazol, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 1,3-propandiamina, 3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina) y tetrametilguanidina. Los compuestos de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I) pertenecen también a los catalizadores reactivos.

Como catalizadores de metales se adecuan básicamente las sales de los elementos estaño, bismuto, hierro, zinc, preferiblemente en combinación con carboxilatos orgánicos. De los catalizadores de metales adecuados se pueden mencionar los siguientes ejemplos: laurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetato de dioctilestaño, neodecanoato de zinc, cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), cloruro de zinc y octoato de bismuto.

Con el fin de alcanzar determinadas propiedades de endurecimiento, también pueden mezclarse entre sí dos o más catalizadores, pudiendo pertenecer estos a diferentes clases de compuestos. Para el aumento de la actividad pueden añadirse adicionalmente al componente polioliol y/o componente isocianato de acuerdo con la invención uno o varios catalizadores, pudiendo pertenecer estos a diferentes clases de compuestos.

Preferiblemente, los catalizadores se emplean en forma líquida. La adición de los catalizadores o mezclas de catalizadores respectivos tiene lugar como componente separado. La aplicación puede tener lugar mediante la adición gota a gota o en forma de una niebla finamente distribuida mediante pulverización. Esto incluye el uso de catalizadores que son sólidos a la temperatura de trabajo pero que antes de su uso fueron disueltos o fundidos en un disolvente adecuado o un plastificante. También a la temperatura de trabajo, catalizadores líquidos pueden mezclarse con disolventes y/o plastificantes adecuados, p. ej., con el fin de influir de este modo sobre la velocidad de la reacción.

Mediante el empleo de catalizadores adecuados en forma líquida, las instalaciones de recubrimiento no tienen que estar protegidas frente a la explosión cuando el punto de inflamación de los catalizadores se encuentre por encima de la temperatura de trabajo. Además, no tiene que aportarse corriente gaseosa alguna después de la salida del sistema de aparatos de recubrimiento para un tratamiento posterior particular, en el que las aminas son separadas del aire de escape. Tampoco se establecen, por lo tanto, requisitos elevados a la estanqueidad de la instalación completa, incluidas las tuberías de alimentación y evacuación. Además, cuando la envoltura tenga lugar por capas, la instalación no tiene que ser lavada para quedar totalmente exenta de catalizador antes de la aplicación de cada nueva capa, con el fin de impedir una reacción prematura del componente polioliol y componente isocianato entre sí, como es necesario en el caso del empleo de catalizadores gaseosos. Con ello se puede reducir la cantidad necesaria de catalizador. Todo esto conduce a enormes ahorros de costos.

Preferiblemente, los catalizadores presentan un punto de inflamación que se encuentra al menos aprox. 10 °C por encima de la temperatura de trabajo, en particular al menos aprox. 15 °C por encima de la temperatura de trabajo, de manera particularmente preferida, al menos aprox. 20 °C por encima de la temperatura de trabajo.

La cantidad de catalizador requerida para el endurecimiento del componente polioliol y el componente isocianato depende del tiempo de endurecimiento deseado y de la temperatura de trabajo. Por lo general, se emplean de aprox. 0,1 % en peso a aprox. 20 % en peso, preferiblemente de aprox. 1 a aprox. 10% en peso y de manera particularmente preferida de aprox. 3 a aprox. 6 % en peso, referido a la cantidad total empleada a base de la cantidad del componente polioliol y a la cantidad del componente isocianato.

Preferiblemente, el componente polioliol contiene de aprox. 10 a aprox. 40 % en peso de un polioliol base, de aprox. 40 a aprox. 70 % en peso de un plastificante y de aprox. 5 a aprox. 20 % en peso de un agente diluyente, la cantidad de catalizador asciende a aprox. 0,1 % en peso a aprox. 20 % en peso, referido a la cantidad total empleada a base de la cantidad del componente polioliol y de la cantidad del componente isocianato y el catalizador comprende un

compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo que se elige de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V) en una cantidad de al menos aprox. 30 % en peso.

De manera particularmente preferida, el componente polioliol contiene de aprox. 25 a aprox. 40 % en peso de un producto de condensación a base de fenoles y aldehídos, de aprox. 5 a aprox. 15 % en peso de cardanol, de aprox. 50 a aprox. 60 % en peso de aceite de ricino y de aprox. 5 a aprox. 10 % en peso de dietilenglicol, la relación molar del componente polioliol al componente isocianato asciende a aprox. 1,2:1 a aprox. 1:1,2, la cantidad de catalizador asciende a aprox. 3 % en peso a aprox. 6 % en peso, referido a la cantidad total empleada a base de la cantidad del componente polioliol y de la cantidad del componente isocianato y el catalizador comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo que se elige de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V), en una cantidad de al menos aprox. 70 % en peso.

Además, la capa de la envoltura puede contener aditivos que previamente no fueron disueltos en el componente polioliol y/o el componente isocianato, dado que, p. ej., no son solubles en ninguno de los dos componentes o no son compatibles con ellos. Estos pueden ser, entre otros, sustancias activas que deben estar presentes de manera preestablecida en la capa de resina y no en el grano envuelto. Estas sustancias activas son, por ejemplo, oligoelementos, tales como, p. ej., boro, cobre, manganeso, zinc, magnesio, calcio, hierro, cobalto y molibdeno.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de un material granular, que comprende las etapas (a) proporcionar un material granular; (b) proporcionar un componente polioliol y un componente isocianato; (c) mezclar opcionalmente el componente polioliol con el componente isocianato; (d) añadir la mezcla de la etapa (c) o el componente polioliol y el componente isocianato como sustancias individuales al material granular proporcionado y crear un recubrimiento sobre el material granular; (e) endurecer el recubrimiento; (f) repetir opcionalmente las etapas (d) y (e). El catalizador para el endurecimiento del compuesto puede añadirse al componente polioliol antes de las etapas (c) y (d), o puede añadirse en la etapa (e). El catalizador comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I) anterior. Se prefiere un procedimiento para el recubrimiento de un material granular, que comprende las etapas (a) proporcionar un material granular; (b) proporcionar un componente polioliol y un componente isocianato; (c) mezclar opcionalmente el componente polioliol con el componente isocianato; (d) añadir la mezcla de la etapa (c) o el componente polioliol y el componente isocianato como sustancias individuales al material granular proporcionado y crear un recubrimiento sobre el material granular; (e) añadir un catalizador para el endurecimiento del recubrimiento; (f) repetir opcionalmente las etapas (d) y (e), en el que el catalizador comprende un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I) anterior. En el procedimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente los componentes polioliol, componentes isocianato y compuestos de amina con contenido en grupos hidroxilo preferidos, arriba descritos, se utilizan en las cantidades correspondientes.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la adición del catalizador tiene lugar preferiblemente como componente separado en la etapa (e). Por consiguiente, no es necesario que el catalizador empleado sea soluble en una medida suficiente en el componente polioliol. Tampoco se puede producir una separación de fases o una precipitación en el componente polioliol. Además, mediante este modo de proceder se excluye el hecho de que el endurecimiento comience ya antes de que los dos participantes en la reacción estén distribuidos uniformemente en torno al grano a recubrir. Dado que el catalizador reacciona en la matriz de resina, es ventajosa una distribución óptima del catalizador.

De manera particularmente preferida, la adición del catalizador en la etapa (e) tiene lugar en forma de una niebla de pulverización. La generación de la niebla de pulverización no es crítica y puede llevarse a cabo según todos los procedimientos habituales. La niebla de pulverización puede tener lugar, por ejemplo, mediante pulverización con aire comprimido o inyección sin aire. Con el fin de garantizar una distribución óptima de la niebla de pulverización, pueden incorporarse también varias boquillas por encima del lecho de granulado. La niebla de pulverización se genera mediante nebulización del catalizador que contiene la amina líquida. Mediante el uso del procedimiento de pulverización puede alcanzarse un endurecimiento a fondo todavía mejor que en el caso de la adición del catalizador en forma líquida. Esto conduce a una velocidad de endurecimiento del recubrimiento más alta y en el material granular recubierto a tasas de entrega menores de la sustancia activa.

La niebla de pulverización puede generarse, por ejemplo, directamente a partir del catalizador líquido con una boquilla de pulverización sin aire con una presión de 2 a 10 bares, preferiblemente de 3 a 5 bares, a un caudal volumétrico de 10 a 30 ml/s, referido al catalizador líquido. La cantidad de catalizador necesaria, referida a la cantidad de resina, asciende a aprox. 0,1 % en peso a aprox. 20 % en peso, preferiblemente a aprox. 1 a aprox. 10 % en peso y de manera particularmente preferida a aprox. 3 a aprox. 6 % en peso, referido a la cantidad total empleada a base de la cantidad del componente polioliol y la cantidad del componente isocianato. El tiempo de adición del catalizador debería ascender preferiblemente a menos de 1 minuto.

La niebla de pulverización altamente concentrada posibilita, a diferencia de una gasificación con solo una mezcla diluida de amina-aire, aplicar en todos los puntos de la reacción sobre la masa envolvente aplicada total una cantidad de catalizador tan elevada que pueda tener lugar un endurecimiento simultáneo y espontáneo sobre cada uno de los granos individuales.

En este caso, la fase de gel extremadamente sensible, que representa la transición entre la mezcla de resina libremente fluuyente y la superficie de barniz exenta de pegamento, recorrerá de manera extremadamente rápida sin destrucción la envoltura de barniz a configurar en ese momento.

5 Este resultado es sorprendente, ya que realmente sería de esperar que en los puntos en los que el catalizador incide sobre la capa de resina todavía no endurecida, en virtud de su elevada concentración, se produjera un endurecimiento extremadamente rápido y, en este caso, el catalizador quedaría al menos parcialmente encerrado, de modo que no se encontraría a disposición o solo en una pequeña medida para la reacción de endurecimiento ulterior.

10 En caso necesario, los aditivos arriba mencionados pueden mezclarse con el componente poliol antes de la etapa (c), pueden aplicarse sobre el material granular en la etapa (d) junto con el componente poliol y el componente isocianato o la mezcla de los mismos, o pueden añadirse después de la etapa (d) y antes de la etapa (e). Cuando se aplican varias capas, los aditivos pueden añadirse a todas o solo a capas individuales, por ejemplo, solo a la capa externa.

15 Le envoltura puede efectuarse de la manera más sencilla en un tambor rotatorio, en el que el material a revestir es mantenido en movimiento durante todo el proceso de recubrimiento. El componente poliol y el componente isocianato se pre-mezclan o separan, se añaden al mismo tiempo o sucesivamente al material a recubrir y se distribuyen homogéneamente sobre el mismo. En el caso de que tengan que incorporarse aditivos a la envoltura, estos pueden cargarse antes, durante o después de la adición de la resina.

20 En lugar de un tambor rotatorio pueden elegirse también otras instalaciones de recubrimiento, p. ej., instalaciones de lecho fluido o sistemas de aparatos de forma tubular en los que la envoltura tiene lugar mediante rotación de los tubos y/o mediante estructuras internas rotatorias. Asimismo, es posible un procedimiento de recubrimiento continuo con un transportador sinfin.

25 La "temperatura de trabajo" es la temperatura a la que se llevan a cabo las etapas (d) y (e). La temperatura de trabajo se encuentra en este caso preferiblemente en aprox. 10 °C a aprox. 160 °C, más preferiblemente en aprox. 20 °C a aprox. 100 °C y de manera particularmente preferida en aprox. 30 °C a aprox. 95 °C.

30 El catalizador se incorpora preferiblemente en forma líquida en la mezcla, tan pronto como la resina y eventualmente los aditivos se hayan distribuido homogéneamente sobre el material a recubrir. El tiempo de permanencia hasta la adición del catalizador depende en este caso de la efectividad del grupo mezclador, de la temperatura de trabajo, de la cantidad de material a recubrir y de la cantidad de resina, así como, eventualmente, de la cantidad de aditivo. El tiempo de permanencia asciende preferiblemente a aprox. 0 segundos a aprox. 3 minutos, de manera particularmente preferida a 0 a 1 minuto.

35 Las condiciones de endurecimiento, es decir, el tipo y la cantidad del catalizador o bien de la mezcla de catalizador así como la temperatura de trabajo se eligen preferiblemente de modo que el tiempo hasta el endurecimiento completo por revestimiento no dure más de aprox. 12 min, más preferiblemente no dure más de aprox. 8 min, de manera particularmente preferida no dure más de aprox. 4 min y lo más preferiblemente no dure más de aprox. 2 min. El endurecimiento completo se define en este caso de manera que en este momento ya no pegue la película de resina aplicada sobre el material granular.

40 La aplicación de la resina en la cantidad necesaria para la posterior aplicación puede tener lugar en una etapa o la envoltura puede tener lugar por capas en varias etapas parciales, endureciéndose cada una de las capas parciales en sí. En el caso de este modo de trabajo no es necesario, sin embargo, esperar antes de la aplicación de una capa parcial adicional hasta que la capa situada por debajo se haya endurecido por completo. Incluso puede ser ventajoso aplicar la capa parcial siguiente en cada caso en un momento en el que la precedente solo esté parcialmente endurecida y, con ello, exista todavía la posibilidad de una unión de las capas. En el caso de una estructura en forma de capa de la envoltura es imaginable que las capas parciales individuales se compongan de resinas de diferente composición, y/o que aditivos puedan incorporarse de manera preestablecida en una capa determinada, p. ej., la exterior.

45 El proceso de recubrimiento puede configurarse tanto de forma discontinua como también continua. Esto último, p. ej., debido a que en un sistema de aparatos en forma de tubo, una o varias zonas para la adición de resina y, eventualmente, aditivo estén dispuestas de manera alternante a una o varias zonas para la adición de catalizador. 50 Todas las etapas individuales, es decir, la adición a granos no recubiertos, el transporte de una zona a la siguiente, la carga de las resinas, eventualmente de los aditivos, así como de los catalizadores y la retirada de los productos finales acabados pueden tener lugar de forma continua en el caso de una instalación de este tipo, de modo que no resulta pérdida de tiempo alguna mediante el vaciado y la recarga de la instalación.

55 Otras realizaciones de instalaciones de recubrimiento que trabajan de forma discontinua o continua no están excluidas por la breve descripción precedente.

El material granular recubierto de acuerdo con la invención se puede obtener preferiblemente según el procedimiento de acuerdo con la invención arriba descrito para el recubrimiento de un material granular. Más

preferiblemente, el material granular recubierto de acuerdo con la invención se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención, añadiéndose el catalizador para el endurecimiento del compuesto en la etapa (e) y, de manera particularmente preferida, el catalizador se aporta en la etapa (e) en forma líquida.

Los siguientes Ejemplos explican la invención, sin limitarla.

5 **Ejemplos**

Ejemplo de preparación 1: Preparación de un pre-condensado de resina fenólica

En un matraz de reacción se mezclan 458 g de fenol, 198 g de paraformaldehído y 0,5 g de acetato de zinc y bajo condiciones de reflujo se calienta hasta 115 °C y se mantiene durante una hora esta temperatura. A continuación, el agua de reacción resultante se separa por destilación. El rendimiento asciende a aprox. 85 %.

10 Ejemplo de preparación 2: Preparación del componente polioli

Para la preparación del componente polioli se mezclan 30 % en peso del pre-condensado obtenible en el Ejemplo de preparación 1 con 55 % en peso de aceite de ricino, 10 % en peso de cardanol y 5 % en peso de dietilenglicol.

Ejemplo de preparación 3: Provisión del componente isocianato

15 El componente isocianato se compone de una mezcla de oligómeros e isómeros sobre la base de diisocianato de difenilmetano con un contenido en isocianato de aprox. 29 a aprox. 33 % y una funcionalidad de aprox. 2,7.

Ejemplos 1 a 4

Se recubren 2 kg de un granulado de fertilizante NPK 16-10-17 usual en el comercio con un tamaño de granos medio de 4 mm. El recubrimiento tiene lugar en un recipiente rotatorio (diámetro medio, aprox. 38 cm) a una temperatura de 70 °C. El fertilizante se mantiene en movimiento durante todo el proceso de recubrimiento. El componente polioli del Ejemplo de preparación 2 se mezcla homogéneamente en una cantidad de 1 % en peso, referido al granulado de fertilizante, con el componente isocianato del Ejemplo de preparación 3, en una cantidad de 1 % en peso referido al granulado de fertilizante durante A segundos, y la mezcla de reacción resultante se añade en el espacio de B segundos uniformemente sobre los granulados a recubrir, se distribuye homogéneamente durante C segundos y, a continuación, se endurece mediante la adición gota a gota de 0,1 % en peso de catalizador de amina reactivo, referido al granulado de fertilizante. El proceso de endurecimiento dura aproximadamente D segundos hasta que el material sea completamente fluible y se pueda aplicar la siguiente capa (véase la Tabla 1).

La cantidad de material de recubrimiento asciende en total a 10 % en peso, referido al granulado de fertilizante. Esta cantidad se aplicó del modo descrito sobre el granulado en varios ciclos. En este caso, la resina se endurece después de cada uno de los procesos de recubrimiento, con el fin de reducir la tendencia al pegado. En total, se aplicaron 5 capas.

En los Ejemplos 1-4 se utilizaron los siguientes catalizadores:

- Jeffcat Z-110: N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina;
- Jeffcat ZR-50: N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina;
- Jeffcat ZF-10: N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetiléter; y
- 35 Jeffcat DPA: N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropilamina.

Los catalizadores son comercializados por Huntsman Corporation.

Tabla 1:

Ejemplo	Catalizador	A	B	C	D
1	Jeffcat Z-110	40	30	30	50
2	Jeffcat ZR-50	40	30	30	600
3	Jeffcat ZF-10	40	30	30	120
4	Jeffcat DPA	40	30	30	600

Ejemplo 5

40 Se repitió el Ejemplo 1, pero como catalizador se utilizó una mezcla a base de 50 % en peso de Jeffcat Z-110 y 50 % en peso de DBTL (dilaurato de dibutilestano) como catalizador de metal.

Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 1, pero el catalizador Jeffcat Z-110 se pulverizó con una pistola de pulverización por aire y no se añadió gota a gota tal como se describe en los Ejemplos 1 a 5.

Ejemplo Comparativo 1

- 5 Se repitió el Ejemplo 1, pero como catalizador se utilizó N,N-dimetiletanolamina (DMEA).

Ejemplo Comparativo 2

Se repitió el Ejemplo 1, pero como catalizador se empleó una mezcla de catalizador-gas que se componía de nitrógeno saturado a 20 °C con dimetilisopropilamina.

Ejemplo Comparativo 3

- 10 Se repitió el Ejemplo 1, pero el catalizador Jeffcat Z-110 se añadió por mezcladura al componente poliol antes de que éste fuese mezclado con el componente isocianato.

Ejemplo 7: Determinación de la entrega de sustancia activa en agua en ebullición

- 15 Se examinaron los granulados de fertilizante recubiertos del Ejemplo 1, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo Comparativo 2. Para la determinación de la entrega de sustancia activa se añadieron 10 g del granulado de fertilizante recubierto en 850 mL de agua VE (agua desmineralizada) en ebullición (1 L, matraz de 3 bocas, incluido refrigerador de reflujo) y se sometieron a reflujo durante 9 h. La liberación de la sustancia activa se determina a través del aumento de la conductividad del agua. Los resultados se pueden deducir de la Figura 1 (▲: Ejemplo 1; ■: Ejemplo Comparativo 1; ◆: Ejemplo Comparativo 2; ●: Ejemplo 6). De la Figura 1 se puede observar que las tasas de liberación de los granulados de fertilizante recubiertos muestran un transcurso equiparable. Como ventaja técnica de aplicación se manifiesta el elevado punto de inflamación de Jeffcat Z110, de modo que no se requiere equipo protegido frente a la explosión alguno y también se puede renunciar al lavador de amina costoso.
- 20

Ejemplo 8: Determinación de la entrega de sustancia activa a temperatura ambiente

- 25 Se investigaron los granulados de fertilizante recubiertos de los Ejemplos 1, 5 y 6 y los Ejemplos Comparativos 2 y 3. Para la determinación de la entrega de sustancia activa se añadieron 10 g del granulado de fertilizante recubierto en 850 mL de agua destilada y se mantuvieron en movimiento con un agitador magnético. La liberación de la sustancia activa se determina a través del aumento de la conductividad del agua. Los resultados se pueden deducir de la Figura 2 (▲: Ejemplo 1; ■: Ejemplo 5; ◆: Ejemplo Comparativo 2; ×: Ejemplo 6). De la Figura 2 se puede observar que las tasas de liberación de los granulados de fertilizante recubiertos muestran un transcurso equiparable.

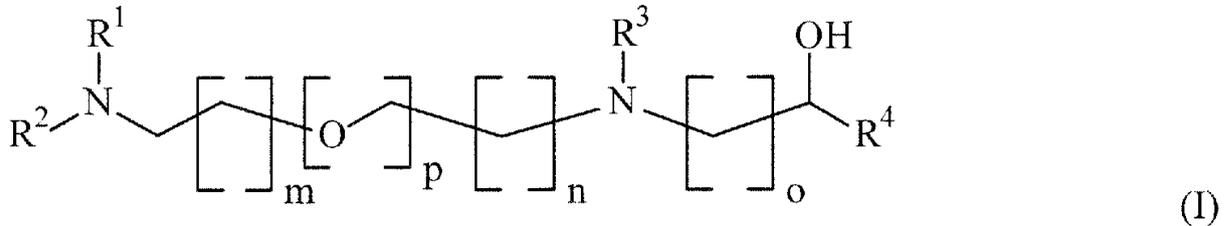
- 30 De la Tabla 2 se puede deducir que en el caso de utilizar un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo como catalizador (con o sin catalizador de metal adicional) para el endurecimiento del recubrimiento en poco tiempo, se puede obtener un granulado de fertilizante granular recubierto de elevada calidad (Ejemplos 1, 5 y 6). A diferencia de ello, en el caso de utilizar el catalizador gaseoso dimetilisopropilamina, el endurecimiento del recubrimiento no puede concluirse en poco tiempo, ya que es necesario separar (soplar) el catalizador gaseoso antes de que tenga lugar la siguiente etapa de recubrimiento (adición de resina). Con ello, se prolonga el tiempo del proceso. En el caso
- 35 de utilizar un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo líquido como catalizador en el componente poliol, la adición del catalizador condujo a un enturbiamiento del componente poliol y a un aumento de la viscosidad en el componente poliol, lo cual apunta a una incompatibilidad del catalizador con el componente poliol. Además, la distribución de resina sobre el granulado de fertilizante no era uniforme y, por consiguiente, la calidad del revestimiento no era suficiente, debido al corto tiempo de endurecimiento se produjeron grumos de los granos de
- 40 granulado recubierto y se constituyó una capa a base de granos de granulado pegados en la cara interna del recipiente rotatorio. Con ello, se dificulta una realización repetida del procedimiento, ya que el recipiente tiene que ser limpiado antes de manera compleja.

Tabla 2

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 5	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Catalizador	Jeffcat Z-110	Jeffcat Z-110 + cat. de metal	Jeffcat Z-110	Dimetilisopropilamina	Jeffcat Z-110
Tipo de catálisis	Amina, líquida, como 3 <sup>er</sup> componente	Amina líquida, como 3 <sup>er</sup> componente + cat. de metal	Procedimiento de pulverización	gaseosa	Amina líquida, en el componente poliol
Calidad del recubrimiento	uniforme, sin grumos	uniforme, sin grumos	uniforme, sin grumos	uniforme, sin grumos	irregular, formación de grumos
Tiempo de proceso	“breve”	“breve”	“breve”	“breve”	“demasiado breve”, formación de grumos
Conductividad después de 24 h (mS/cm)	1,34	1,58	0,77	0,76	
Conductividad después de 100 d (mS/cm)	10,47	10,43	9,47	9,44	

REIVINDICACIONES

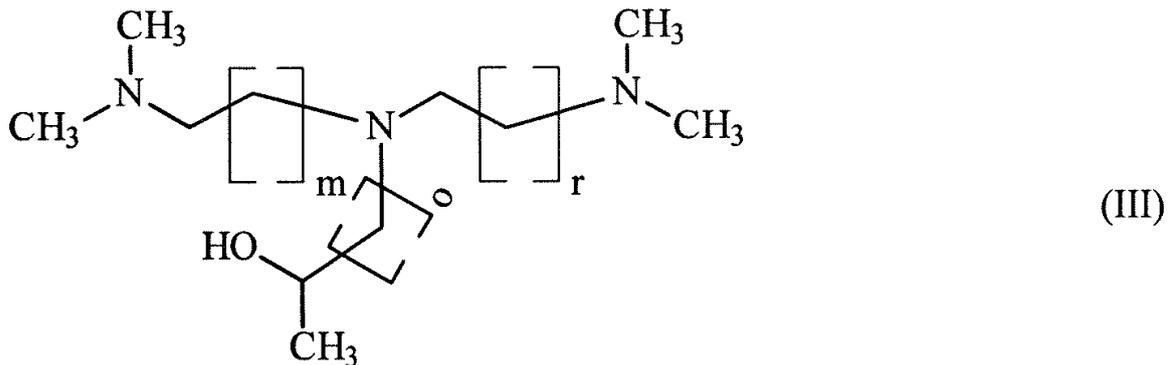
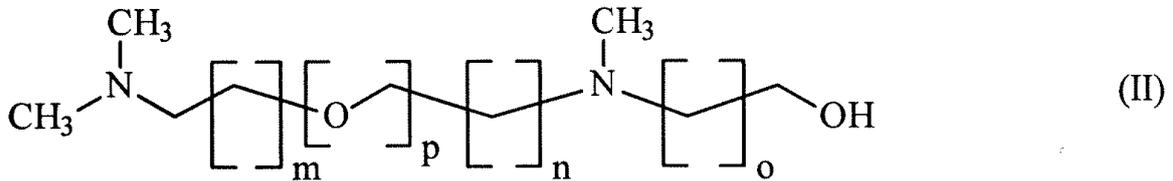
1. Material granular recubierto, en donde el recubrimiento comprende una resina que comprende el producto de reacción a base de un componente polioliol y un componente isocianato y que fue endurecida mediante la adición de un catalizador, comprendiendo el catalizador al menos un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I):

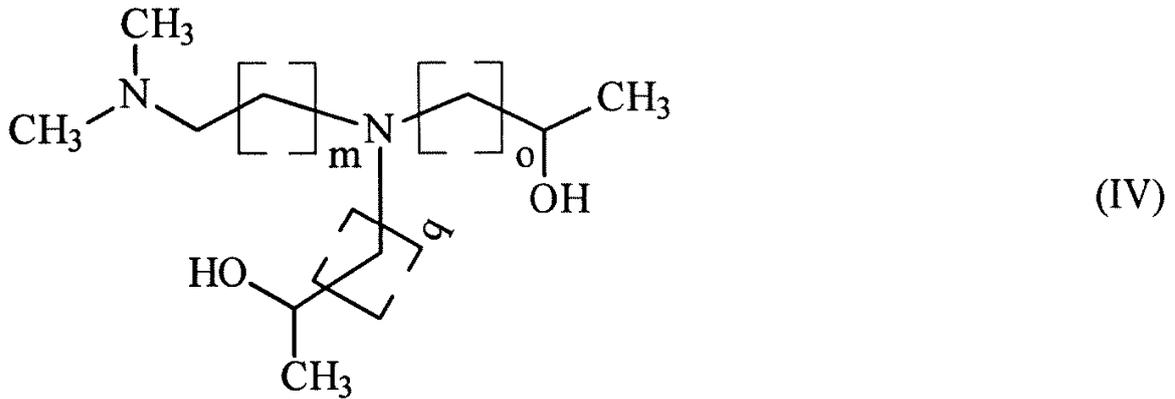
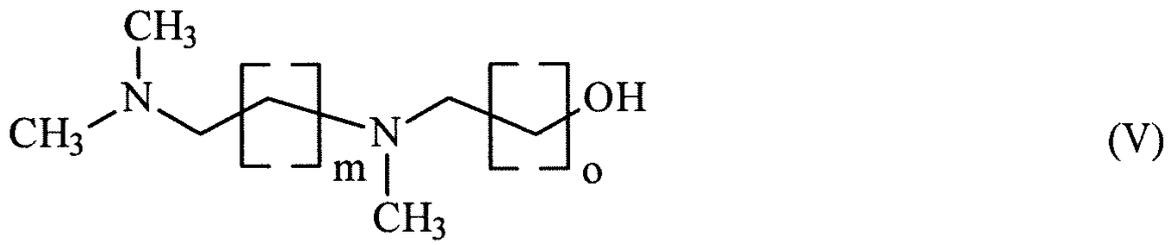


en donde

- R<sup>1</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- R<sup>2</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- 10 R<sup>3</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un radical  $-(\text{CH}_2)_q-\text{CH}(\text{OH})\text{R}^5$  o un radical  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^6\text{R}^7$ ;
- R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- R<sup>6</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- R<sup>7</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;
- 15 m es un número entero de 0 a 10;
- n es un número entero de 0 a 10;
- o es un número entero de 1 a 10;
- p es un número entero de 0 a 10;
- q es un número entero de 1 a 10; y
- 20 r es un número entero de 0 a 10.

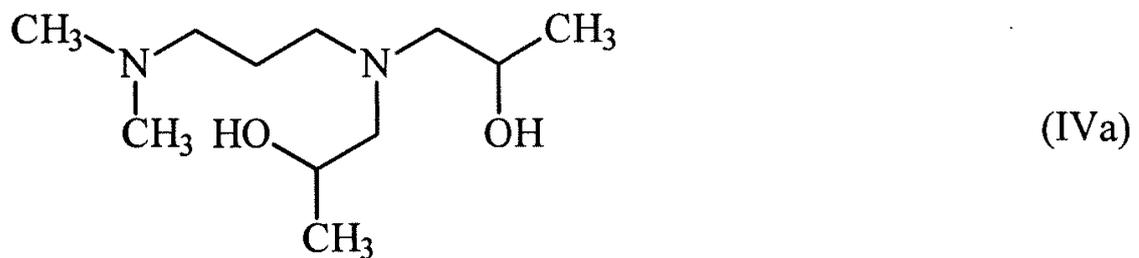
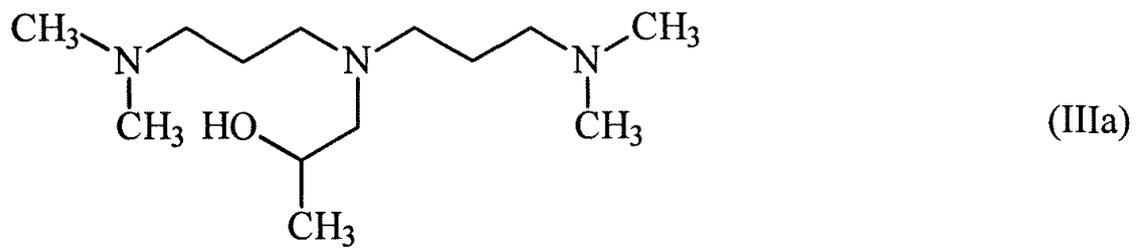
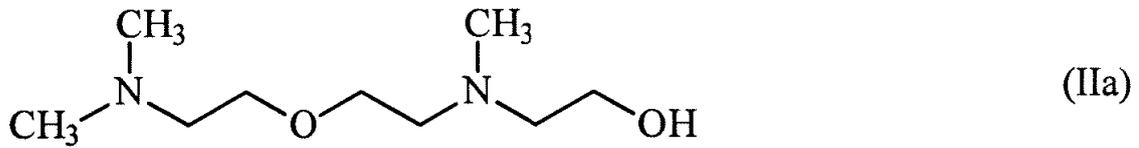
2. Material granular recubierto según la reivindicación 1, en donde el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V):

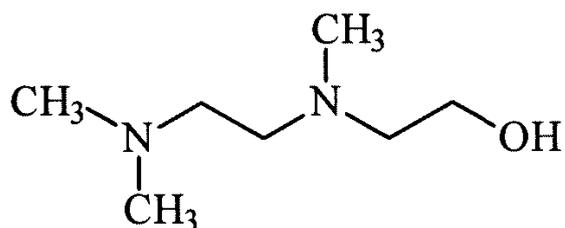




en donde m, n, o, p, q y r están definidos como en la reivindicación 1.

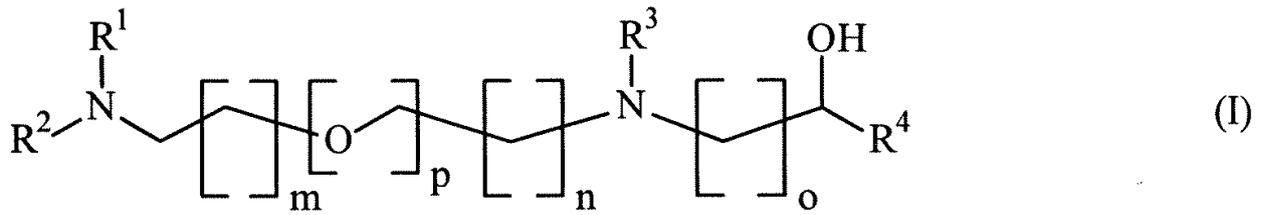
5 3. Material granular recubierto según la reivindicación 2, en donde el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo se elige de compuestos de las fórmulas (IIa), (IIIa), (IVa) y (Va):





(Va)

- 5 4. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente polioliol se emplea en una cantidad de aprox. 1 % en peso a aprox. 20 % en peso, referido al peso del material granular sin recubrimiento.
5. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación estequiométrica de componente polioliol a componente isocianato asciende a aprox. 1,3:1 a aprox. 1:1,3.
- 10 6. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador se emplea en una cantidad de aprox. 0,1 % en peso a aprox. 20 % en peso, referido a la cantidad total empleada a base de la cantidad del componente polioliol y a la cantidad del componente isocianato.
7. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador comprende el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I) en una cantidad de al menos aprox. 30 % en peso, referido a la cantidad total de catalizador.
- 15 8. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el material granular se elige de fertilizantes, agentes fitoprotectores, insecticidas, plaguicidas, fungicidas, agentes de secado y mezclas adecuadas de los mismos.
9. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad del recubrimiento asciende a aprox. 2 a aprox. 15 % en peso, referido a la cantidad de material granular.
- 20 10. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el tamaño de grano del material granular asciende a aprox. 1 a aprox. 5 mm.
11. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente polioliol comprende un fenol base que comprende al menos un compuesto elegido de cardol o cardanol, sus derivados o sus oligómeros y/o uno de los productos de condensación a base de un fenol y un aldehído.
- 25 12. Material granular recubierto según la reivindicación 11, en donde el componente polioliol comprende al menos un compuesto elegido de cardol y/o cardanol o sus derivados u oligómeros o mezclas de los mismos en una proporción de aprox. 5 a aprox. 100 % en peso, preferiblemente de aprox. 7 a aprox. 70 % en peso, de manera particularmente preferida de aprox. 10 a aprox. 40 % en peso.
- 30 13. Material granular recubierto según la reivindicación 11, en donde el componente polioliol comprende el uno o los varios productos de condensación en una cantidad de aprox. 10 a aprox. 90 % en peso, preferiblemente de aprox. 20 a aprox. 70 % en peso, referido al componente polioliol.
14. Procedimiento para el recubrimiento de un material granular, que comprende las etapas
- (a) proporcionar un material granular;
  - (b) proporcionar un componente polioliol y un componente isocianato;
  - (c) mezclar opcionalmente el componente polioliol con el componente isocianato;
  - 35 (d) añadir la mezcla de la etapa (c) o el componente polioliol y el componente isocianato como sustancias individuales al material granular proporcionado y crear un recubrimiento sobre el material granular;
  - (e) endurecer el recubrimiento; y
  - (f) repetir opcionalmente las etapas (d) y (e),
- 40 en el que el catalizador para endurecer el compuesto se añade al componente polioliol antes de las etapas (c) y (d) o, preferiblemente, se agrega en la etapa (e) y el catalizador comprende al menos un compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo de la fórmula general (I):



en donde

R<sup>1</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

R<sup>2</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

5 R<sup>3</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CH(OH)R<sup>5</sup> o un radical -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>;

R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

R<sup>6</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

R<sup>7</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

10 m es un número entero de 0 a 10;

n es un número entero de 0 a 10;

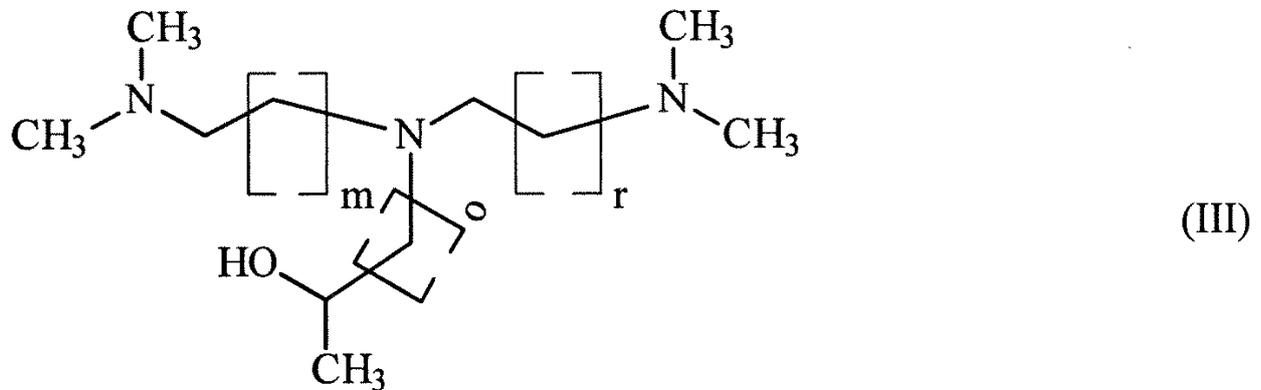
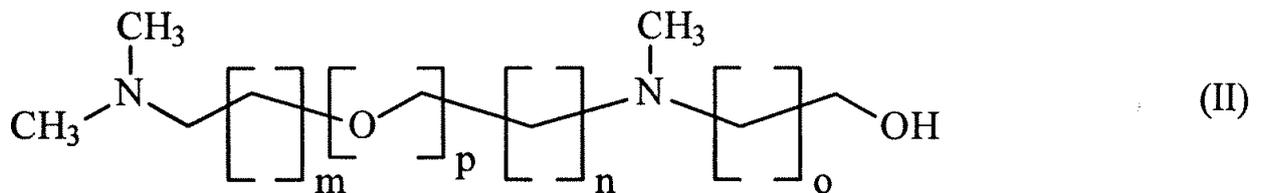
o es un número entero de 1 a 10;

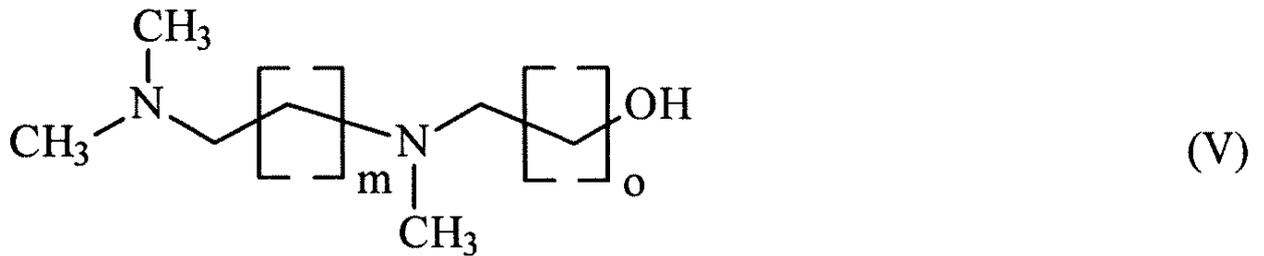
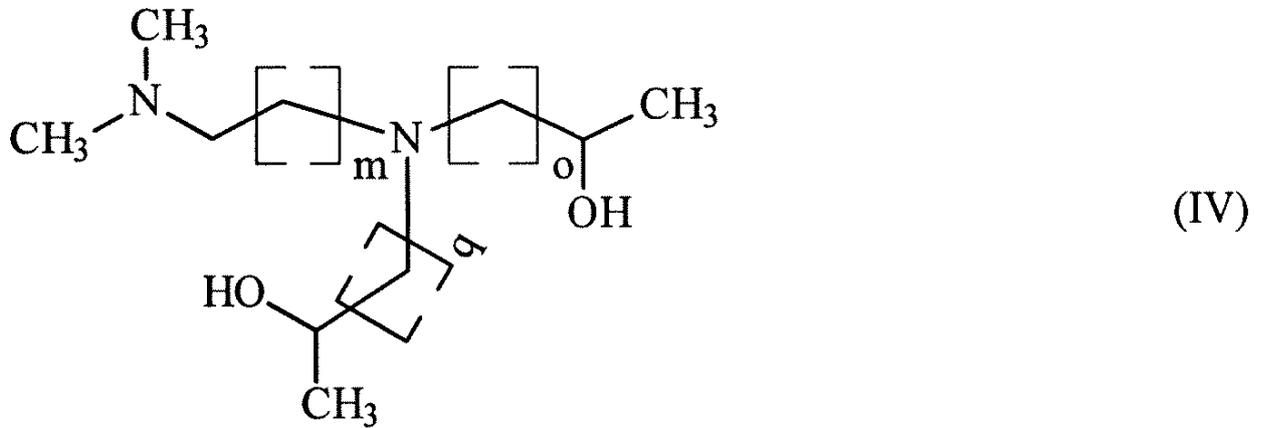
p es un número entero de 0 a 10;

q es un número entero de 1 a 10; y

15 r es un número entero de 0 a 10.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el compuesto de amina con contenido en grupos hidroxilo se elige de compuestos de las fórmulas generales (II), (III), (IV) y (V):





en donde m, n, o, p, q y r están definidos como en la reivindicación 14.

- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que en la etapa (e) el catalizador se emplea en forma líquida.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que en la etapa (e) el catalizador se emplea en forma de una niebla de pulverización.
18. Material granular recubierto según una de las reivindicaciones 1 a 13, obtenible según el procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 17.

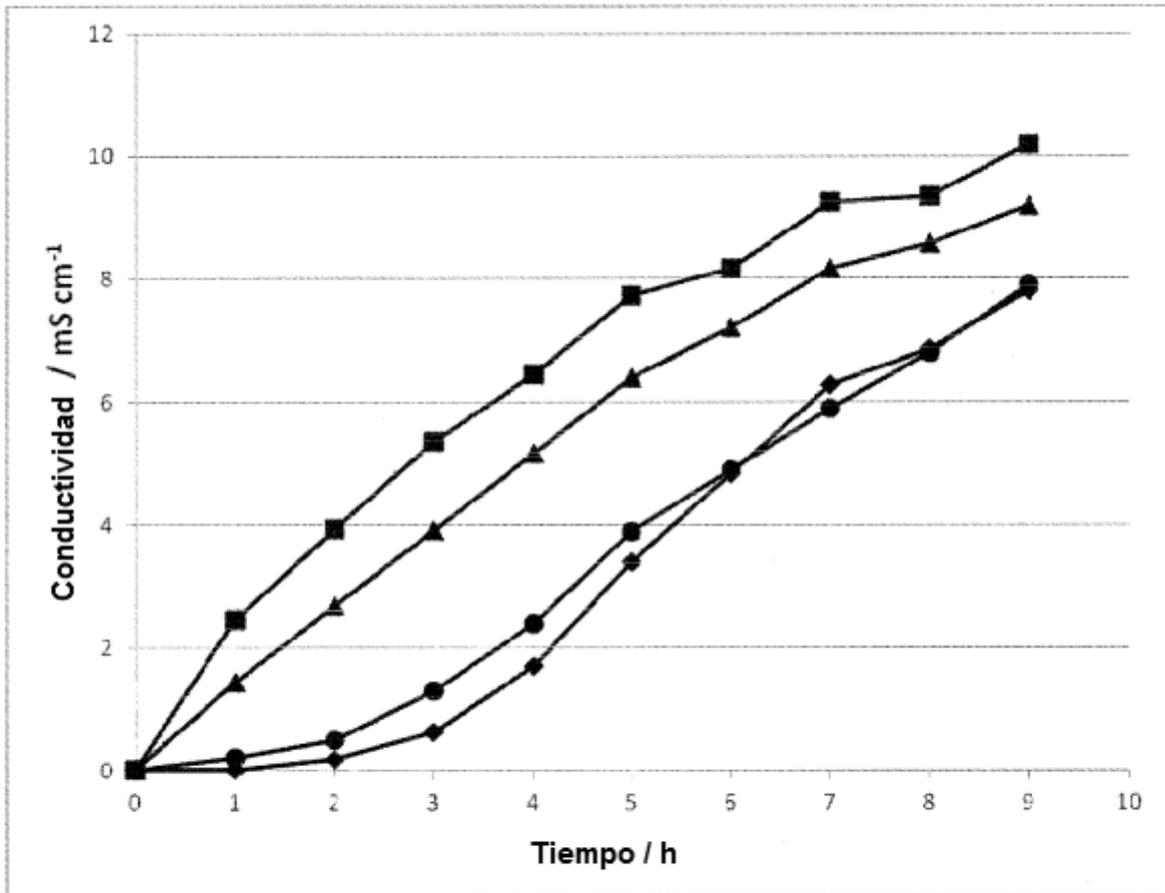


Figura 1

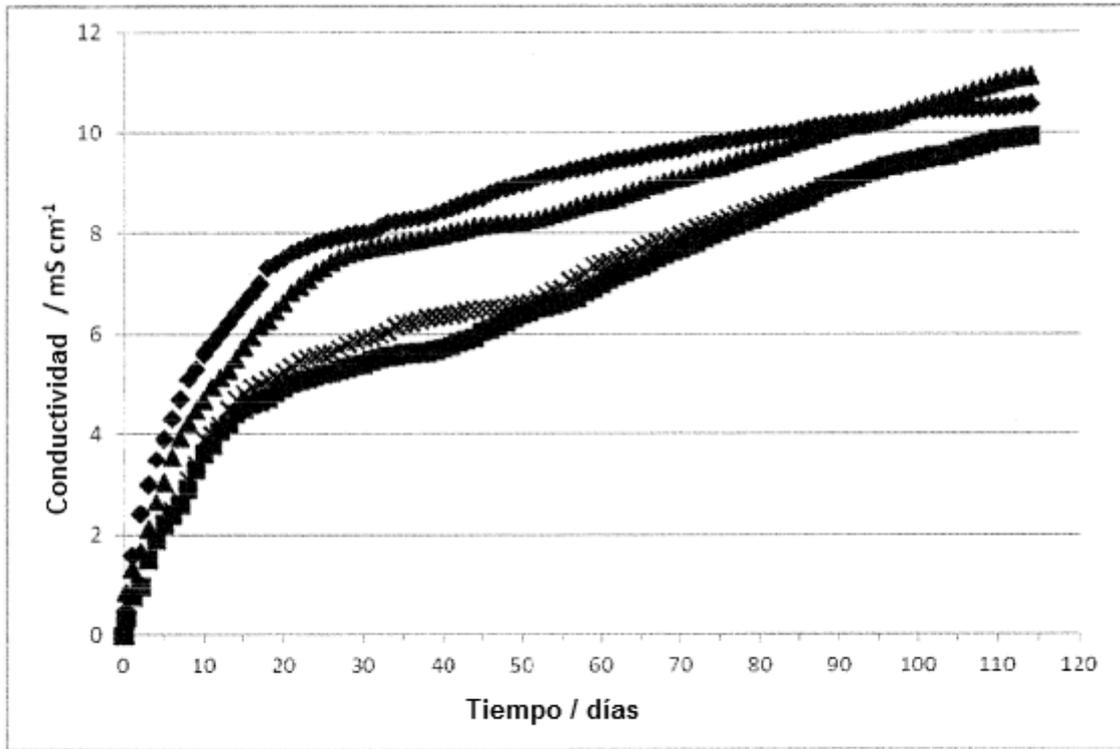


Figura 2