



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00637**

(22) Data de depozit: **22.07.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.01.2012 BOPI nr. 1/2012

(71) Solicitant:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI, BD. MĂRĂȘTI NR. 61,**
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• **NEAMȚU CONSTANTIN,**
STR. SÔLD. VASILE CROITORU NR. 5,
BL. 3, SC. A, ET. 7, AP. 42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **RĂCEANU GHEORGHE, STR. CUPOLEI**
NR.7, BL.2A, SC.1, AP.47, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **TOLESCU CIPRIAN, STR. GHIRLANDEI**
NR.5, BL.P39, SC.4, AP.58, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **DORNEANU AUREL,**
STR. AVIATOR ȘTEFAN PROTOPOPESCU
NR. 1, BL. C6, ET.4, AP.19, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **DUMITRU MIHAIL, STR. SPINIȘ NR.2,**
BL.105, SC.C, ET.1, AP.23, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ANTON IULIA,**
STR.GEORGE MIHAIL ZAMFIRESCU NR.50,
BL.19A, AP.86, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE DE ÎNGRĂȘĂMÂNT CHIMIC MICROENCAPSULAT CU ELIBERARE CONTROLATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic, microîncapsulat, cu eliberare controlată. Procedeu conform invenției constă din prepolimerizarea unei soluții apoase 37% de formaldehidă și granule de uree tehnică, la un raport molar formaldehidă: uree 1: 1, sub agitare și încălzire continuă timp de 2 h la 65...70°C, menținând pH-ul masei de reacție în intervalul 8,5...9, prin dozarea periodică de soluție KOH 40%, după care masa de reacție se răcește la temperatura ambiantă și, sub agitare energetică, se adaugă la o microemulsie tip "apa-în-ulei", constând din ciclohexan conținând un surfactant neionic

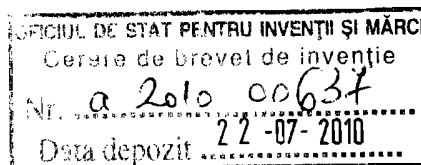
și o soluție apoasă conținând monoamoniu fosfat și clorură de potasiu, dispersia fină formată se aduce la pH 4...5, când se adaugă din nou uree, pentru atingerea unui raport final de 2...2,4/1, și se începe încălzirea controlată, pentru policondensarea masei de reacție, la 60...75°C, timp de 2 h, cu corectarea pH-ului la 3,0...4,5, după care apa se îndepărtează azeotropic, precipitatul fertilizant se filtrează la temperatura ambiantă și se usucă la temperatura de 70°C, la etuvă, până la masă constantă.

Revendicări: 1

Cu începerea de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 127014 A2



Descrierea invenției

Conform unei definiții general acceptate pe plan internațional, fertilizantii cu eliberare lentă și fertilizantii cu eliberare controlată sunt fertilizanti conținând minim un nutrient mineral într-o formă de aplicare care: a) ori întârzie disponibilitatea sa în procesul de preluare și utilizare de către plante după aplicare, fie b) este disponibil pentru plantă o perioadă de timp semnificativ mai lungă decât un etalon considerat „fertilizant cu nutrienți rapid disponibili”.

Un fertilizant poate fi descris ca fiind cu eliberare lentă (controlată), dacă nutrientul (nutrienții) pe care îi conține îndeplinesc, în condiții clar definite, incluzând și aceea a unei temperaturi de 25° C, fiecare din cele trei criterii:

- O eliberare nu mai mare de 15% în decurs de 24 ore;
- O eliberare nu mai mare de 75% în decurs de 28 zile;
- O eliberare de minimum 75% pe întreaga perioadă de utilizare stabilită.

Produsii ureo-formaldehidici au cea mai mare răspândire pe piața fertilizantilor cu eliberare lentă și controlată (40% din consumul mondial); produsii de policondensare ureo-formaldehidici sunt un amestec de oligomeri metilen – ureici cu diferite mase moleculare și lungimi ale catenei polimerice și de aceea prezintă diverse solubilități în apă, ca metilen-diuree (MDU) și dimetilen-triuree (DMTU). Pot conține, de asemenea, o anumită cantitate de uree nemodificată.

Indicele de activitate (IA), principalul indicator ce caracterizează produsele ureo-formaldehidice referitor la utilizarea lor în domeniul fertilizantilor, se determină din raportul masic al următoarelor fracții de produs, analizat în raport cu solubilitatea sa în apă caldă și apă rece [1]:

$$IA = \frac{IAR - IAC}{IAR} \times 100$$

Unde:

IAR = cantitatea de probă (%) insolubilă în apă rece- 25° C.

IAC = cantitatea de probă (%) insolubilă în apă caldă- 100° C.

Inițial, produsele UF realizate la nivel mondial aveau un IA de 40-45. În urma studiilor și cercetărilor întreprinse pe plan internațional, s-a reușit atingerea unui IA de cca. 55-60.

Sunt cunoscute o serie de brevete care descriu obținerea de îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată (slow-release), în vederea unei utilizări cât mai complete de către plante a

macroelementelor din compozitie, evitand in acelasi timp arsurile foliare cauzate de o preluare excesiva a unor ingrasaminte cu azot. Majoritatea realizeaza obtinerea de ingrasaminte cu eliberare redusa/controlata (slow-release) prin acoperirea granulelor de fertilizant cu diverse compozitii bazate in special pe sulf topit, (US 5560768), copolimeri etilena-vinilacetat sau parafinici (EP0276179). Dezavantajul acestor brevete rezida din faptul ca odata degradata pelicula de acoperire (mecanic, chimic sau biologic), se revine la situatia unui fertilizant clasic. De asemenea, multi din compusii utilizati pentru acoperire (filmare) precum parafinele, copolimerii etilena-vinilacetat sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili, constituind un factor poluator pentru mediul ambiant.

Sunt cunoscute de asemenea multe procedee de microencapsulare. Aproape toate procedeele cunoscute descriu producerea de microcapsule din materiale continute intr-un alt material insolubil sau imiscibile cu apa, fiind denumite procedee de microencapsulare ulei-in-apa. Aceste implica, in general, prepararea unui unei dispersii de picaturi de "ulei" sau de substante organice imiscibile cu apa (faza discontinua) intr-un mediu apos (faza continua). Picaturile de ulei contin unul sau mai multi monomeri sau prepolimeri, microcapsulele formandu-se prin supunerea emulsiei la temperatura si/sau pH si/sau agitare pentru a cauza polimerizarea monomerilor sau a prepolimerilor prezenti pentru a se obtine microcapsule cu invelisul polimeric care imbraca picaturile imiscibile cu apa. Astfel de procedee au fost descrise, de exemplu, in brevetele US 4,285,720 si US 4,956,129. In aceste brevete este prezentata producerea de microcapsule dintr-un material poliureic si din polimer eterificat pe baza de uree si formaldehida.

Pe de alta parte, exista putine informatii legate de producerea microcapsulelor care contin materiale apoase prin procedeul de microencapsulare apa-in-ulei. Un procedeu care se apropie cat de cat de microencapsularea apa-in-ulei este descris in brevetul US 4,157,983. In acest procedeu, se formeaza un amestec format dintr-un emulsifiant, un lichid imiscibil in apa, un prepolimer de uree-formaldehida, un material care este dispersibil in apa si care trebuie incapsulat, si apa. Amestecul este supus agitarii pentru a se obtine emulsia apa-in-ulei. Amestecul este apoi tratat pentru a obtine microcapsule prin solidificarea rasinii prepolimerice pe baza de uree si formaldehida pentru obtinerea unei matrici care incapsuleaza picaturile, permitand separarea capsulelor polimerice solide cu continut de material dispersibil in apa. Procedeul acopera doar o serie de produse care sunt dispersabile in faza apoasa, precum coloranti, si nu descrie encapsularea de ingrasaminte.

Clad, Agre, Dunit, Chubn

Similar, brevetul US 6,113,935 descrie microencapsularea unor pesticide precum paraquat prin polimerizarea interfaciala a unui prepolimer ureo-formaldehidic sau melamino-formaldehidic in prezenta unui catalizator de transfer de protoni prezent in emulsia de tip apa-in-ulei ce contine prepolimerul. Nici acest brevet nu descrie si nu revendica microencapsularea de compozitii de ingrasaminte.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca realizeaza obtinerea de compozitii fertilizante cu eliberare controlata (reduca) prin microencapsularea lor in structuri ureo-aldehidice, microencapsularea realizandu-se prin policondensare interfaciala controlata a unei microemulsii de tip 'apa in ulei', urmata de separarea prin filtrare si uscare a microcapsulelor continand compozitia fertilizanta, faza apoasa a microemulsiei continand atat compozitia de ingrasamant cat si un prepolimer ureo-aldehidic, iar faza organica contine un solvent organic compatibil cu ingrasamantul, ales dintre ciclohexan, ulei de parafina, xilen sau percloretilena, un tensid avand HLB mic (1-8) ales dintre sorbitan monooleat (SPAN 80), polioxietilen(2)-izooctilfenil eter (Igepal CA-210), bloccopolimer PEG-PPG-PEG avand MN 2000-4500, polioxietilen(2)-oleil eter (Brij 92), sorbitan monostearat (SPAN 60), si un catalizator acid al procesului de policondensare-microencapsulare, fazele apoasa si organica aflandu-se la un raport masic de 2:1.....1:5, iar catalizatorul acid de policondensare, constand in unul din urmatoorii acizi: acid alchilbenzensulfonic (ABS-H), decilsulfonic, dodecilsulfonic (DDS-H), toluensulfonic, sulfuric, fosforic, citric, acetic, propionic, aflandu-se intr-un procent masic fata de faza apoasa de 0,1-2,5%, temperatura procesului de policondensare situandu-se in intervalul 50-100°C iar durata lui fiind de 1-3 ore.

Avantajele procedeului conform inventiei sunt urmatoarele:

- Permite obtinerea unor ingrasaminte simple sau complexe cu levigabilitate reduca, avand un indice de activitate IA de peste 55-60;
- Permite obtinerea unor ingrasaminte simple sau complexe cu continut ridicat in componentele active;
- Microcapsula in care este inchis fertilizantul este total biodegradabila, avand ea insasi proprietati de ingrasamant;
- Se obtine printr-un procedeu relativ simplu, din materii prime accesibile si cu costuri reduse;

- Nu foloseste substante cu impact eco-toxicologic ridicat, care ar pune in pericol sanatatea personalului de utilizare sau exploatare;
- Nu necesita instalatii complexe, producerea acestora putand fi implementata în foarte multe instalatii existente pe platformele chimice din tara noastra.

Se dau in continuare cateva exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1.

Intr-un balon de sinteza, cu o capacitate de 500 ml, se introduc 100 g solutie apoasa de formaldehida 37% (1,2 moli formaldehida). Se adauga cca. 0,5 ml solutie 40% KOH, pentru atingerea unui pH de 8,5-9. Se porneste agitarea si incalzirea electrica a masei de reactie. Cand temperatura in masa de reactie a ajuns la cca. 40° C, se adauga 36 g uree tehnica granule (0,6 moli uree).

Cantitatea totala de uree ce a fost introdusa a fost calculata astfel incat in etapa de prepolimerizare sa se asigure un raport molar uree/formaldehida de 1/1.

Se ridica treptat temperatura la 65-70° C, mentinand pH-ul masei de reactie in intervalul 8,5-9 prin dozarea periodica de solutie KOH 40%. Dupa o perioada de 30 minute, se introduce in vasul de reactie o noua cantitate de 36 grame uree, si se continua agitarea masei de reactie inca 90 minute, la temperatura de 85-90° C, ajustand de asemenea pH-ul masei de reactie prin dozarea periodica de solutie KOH 40%. Dupa 2 ore de desfasurare a procesului, se considera reactia terminata, se raceste masa de reactie la temperatura sub 20° C si se trece la etapa urmatoare, de policondensare ureo-formaldehidica si microencapsulare.

Separat, se prepara o solutie organica (faza continua), constand in 300 ml ciclohexan + 5 g surfactant neionic SPAN 80 (sorbitan monooleat, avand o balanta hidrofila-lipofila medie, HLB, de cca 4-4,5), (solutia 2), care sa realizeze o emulsie de tipul "apa-in-uilei" a fazei apoase continand macronutrientii si 5 g acid linialchil benzensulfonic (ABS-H), acesta constituind catalizatorul de microencapsulare prin policondensare interfaciala.

La temperatura ambianta, sub agitare continua si foarte energica, se adauga solutia 1 apoasa continand prepolimerul ureo-aldehidic si celelalte saruri necesare prepararii formularii fertilizante peste solutia 2. Se realizeaza astfel o dispersie foarte fina de tip "apa-in-uilei" in care picaturile mici de faza apoasa (continand si particule fine de saruri solide nesolubilizate) sunt inconjurate

25-07-2010

de o masa organica de solvent continand si catalizatorul de policondensare. Este necesara atingerea unui pH de 3,5-4,5 in masa de reactie.

La atingerea unui pH in masa de reactie de 4-5, se adauga restul de uree (84 g) pentru atingerea raportului U/F prestabilit, de 2-2,4/1, precum si celelalte materii prime, adica 135 g monoamoniu fosfat si 125 g clorura de potasiu, rezultand o suspensie apoasa fina de ingrasamant.

Se incepe apoi incalzirea controlata a masei de reactie, pana la atingerea temperaturii de 60-75°C, cand este initiat procesul de policondensare ureo-formaldehidica. Se mentine masa de reactie in acest interval de temperatura timp de 2 ore, corectand ocazional pH-ul masei de reactie care trebuie mentinut in domeniul 3,0-4,5.

In continuare, se indeparteaza apa prin distilare in amestec azeotrop cu solventul, acesta din urma reintroducandu-se in sistem.

Dupa eliminarea azeotropa a apei, se raceste masa de reactie (suspensia de fertilizant microencapsulat in solventul organic), pana la temperatura ambianta, apoi se filtreaza pe o palnie filtranta. Solventul filtrat, reprezentand 60-80% din cantitatea de solvent introdusa initial in reactie, se reutilizeaza la o noua sarja.

Precipitatul umed de fertilizant, avand o umiditate de 25-35%, este supus unei operatii de uscare in etuva, la 70-80°C, pana la atingerea unei mase constante, in vederea indepartarii urmelor de solvent din produs.

In continuare, s-a determinat compozitia in macroelementele NPK si Indicele de Activitate (*IA*) al produsului.

Fertilizantul complex de tip NPK 111 obtinut astfel a avut un indice de activitate de 66% si urmatoarea compozitie in macroelemente:

$$N_{\text{total}} = 18,48\%$$

$$P_2O_5 = 17,96\%$$

$$K_2O = 19,09\%$$

Exemplele 2-5

S-au realizat o serie de experimentari in conditii similare, variind cantitarea si raportul masic al nutrientilor precum si solventul de emulsionare si catalizatorul acid.

Rezultatele exemplilor sunt date in Tabelul 1.

[Handwritten signatures and initials]

Ex	Tipul de fertilizant complex encapsulat	Solvent organic utilizat	Catalizator acid	Indice de activitate (IA), (%)	Continut macroelemente (%)		
					N _t	P ₂ O ₅	K ₂ O
2	Uree (100)	ulei parafina	ABS-H	68,5	35,1	0	0
3	Complex NPK 111	percloretilena	Acid fosforic	61	16,2	16,8	17,1
4	Complex NP 110	xilen	DDS-H	63,5	22,0	22,8	0
5	Complex NPK 211	ulei parafina	Acid acetic	68	19,9	8,6	9,2

Sporurile de productie asigurate de ingrasamintele microencapsulate la porumb si floarea soarelui cultivate pe cernoziomuri cu mare raspandire in Romania, sunt mai mari cu 19,2 – 22,8% decat cele obtinute cu aceleasi tipuri de ingrasaminte necapsulate.

Chas. H. Smith