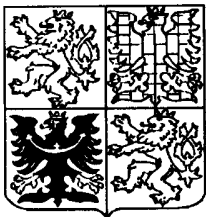


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 367-94

(13) A3

5(51)

C 05 G 3/00

(22) 18.08.92

(32) 18.08.92, 20.08.91

(31) 92DE/9200697, 91/4127459

(33) WO, DE

(40) 13.07.94

(71) AGLUKON SPEZIALDÜNGER GMBH, Düsseldorf, DE;

(72) Bürger Horst, Köln, DE;
Jaschkowitz Michael, Tönisvorst, DE;
Kloth Bernhard, Köln, DE;
Kohl Wilhelm, Dormagen, DE;
Wegener Holger, Neuss, DE;
Wehr Peter, Düsseldorf, DE;

(54) Způsob výroby membránově zapouzdřených
granulovaných hnojiv

(57) Způsob výroby membránově zapouzdřených granulovaných
hnojiv vrstvitým nanášením směsi polyisokyanátu a po-
lyolu, při kterém se potahovací hmota aplikuje v podílech
tak, že vrstvy mají tloušťku 10 až 30 μm , výhodně 15 až 20
 μm . Takto vyrobená granulovaná hnojiva mají zvýrazněně
počáteční vydávání dusíku a pozdější vydávání draslíku.

JUDr. Miroslav VSETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

- 1

č. j.	0098891
DOŠLO	18. II. 94
URAD	PRÁVNÍKOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.	

367-94

Způsob výroby membránově zapouzdřených granulovaných hnojiv

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby membránově zapouzdřených granulovaných hnojiv pro výživu rostlin odpovídající potřebě.

Dosavadní stav techniky

Moderní, pro životní prostředí přijatelná a podle potřeby odebíraná výživa rostlin, se v současné době ve stoupající míře o dlouhodobá hnojiva, která se vyznačují chemickou modifikací živných látek nebo zapouzdřením rozpustných granulátů hnojiv.

Zapouzdřená dlouhodobá hnojiva jsou popsána v mnoha patentech. Mimo jiné se jako zapouzdřovací látky používají močovinoformaldehydové pryskyřice, polyethylen, polypropylen, alkydové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a v novější době také polyurethanové pryskyřice (viz například DE 3 544 451 , US 3 264 088 , GB 1 011 463 , EP 0 276 179 , DE 2 834 513 , US 3 223 518 a NL PS 129 279) . Pomocí uvedených systémů se více nebo méně podařilo časově modifikovat uvolňování živných látek tak, že časové období uvolňování je možno realizovat pro kratší nebo delší doby pěstování.

Nevýhodné je u známých způsobů to, že parametry pro výživu rostlin odpovídající potřebě, jako je například homo-

genita potažení jednotlivých zrn, fyzikální zatížitelnost, nebo necitlivost vůči mrazu, dosud nemohly být vyřešeny nebo vyly vyřešeny pouze nedokonale. Především se dosud nepodařilo řídit uvolňování jednotlivých živných látek ze speciálních směsí solí tak, aby se například draslík uvolňoval oproti dusíku více opožděně.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je překonání uvedených známých nevýhod. Nyní byl vypracován hospodárný průmyslový výrobní proces, který umožňuje bez problémů vyrobit při dostatečně vysoké homogenitě potažení jednotlivých zrn fyzikálně zatížitelný a mrazu odolný granulát, ze kterého se uvolňování živných látek cíleně protrahuje ve smyslu Fickova difusního zákona.

Podstatným předpokladem k dosažení vysoké mechanické zatížitelnosti je volba vysoce zatížitelného zapouzďovacího materiálu, který když se na granulované hnojivo aplikuje úplně uplatní svoje mechanické vlastnosti.

Pro zapouzďování podle předloženého vynálezu se jako vhodný ukázal dvojkomponentní systém polyurethanových pryskyřic, neobsahující rozpouštědla a zpracovatelný při teplotě místnosti, který je přes aminovou katalysu vytvrditelný ve velmi krátké době (srovnej s DE 3 544 451).

Proces potahování podle předloženého vynálezu se provádí v bubnu, který je opatřen speciálními vestavbami. Za prvé zajišťují zvláště tvarované mísící lopatky homogenitu směsi, za druhé jsou do lože granulátu vedeny vzduchové kanály, aby mohl být granulát intensivně provzdušňován. Re-

akce probíhá v uzavřeném systému.

Granulát pro uvedený proces potahování musí být dostatečně okrouhlý, bez prachu, odolný vůči otěru a zlamování a v něm obsažené živiny musí být dostatečně rozpustné ve vodě. Účelné je úzké spektrum zrnitosti granulátu, přičemž faktor 3 mezi nejmenšími a největšími zrny granulátu je dostatečný.

V DE 35 44 451 je popsán způsob potahování, při kterém se při plánovaném potažení granulátu 15 % obalu, vztaženo na konečný produkt, nanáší zapouzdřovací hmota z polyisokyanátu a polyolu třikrát v 5% porcích při současném permanentním plynování katalysátorem plynným dusíkem nasyceným aminem. Výsledek takového potahování vede k počátku uvolňování až z 18 % po 24 hodinách (příklad 1) .

Uvolňování elektrolytů ze hnojiv, zapouzdřených plasty, ve vodném roztoku se zde stanovuje měřením vodivosti.

K tomuto se 10,0 g zkoumaného vzorku dá do 800 ml vody s vodivostí nižší než $0,5 \mu\text{S/cm}$. Při teplotě 25°C se voda míchá při konstantních otáčkách 300 min^{-1} po dobu t dnů. Změna obsahu soli v roztoku po uplynutí t dnů se stanovuje konduktometricky.

Pro zhotovení kalibrovací křivky se měří vodivost v roztocích 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 a 10,0 g rozpuštěného vzorku v 800 ml vody v mS/cm .

Hodnota předávání se potom zjišťuje pomocí kalibrační křivky, přičemž se střední hodnota předávání pro den R_m

stanovuje jako $R_{t2} - R_{t1}/t2 - t1$, kdy R_{t1} = hodnota předávání po $t1$ dnech a R_{t2} = hodnota předávání po $t2$ dnech.

Základní průběžná charakteristika sice dává představu o zpoždění uvolňování živných látek, neposkytuje však všechny důkazy pro existenci pravé membrány. Jako indicie pro membránou řízenou difusi (membránová funkce) je možno považovat :

- a) měřitelná doba aktivace membrány a
- b) použitelnost Fickova difusního zákona podle následující diferenciální rovnice :

$$\frac{dm_i}{dt} = - K \times \frac{1}{n(T)} \times \frac{\Delta c_i(T)}{f(r_i)} \times \frac{F}{D} \times T$$

ve které značí

m_i molární koncentraci látky i ,

t čas ,

K konstantu : $R/(6\pi \cdot N)$, přičemž

R = plynová konstanta a

N = Loschmidtovo číslo ,

$n(T)$ viskozitu membrána/roztok (látková vlastnost pouzdra při dobrém provedení) ,

$\Delta c_i(T)$ koncentrační spád látky i (látková vlastnost složení zrna) ,

- $f(r_i)$ rychlostní faktor částice látky i s radusem r (látková vlastnost složení zrna) ,
- F povrch membrány (rozdělení zrnitosti a struktura povrchu granulátu) ,
- D tloušťku membrány (nanesená efektivní tloušťka laku) a
- T teplotu ve $^{\circ}\text{K}$.

Při tom není uvolňování živných látek za časovou jednotku závislé pouze na celkovém povrchu membrány, tloušťce membrány a teplotě, ale v podstatě také na rozdílu koncentrací jednotlivých rozpouštěných látek uvnitř zapouzdřeného granulátu a v roztoku obklopujícím granulát.

Překvapivě bylo zjištěno, že se při zvláštním vedení procesu mohou vyrobit granuláty, které ve své uvolňovací charakteristice vykazují všechny typické znaky membránou regulované difuze. Tak se pomocí způsobu podle předloženého vynálezu získají zapouzdřené granuláty, které mají měřitelnou charakteristickou dobu aktivace membrány. Potom následující uvolňování živných látek dokládá rovněž aktivní dělení rezervy účinných látek od obklopujícího roztoku.

Pro výrobu těchto úplných membrán jako regulačního prostředku pro difusi, se nanášený zapouzdřovací materiál, sestávající z polyisokyanátu a polyolu rozvrhne tak, aby tloušťka vrstvy 10 až 30 μm , výhodně 15 až 25 μm , nebyla překročena. To znamená u granulátu se spektrem zrn 2 až 4 mm a střední hodnotou 3,0 mm nanášené množství asi 1 až 3 %, obzvláště méně než 2 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost zapouzdřovaného granulátu.

Tento podíl zapouzdřovací hmoty se po definované době rozptýlení a rozlivu přivede ke spontánní reakci pomocí vysoce koncentrované aminové mlhy jako katalysátoru. Vysoce koncentrovaná aminová mlha se vyrobí přímo z neředěného aminu tryskáním vzduchu o tlaku 0,2 až 1,0 MPa, výhodně 0,3 až 0,5 MPa, při objemovém proudu 10 až 30 ml/s .

Vysoce koncentrovaná aminová mlha umožňuje na rozdíl od zaplynování pouze zředěnou směsí vzduchu a aminu vnést současně na všechna reakční místa veškeré nanesené zapouzdřovací hmoty tak vysoký potenciál katalysátoru, že nastává současně spontánní vytvrzení na každém jednotlivém zrně. Při tom krajně citlivá gelová fáze, která představuje přechod mezi volně tekutou směsí pryskyřice a nelepivým povrchem laku, proběhne extrémně rychle bez rozrušení přímo vytvářeného lakového zapouzdření.

Po dosažení nelepivosti se amin pomocí zavzdušnění a odvzdušnění před následujícím nanášením zapouzdřovací hmoty tak dalece odstraní, že se zabráni předčasnému nástupu reakce před následující fází rozptýlení a rozlivu. Toto oddělení jednotlivých fází podle předloženého vynálezu je podstatné pro hustou výstavbu membrán jednotlivých zrn. Intermediární vzájemné slepování jednotlivých zrn vedlo při oddělování zrn ke tvorbě trhlin a tím k poškozování dosud vytvořeného povrchu a podstatně snižovalo kvalitu převrstvení.

Teplota v reakčním loži ovlivňuje jak rozptýlení laku a rozliv, tak také dobu reakce. Bylo zjištěno, že v teplotní oblasti 25 až 50 °C , výhodně v rozmezí 30 až 40 °C je rozliv a rozptýlení dostatečně urychleno snížením viskozity, bez toho, že by se ve stejné míře zkrátila reakční doba.

Množství katalysátoru se za zachování potenciálu katalysátoru přizpůsobí zvýšené teplotě, to znamená, že se redukuje. Vedení teploty se provádí změnami teploty přiváděného vzduchu v závislosti na uvolňovaném procesním teple.

Zavzdušnění po vnesení aminové mlhy a odpovídající reakční době se provádí výhodně přímo zavedením vzduchu do vnitřku lože granulátu. Tím umožněnou rychlou výměnou plynu se lože granulátu zbaví aminu a tak se připraví v optimální době pro následující nanášení zapouzdřovací hmoty.

Pro vytvoření potřebné tloušťky membrány se popsany postup potahování několikrát opakuje. Při tom se ukázalo, že při teplotě granulátu 30 °C na počátku prvního procesu potahování, například zahřátím vzduchem s přívodní teplotou asi 80 °C, se po třetím nanášení vrstvy může teplota udržovat v optimální oblasti v rozmezí 30 až 40 °C chlazením přiváděného vzduchu. Paralelně k tomu se množství aminu stupňovitě snižuje. Tak se například pro první proces potahování používá diisopropylamin v množství 2 až 5 % hmotnostních, vztaženo na aplikovanou zapouzdřovací hmotu. Toto množství se může při dalších procesech potahování snížit až na 0,5 % hmotnostních.

Reprodukovatelný proces produkce se zajistí účelně kontrolou a řízením procesu pomocí paměťově programovatelného řízení (SPS - speicherprogrammierbare Steuerung).

Příklady provedení vynálezu

Výroba membránově zapouzdřeného granulátu hnojiva s dobou uvolňování živných látek 8 měsíců

450 kg kulovitého granulátu NPK 16-10-20 se předloží do uzavíratelného bubnu a zahřeje se profukováním vzduchem o teplotě 80 °C na teplotu granulátu 30 °C . Při rotování bubnu se v prvním stupni přikape do granulátu 8,8 kg směsi polyolu a polyisokyanátu a potom se mísí po dobu celkem 2 minuty.

Potom se bez dalšího přívodu vzduchu aplikuje při uzavřeném bubnu tryskáním dimethylisopropylamin přes dvě širokopaprskové trysky, průměr 0,4 mm, při tlaku asi 0,4 MPa a objemovém proudu 18,7 ml/s . Po jedné minutě doby účinku se dosáhne přepínáním přívodního vzduchu a odtahu v průběhu dalších 4 minut snížení koncentrace aminu v loži granulátu pod 250 ppm .

Postup jednotlivých kroků, tedy aplikace pryskyřice, doba mísení, aplikace aminu, doba účinku a vzdušnění, se provádí šestkrát, jak je patrné z následující tabulky.

T a b u l k a

Krok	pryskyřice	katalysátor	teplota (°C)	
			přív. vzduch	granulát
1	8,8 kg	0,24 kg	80	30
2	8,8 kg	0,20 kg	80	33
3	8,8 kg	0,18 kg	80	35
4	8,8 kg	0,16 kg	80	38
5	8,8 kg	0,14 kg	20	38
6	8,8 kg	0,14 kg	20	36
celkem	52,8 kg	1,06 kg		

Proces potahování s parametry teploty přiváděného vzduchu a teploty granulátu, jakož i koncentrace katalysátoru, je ještě jednou graficky znázorněn na obr. 1 .

Popsaným způsobem vyrobená pryskyřičná membrána splňuje podmínky dříve uvedené rovnice difuze podle Ficka.

Tak lze především pozorovat měřitelnou aktivaci membrány, která se stává zřetelnou obzvláště při nižších teplotách značným prodloužením počátku vydávání živných látek, jak je to patrné ze znázornění na obr. 2 . Na tomto znázornění je ukázána teplotní závislost kumulativního uvolňování živných látek z granulátu, vyrobeného podle příkladu 1 , očekávatelná podle Fickova difusního zákona.

Závislost rychlosti difuze na tloušťce pouzdra, obalujícího granulát, ukazuje znázornění na obr. 3. Granuláty,

měřené pro toto znázornění, byly vyrobeny postupem podle příkladu 1 s různými množstvími pryskyřice.

Znázornění na obr. 4 ukazuje charakteristické hodnoty rozpouštění NPK 16-10-20 na základě rozpustností jednotlivých živných látek v uzavřeném systému za simulace vstupu vody a výdaje živných látek, jak je možno očekávat v ideálně zapouzdřených zrnech hnojiva.

Znázornění na obr. 5 ukazuje reálné poměry uvolňování živných látek granulovaného hnojiva podle vynálezu, vyrobeného podle příkladu 1.

Změna poměrů NPK v časovém průběhu výdeje živných látek granulovaného hnojiva, zapouzdřeného postupem podle příkladu 1 (obr. 5), odpovídá teoretickému očekávání (obr. 4). Toto analytické zjištění ukazuje, že nasycený roztok, nacházející se ve vnitřním prostoru zapouzdřených jednotlivých zrn, vede po prostupu membránou do vnějšího roztoku ke stejným poměrům živných látek.

Znázornění na obr. 6 ukazuje ve srovnání měření jednotlivých zrn granulátu A podle předloženého vynálezu a srovnávacího produktu B (Osmocote^R, firmy Sierra, Heerlen NL) vysokou homogenitu produktu z procesu výroby podle předloženého vynálezu (analogický příkladu 1 se čtyřmi kroky zapouzdřování).

Při využití zapouzdřených hnojiv, která se mají použít pro vytvoření zásob substrátů, jsou důležitými kritickými faktory za poměrů mechanických vlivů, vyskytujících se v praxi, skladovatelnost již jako zásob používaných substrátů obecně, ale také nepředpokladatelné účinky mrazu.

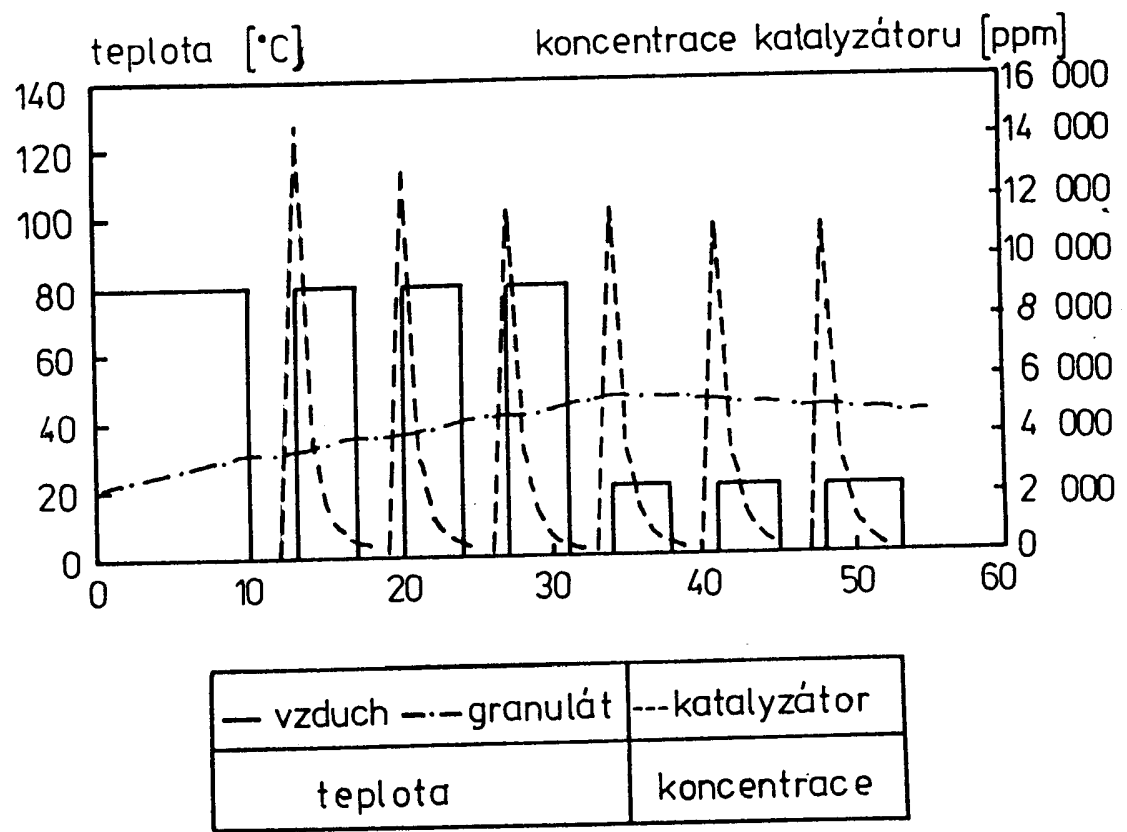
Na obr. 7 je znázorněno, jak se chová granulát, vyrobený podle předloženého vynálezu, ve srovnání s jiným zapouzdřeným produktem (Osmocote^R, firma Sierra, Heerlen NL) , během skladování s a bez občasného působení mrazu. Zatímco srovnávací produkt po působení mrazu svojí vlastnost protrahovaného uvolňování živných látek úplně ztratil, je tato vlastnost u granulátu, vyrobeného podle předloženého vynálezu, ovlivněna pouze nepatrně.

Na obr. 8 je znázorněno, jak se chová granulát, vyrobený podle předloženého vynálezu, ve srovnání s jiným zapouzdřeným produktem (Osmocote^R, firma Sierra, Heerlen NL) , s ohledem na svojí mechanickou zatížitelnost při výrobě substrátu. Tak se poměry uvolňování živných látek z granulátu podle předloženého vynálezu také při silném, to znamená několikanásobném strojním mísení, pouze nepatrně zvýší, zatímco srovnávací produkt vykazuje neakceptovatelné přímé uvolňování solí z rozrušeného granulátu.

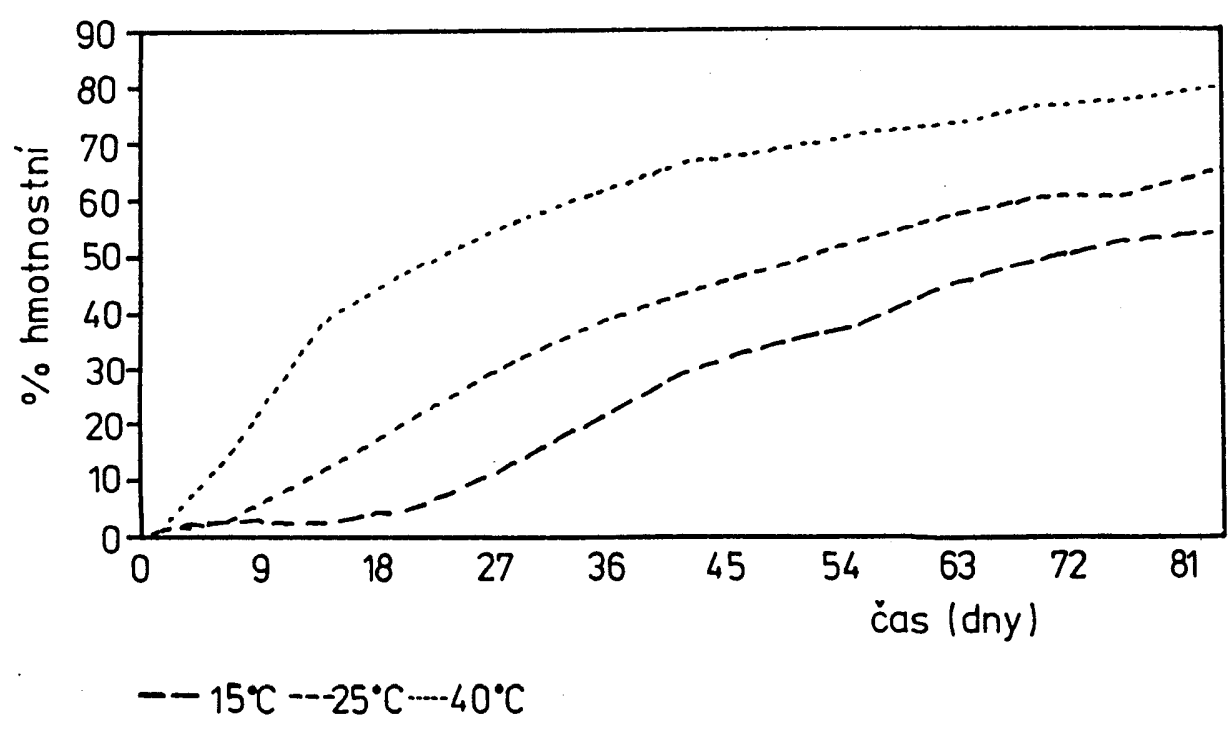
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby membránově zapouzdřených granulovaných hnojiv vrstvivitým nanášením směsi polyisokyanátu a polyolu, přičemž vrstvy se vždy separátně vytvrzují pomocí kapalného aminu ve formě mlhy
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se směs aplikuje v takových množstvích, že jednotlivé vrstvy mají tloušťku 10 až 30 μm a že po každém vytvrzení vrstvy se před tím, než se nanáší další vrstva, sníží množství aminu na katalyticky neúčinnou koncentraci.
2. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nanášení směsi provádí při teplotě v rozmezí 25 až 50 $^{\circ}\text{C}$.
3. Použití granulovaného hnojiva, vyrobeného způsobem podle nároků 1 a 2 , pro specifickou výživu rostlin z jednotného granulovaného hnojiva s počátečním zdůrazněním dusíku a pozdějším zdůrazněním draslíku z dané relace živných látek.
4. Použití granulovaného hnojiva, vyrobeného způsobem podle nároků 1 až 4 , v kombinaci s jinými hnojivy nebo hnojivy stejného druhu jako směsných produktů.

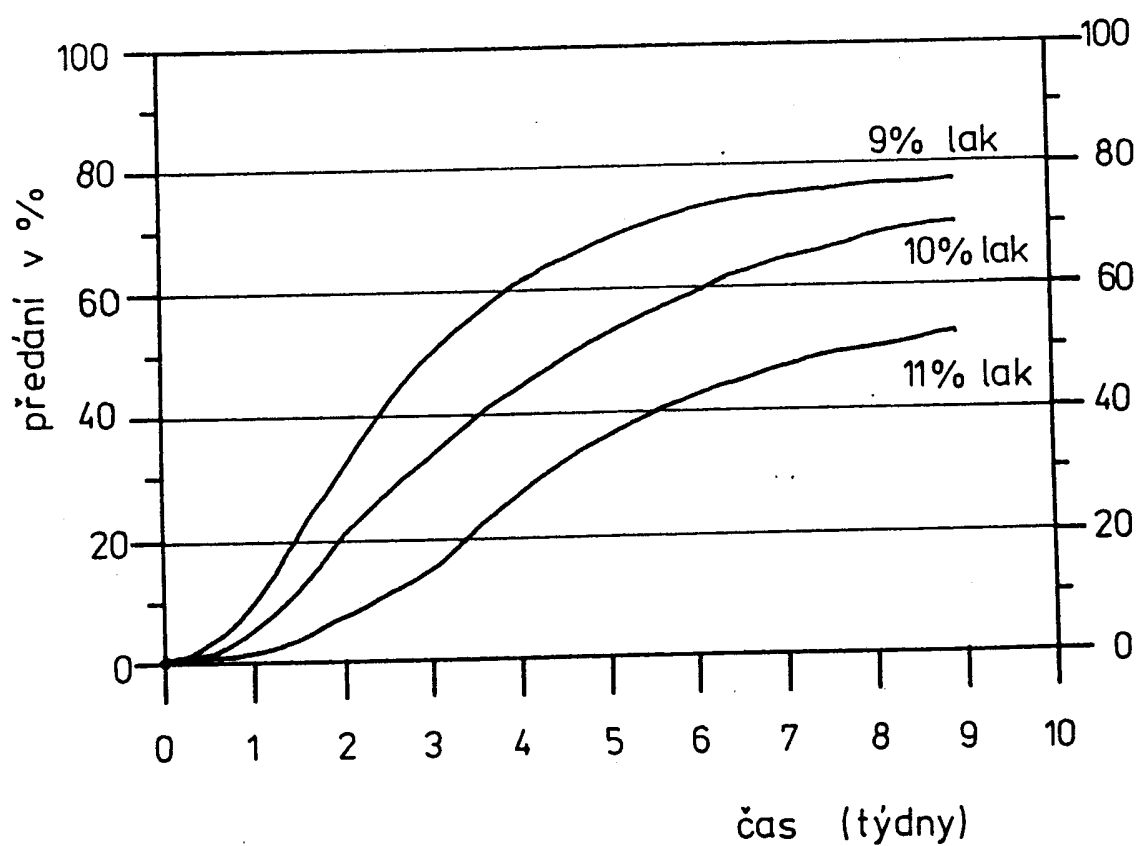
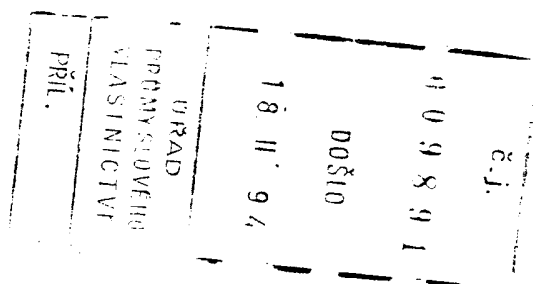
BRAD
PÁNEČOVY
ALASTICI
FPH
18. II. 94
DOŠLO
009891



Obr. 1

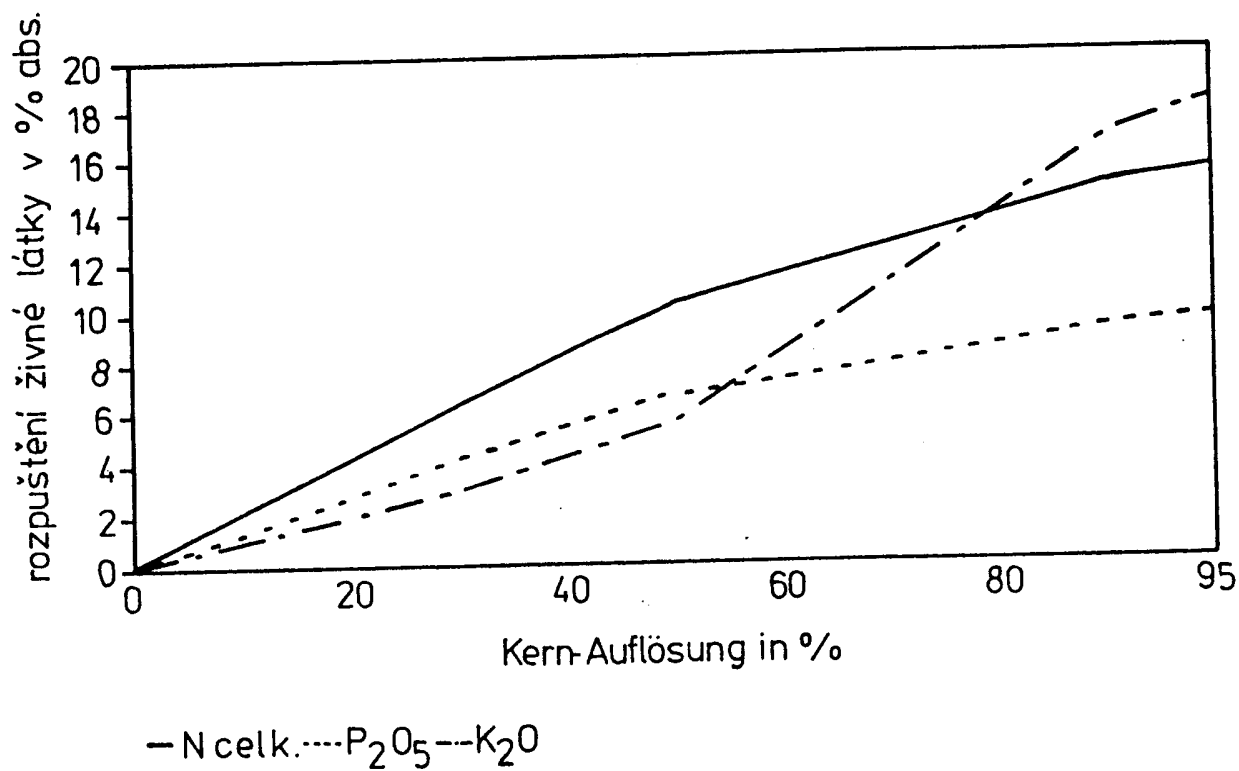


Obr. 2

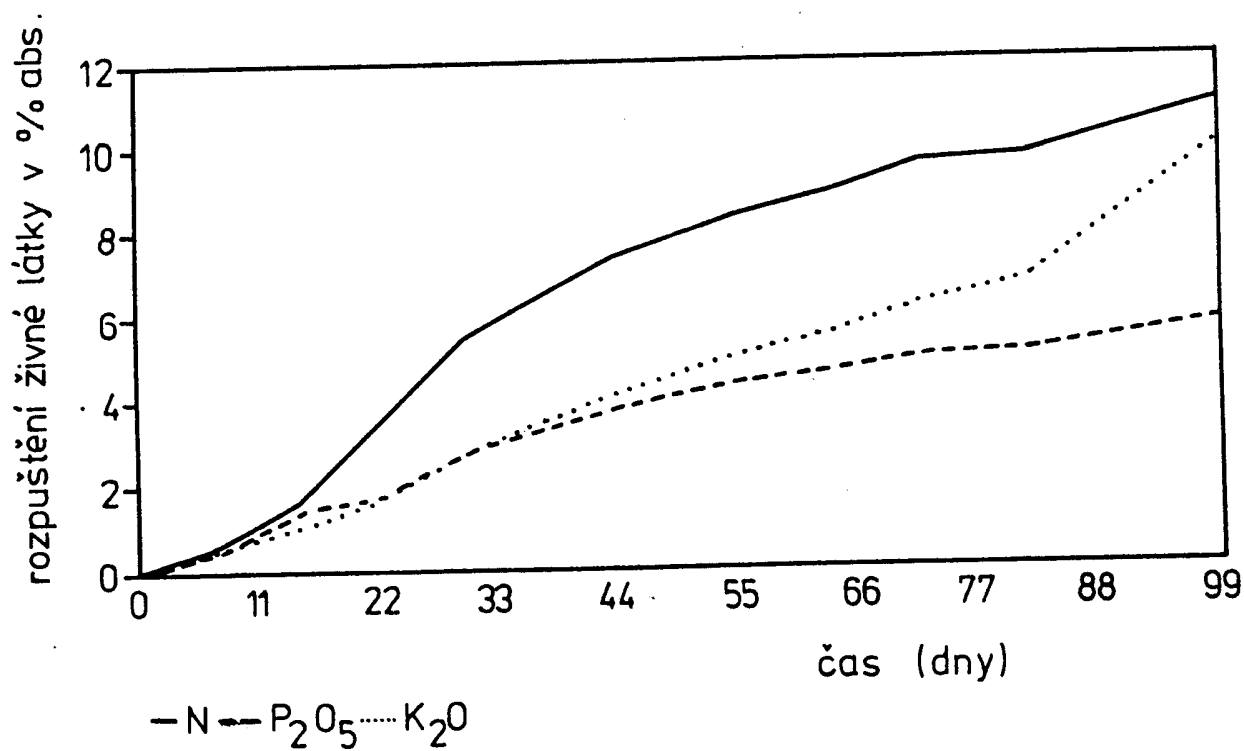


Obr. 3

9 0 9 8 9 1
 DOŠLO
 18. II. 94
 PRÁD
 PRŮMYSLOVÝ
 VLASTNÍK
 PRIL.

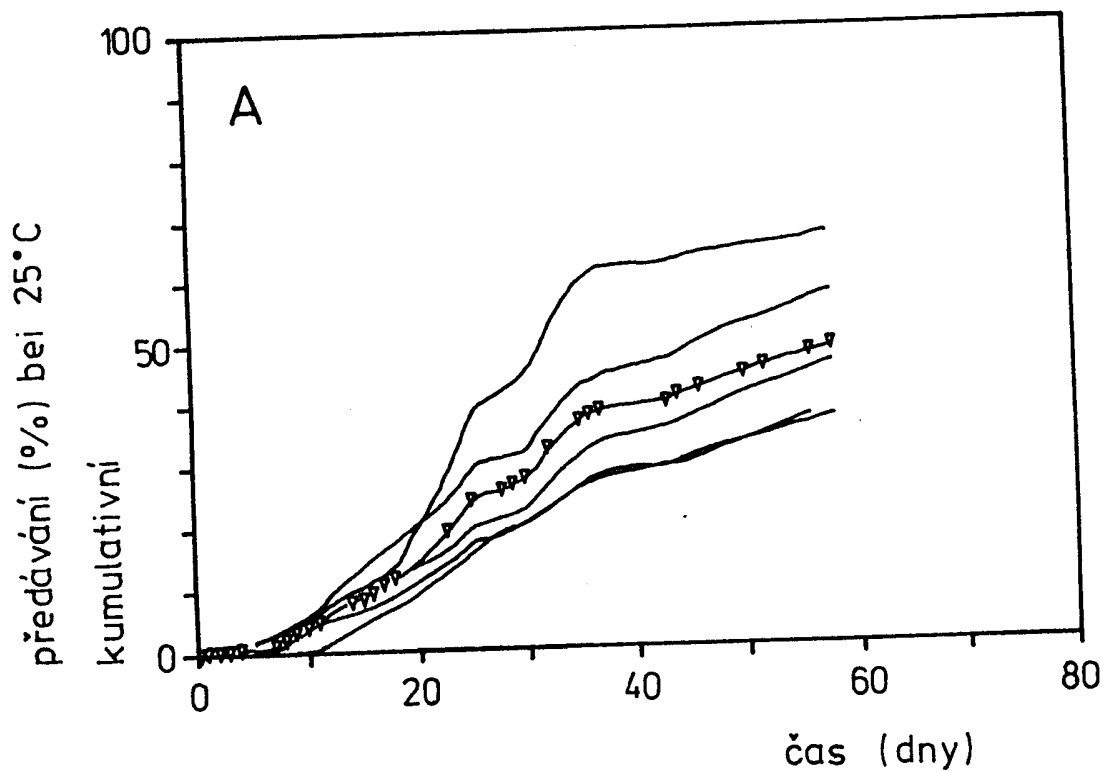


Obr. 4

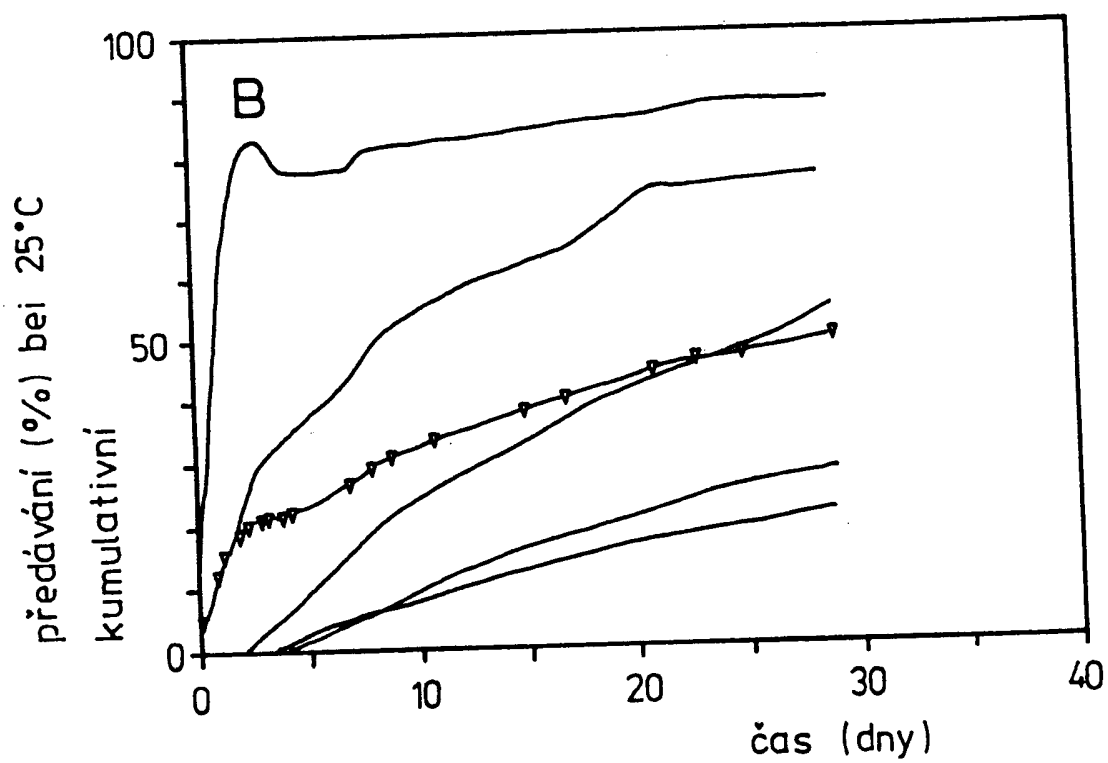


Obr. 5

Č. J.	0 0 9 8 9 1
DOŠLO	1 8. II. 9 4
URAD	PRŮMYSL. OVĚHO
VLASTNICTVÍ	PŘÍL.



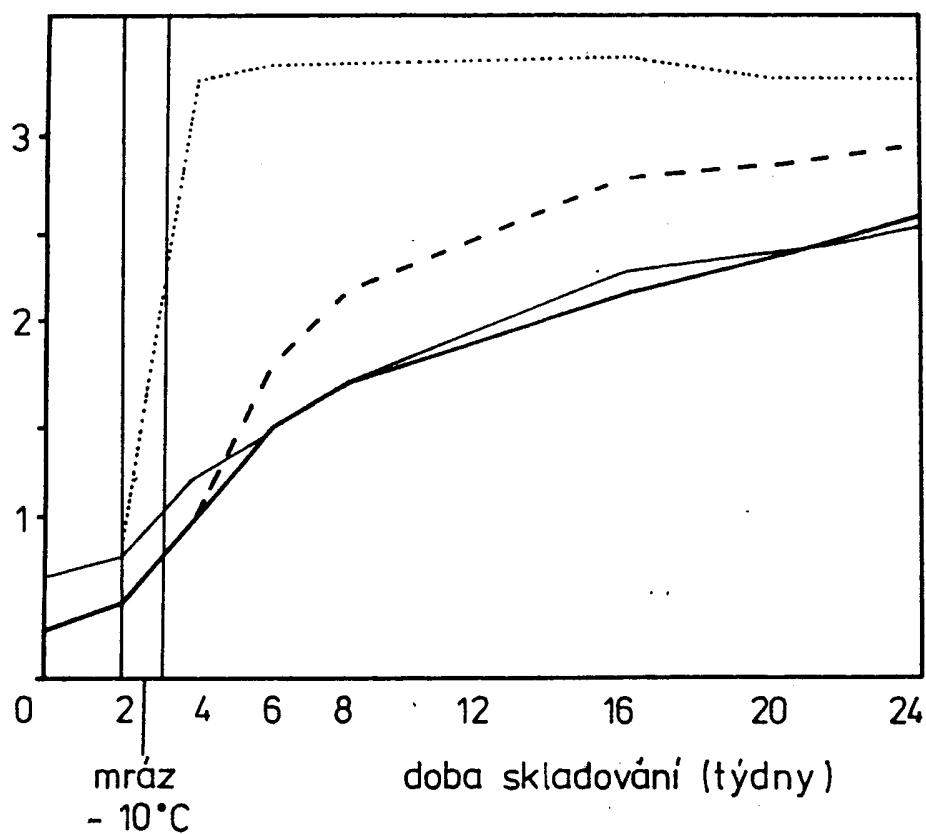
▼ střední hodnoty



Obr. 6

č.j.
009891
DOŠLO
18. II. 94
URAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

substrát: rašelina
vodivost (mS/cm) teplota skladování: ca. 21°C



produkt podle příkladu 1

— bez mrazu

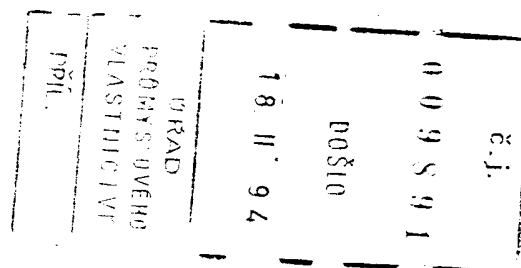
-- s mrazem

srovnávací produkt

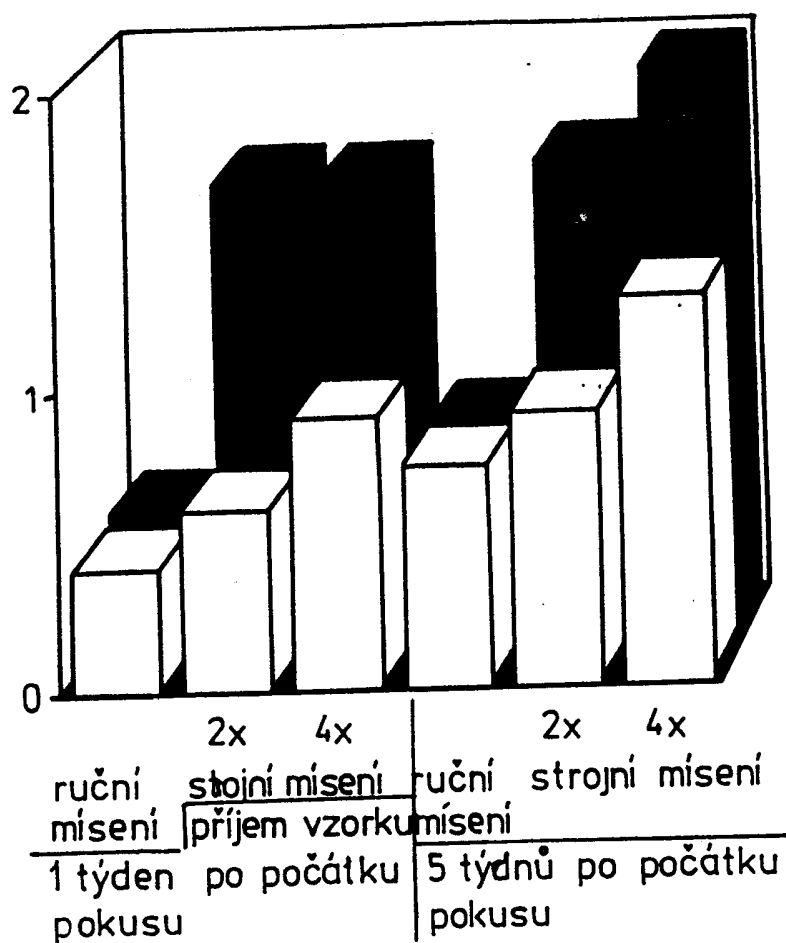
— bez mrazu

..... s mrazem

Obr. 7



substrát : rašelina
 vodivost (mS/cm) teplota skladování: ca 21°C



- produkt podle příkladu 1
 ■ srovnávací produkt

Obr. 8