



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0606531-7 B1

(22) Data do Depósito: 16/01/2006

(45) Data de Concessão: 02/08/2016



* B R F I D 6 0 6 5 3 1 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE URÉIA COM COMPRESSIBILIDADE, AGLUTINAÇÃO E FORMAÇÃO DE PÓ REDUZIDAS E PROCESSO PARA O SEU PREPARO

(51) Int.Cl.: C05C 9/00; C05G 3/00

(30) Prioridade Unionista: 04/02/2005 NL 1028198, 14/01/2005 NL 1028019

(73) Titular(es): YARA INTERNATIONAL ASA

(72) Inventor(es): RUUD VAN BELZEN, LUC ALBERT VANMARCKE, ERIK ALEXANDER BIJPOST, JOHN VAN DER HOEVEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para:
"COMPOSIÇÃO DE URÉIA COM COMPRESSIBILIDADE, AGLUTINAÇÃO E
FORMAÇÃO DE PÓ REDUZIDAS E PROCESSO PARA O SEU PREPARO".

Introdução

5 É de conhecimento comum que granulados de uréia estão
sujeitos à quebra durante a produção, estocagem e
transporte. Até 25% em peso do granulado de uréia pode ser
quebrado quando o granulado de uréia é estocado ou
transportado por navio numa temperatura relativamente alta
10 de, por exemplo, mais de 40°C. Embora o granulado de uréia
como tal absorva pouca umidade e seja, de fato, *per se*, não
sensível à aglomeração, altas porcentagens de grânulos
quebrados resultam em problemas de formação de pó com uma
forte tendência à aglutinação.

15 Além disso, o problema de aglutinação de grânulos
ocorre, particularmente, durante o transporte de
quantidades de carga de uréia em áreas tropicais, devido à
migração de umidade residual dos grânulos como resultado da
pressão presente no fundo da quantidade de carga de uréia.

20 Também é sabido que uma variedade de composições
químicas pode ser usada como aditivo para melhorar a
resistência à quebra, a tendência de aglutinação e a
resistência contra a umidade.

Formaldeído, hexametileno tetramina e produtos de

condensação de formaldeído/uréia podem ser adicionados como aperfeiçoadores da resistência à quebra, enquanto a combinação de acetato de (poli)vinila/tensoativo (ver o documento US 4 812 158) é usada para reduzir a tendência de
5 aglutinação. Entretanto, esses aditivos devem ser adicionados em quantidades relativamente grandes ou as propriedades tóxicas dos mesmos os tornam difíceis de manusear. Além disso, a presença de um componente tensoativo, tal como na combinação de acetato de (poli)
10 vinila/tensoativo, resulta numa formação de espuma maior quando a uréia é usada em aplicações industriais, tal como a produção de resina, enquanto os derivados de formaldeído são inadequados no caso da produção de melamina.

Existe também uma diferença importante em relação à
15 forma de adição dos aditivos. Derivados de formaldeído, assim como as composições de acordo com a invenção, são misturados com um fundido de uréia. Entretanto, a combinação de acetato de polivinila/tensoativo é pulverizada num grânulo pré-formado.

20 O documento GB-A-1 217 106 descreve um processo para a redução da aglutinação de uréia pelo uso de um álcool (poli)vinílico com um alto peso molecular na forma de um aditivo para impedir a aglutinação. Mais particularmente, de acordo com esse processo, uma solução aquosa do aditivo

é misturada com uma solução aquosa de uréia. Preferivelmente, uma quantidade de aditivo de 0,005 a 5% em peso, baseando-se no peso da uréia, é misturada. A concentração da solução aquosa de uréia é inicialmente de 5 80%, de acordo com o exemplo dado; depois de misturar a solução do aditivo, uma concentração de até 95% ocorre em temperatura elevada, após a qual uma pessoa deixa a uréia cristalizar por resfriamento. A prática ensinou que a presença de álcool polivinílico na uréia resulta na 10 formação de pó, provavelmente como um resultado da migração de umidade interna.

O documento W002/20471 menciona um processo em que uma combinação de um composto polivinílico e sais inorgânicos são misturados com um fundido de uréia. A resistência à 15 quebra, assim como a resistência ao impacto do granulado obtido comprova estar aperfeiçoada em comparação com uréia não-tratada. Além disso, a compressibilidade da uréia provou estar consideravelmente diminuída. Essa última observação poderia ser uma vantagem porque os granulados de 20 uréia serão menos sensíveis à deformação durante o armazenamento. Entretanto, a adição de sais inorgânicos em uréia, tal como sulfato de alumínio, resulta num forte decréscimo do pH quando da dissolução da uréia em água. Essa é uma grande desvantagem no uso dessa uréia para

aplicações técnicas, tal como na produção de resinas.

O documento US 4 063 919 descreve uma composição fertilizante contendo um polímero de álcool polivinílico e um plastificante para o álcool polivinílico, em que esse
5 plastificante é preferivelmente escolhido dentre glicerol, sorbitol, glicol, poliglicóis com 4-20 átomos de carbono e suas misturas. Adicionalmente, manitol e sacarose são mencionados como plastificantes nessa publicação. Embora sorbitol, manitol e sacarose sejam açúcares, eles são
10 referidos como poliglicóis nessa publicação. É uma desvantagem que açúcares irão mudar de cor em temperaturas mais elevadas ($> 100^{\circ}\text{C}$), a chamada caramelização. Além disso, a presença de pequenos compostos polares pode resultar numa higroscopicidade maior da uréia, como um
15 resultado do qual a recristalização pode ocorrer e, conseqüentemente, a formação de pó irá aumentar drasticamente.

O documento US 5 766 302 menciona composições de um fertilizante, tal como uréia, um álcool polivinílico e um
20 lignossulfonato de metal alcalino. Entretanto, é comumente sabido pelo especialista que lignossulfonatos conferem à uréia uma coloração marrom. Isso não é desejado em muitas aplicações da uréia, por exemplo, na produção de melamina. Nas composições de acordo com a invenção, os

lignossulfonatos são, portanto, excluídos; as composições de acordo com a invenção, por outro lado, são de cores firmes porque elas são, conforme é suposto, inertes à uréia e/ou decomposição térmica e, portanto, não produzem qualquer reação de coloração.

Objeto da invenção

Portanto, é um objeto da invenção fornecer uma composição de uréia com uma baixa compressibilidade, baixa tendência de aglutinação, assim como baixa sensibilidade de umidade e com a qual as desvantagens acima mencionadas são superadas.

Descrição da invenção

A requerente descobriu, surpreendentemente, que a adição ao fundido de uréia de pelo menos dois polímeros diferentes, dos quais pelo menos um é um composto de polialquenila, resulta num decréscimo significativo da compressibilidade e da tendência de aglutinação do granulado de uréia formado desde então. Além disso, o granulado de uréia não é sensível à recristalização por absorção de umidade durante o armazenamento e o manuseio. Os polímeros podem ser adicionados separadamente à uréia fundida ou juntamente com o composto de polialquenila, quer ou não na forma de uma solução ou mistura aquosa. De acordo com uma modalidade preferida, a quantidade total adicionada

da mistura polimérica é no máximo de 10% em peso, baseando-se na quantidade total de uréia. O presente uso se refere a uma mistura de uréia em particular, um primeiro polímero na forma de um composto de polialquenila e um segundo polímero
5 contendo grupos hidroxila, ácido carboxílico, amina e/ou amida, causando a tendência de aglutinação, a compressibilidade e formação de pó pela recristalização da composição sendo substancialmente mais baixa do que a de uréia não-tratada e formas conhecidas de tratamento.
10 Preferivelmente, o primeiro polímero particularmente é um composto de polialquenila, tal como uma polialquenilamina, preferivelmente uma polivinilamina, uma polivinilformamida ou uma polialilamina, enquanto o segundo polímero preferivelmente é álcool polivinílico ou ácido
15 poliaspártico.

O novo aditivo de acordo com essa invenção preferivelmente é uma mistura de um composto de polialquenila contendo nitrogênio com a fórmula geral $(C-CX)_n(C-CY)_m$, em que $n=2$ a 2.000.000 e $m=0$ a 2.000.000 e em
20 que X e Y, independentemente um do outro, são parte do grupo consistindo de NH_2 , $(CH_2)_nNH_2$, $NH_2.HCl$, $(CH_2)_nNHR$, $(CH_2)_nNH_2.HCl$, $NH-HC=O$, $NH-RC=O$, enquanto Y pode ainda ser H, em que R consiste de alquil ou alquenil com 1-30 átomos de carbono e $n=1$ a 5. Esses polímeros são preferivelmente

misturados com ácido poliaspártico ou um composto polivinílico com a fórmula geral $(CHX-CHY)_n$, em que n é um número inteiro de 4 a 10.000 e X e Y, independentemente um do outro, são escolhidos dentre um átomo de hidrogênio, um grupo ácido carboxílico, éster, hidroxila, amina e amida, preferivelmente um álcool polivinílico.

A dose dos polímeros biodegradáveis diferentes é de 50-10.000 ppm, preferivelmente de 500-3.000 ppm, baseando-se no peso da uréia, em que água é preferivelmente usada como um solvente. A temperatura na qual o tratamento é efetuado é geralmente de 10-160°C, preferivelmente de 80-140°C.

Outras modalidades preferidas são consideradas nas sub-reivindicações.

Aditivos de granulação para uréia à base de compostos polivinílicos $(CHX-CHY)_n$ são reivindicados pela requerente no documento WO02/20471.

Na publicação WO02/20471 do PCT foi reportado que o ácido poliaspártico não oferece um aperfeiçoamento considerável para a dureza da uréia.

Surpreendentemente, a requerente descobriu agora que a combinação de pelo menos dois polímeros específicos tem um efeito sinérgico sobre as propriedades físicas da uréia.

Além disso, a adição de ácido poliaspártico à uréia é

interessante porque esse biopolímero pode aumentar a produtividade de plantas (ver o documento US 5 861 356).

Vantagens de álcoois polivinílicos, polialquênilaminas e ácido poliaspártico são a boa biodegradabilidade, a toxicidade relativamente baixa e a boa miscibilidade com água. O uso desses produtos como aditivo de granulação para uréia irá resultar num ônus muito menor para o ambiente em relação à situação atual, a qual fornece produtos de formaldeído tóxicos.

10 A invenção, portanto, se refere a uma composição de uréia conforme definida nas reivindicações associadas, cuja composição tem compressibilidade, tendência de aglutinação e formação de pó por recristalização reduzidas, em comparação com uma composição de uréia usual.

15 A invenção será explicada abaixo com uma variedade de exemplos, com o uso de um método o qual é representativo para a produção e testagem da qualidade da uréia granulada formada. Esses exemplos servem exclusivamente para explicar e não para limitar o escopo da proteção reivindicado na presente invenção.

Método de preparação

Uma solução aquosa do aditivo (com as concentrações dadas nos exemplos) foi adicionada a um fundido de uréia consistindo de 99,7% p/p de uréia p.a. e 0,3% p/p de água.

Depois disso, os pellets de uréia foram formados pelo gotejamento separadamente de gotas de uréia fundida a partir de uma altura de 1 cm sobre uma placa de vidro. Depois da solidificação, os pellets foram raspados da placa de vidro e o pó fino foi removido através de uma peneira. Os pellets foram coletados e mantidos num frasco hermético até serem medidas a compressibilidade e a tendência de aglutinação.

10 Processo para determinação da compressibilidade e aglutinação

Um tubo redondo transparente com um diâmetro interno de 3 cm foi cheio com 40 g de pellets de uréia. No topo do mesmo foi colocado um êmbolo, fazendo com que uma pressão de cerca de 600 KPa fosse exercida sobre a amostra. A altura da coluna de uréia foi medida diretamente depois de aplicar a sobrepressão e novamente depois de 24 horas. A diferença relativa na altura, a qual é uma medida para a compressibilidade, foi calculada a partir desses dois valores (Δ de altura (%)).

20 O grau de aglutinação pode ser determinado pela medida da resistência à quebra da amostra de uréia comprimida.

Processo para determinar o grau de recristalização por absorção de umidade

Uma placa de Petri com um diâmetro de cerca de 8,5 cm

foi cheia com 15,0 g de pellets de uréia. Isso foi subseqüentemente colocado numa câmara climatizada com uma umidade relativa do ar de 80% e uma temperatura de 20°C. Depois de 24 horas, foi medido o aumento no peso como um resultado da absorção de umidade pelo granulado, depois do que a placa de Petri foi fechada com a tampa correspondente. A placa foi colocada à parte no escuro em temperatura ambiente. Depois de duas semanas, o conteúdo da placa foi examinado pela observação do granulado sob uma lupa.

A abreviação ghk significa sem recristalização, enquanto hk significa recristalização após absorção de umidade e secagem.

Exemplo 1

Uma variedade de polímeros foram testados como aditivo de granulação para uréia na forma de uma solução ou mistura em água. Os polímeros são mostrados na Tabela 1. Os resultados obtidos com as soluções aquosas são apresentados na Tabela 2.

20 Tabela 1

Composto ativo	Porcentagem dissolvida (p/p%)	Massa molecular (grama/mol)	Grau de hidrólise (%)

Álcool polivinílico	12	± 15.000	> 80
Polialilamina	10	± 15.000	-
Sal de HCl de polialilamina	50	± 15.000	-
Copolímero de polialilamina/ dialilamina	40	± 70.000	-
Polivinilamina 1	45	± 10.000	> 90
Polivinilamina 2	36	± 45.000	> 90
Polivinilamina 3	30	± 340.000	> 90
Polivinilformamida	22	± 340.000	30
Ácido poliaspártico	40	± 2.500	-

Tabela 2

Matéria-prima	Dose (ppm)	Compressi- bilidade (%)	Tendência de aglutinação (N)	Aparência após a absorção de umidade
Branco	0	10	9,0	ghk
Uréia-formal- deído (80%)	3000	2	0,7	ghk

Álcool polivinílico (aq)	1000	5	3,8	hk
Polialilamina	1000	3	5,7	hk
Sal de HCl de polialilamina	1000	5	4,3	hk
Copolímero de polialilamina /dialilamina	1000	4	3,9	hk
Polivinil amina 1	1000	5	0,8	ghk
Polivinil amina 2	1000	7	3,9	ghk
Polivinil amina 3	1000	5	3,1	ghk
Polivinil- formamida	1000	5	7,0	ghk
Ácido poliaspártico	1000	11	8,5	ghk

Pode ser concluído a partir da tabela acima que quase todos os polímeros testados têm uma influência positiva na redução da compressibilidade e da aglutinação. Também existe uma variedade de compostos os quais são capazes de

neutralizar a recristalização do granulado de uréia após a absorção de umidade. Entretanto, os compostos testados não podem se aproximar da qualidade do granulado de uréia o qual foi tratado com uréia-formaldeído.

5 Exemplo 2

Subseqüentemente, várias misturas foram compostas à base de álcool polivinílico e polivinilamida/polivinilformamida. Uma delas partiu de uma solução 12% p/p de álcool polivinílico (> 80% hidrolisada, peso molecular de cerca de 15.000 g/mol), à qual 5,0% p/p de polímero contendo nitrogênio (ver tabela 1 para as concentrações) foi adicionado. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Polímero	Dose (ppm)	Compressibilidade (%)	Tendência de aglutinação (N)	Aparência após a absorção de umidade
Polivinil amina 1	1000	2	0	hk
Polivinil amina 2	1000	2	0,1	hk

Polivinil amina 3	1000	3	0,5	ghk
Polivinil formamida	1000	2	0,5	hk
Polialil amina	1000	3	0,7	hk

Pode ser concluído a partir dos resultados que existe sinergismo entre o álcool polivinílico e os polímeros contendo nitrogênio, tais como polivinilamina, polivinilformamida e polialilamina, para o preparo de 5 granulado de uréia de alta qualidade. O uso da combinação de álcool polivinílico e polivinilamina de alto peso molecular adicionalmente torna a uréia insensível à recristalização após a absorção de umidade.

Exemplo 3

10 Uma vez que o ácido poliaspártico pode ter uma influência favorável no crescimento de plantas, uma variedade de misturas à base de 80% p/p de ácido poliaspártico (40% p/p de ativo) e 20% p/p de polivinilamina, polivinilformamida ou álcool polivinílico 15 (para concentrações, veja a Tabela 1) foram testadas. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Polímero	Dose da mistura total (ppm)	Compressi- bilidade (%)	Tendência de aglutinação (N)	Aparência após a absorção de umidade
Polivinil amina 1	1000	3	0,2	ghk
Polivinil amina 2	1000	2	0,3	ghk
Polivinil amina 3	1000	2	0,6	ghk
Polivinil formamida	1000	3	0,8	ghk
Polialil amina	1000	2	0,3	ghk
Álcool poli vinílico*	1000	3	0,9	hk

* Ácido poliaspártico e um álcool polivinílico separadamente dosados.

O experimento acima mostrou que um aditivo à base de ácido poliaspártico e composto polar de polialquenila
5 confere ao granulado de uréia excelentes propriedades físicas.

Exemplo 4

Também foi examinado se a adição de três diferentes polímeros ao fundido de uréia tem um efeito positivo sobre as propriedades do granulado resultante. Para examinar 5 isso, uma pessoa partiu de uma mistura de 80% p/p de álcool polivinílico (12% p/p de ativo, > 80% hidrolisado) e 20% p/p de polivinilamina 1 (45% p/p de ativo, > 90% hidrolisada). Essa mistura foi adicionada ao fundido de uréia numa dose de 700 ppm. Subseqüentemente, 300 ppm de 10 outro tipo de polímero, mencionado na tabela 5, foi dosado (para concentrações, veja a Tabela 1). Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5

Polímero	Compressi- bilidade (%)	Tendência de aglutinação (N)	Aparência após a absorção de umidade
Polivinil formamida	2	0,2	ghk
Polialilamina	2	0,2	ghk
Ácido poliaspártico	1	0	ghk

O uso de uma mistura de três polímeros como aditivo 15 para a produção de granulado de uréia resulta em granulado

de uréia de alta qualidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de uréia **caracterizada pelo** fato de consistir de uma mistura de uréia e pelo menos dois polímeros biodegradáveis diferentes em uma quantidade total adicionada de pelo menos 50 ppm e até 10% em peso baseado na quantidade total de ureia, em que um polímero é um composto de polialquenila, tendo a fórmula $(C-CX)_n(C-CY)_m$, em que:

$n = 2$ a 2.000.000, $m = 0$ a 2.000.000;

$X = NH_2, CH_2NH_2, NH-HC=O, NH-RC=O, CH_2NHR$;

$Y = H, NH_2, CH_2NH_2, NH-HC=O, NH-RC=O, CH_2NHR$; e

$R =$ grupo alquila ou alquenila com 1-30 átomos de carbono,

e o segundo polímero tem a fórmula geral $(CHX-CHY)_n$, em que n é um número inteiro de 4 a 10.000, e X e Y , independentemente um do outro, são escolhidos dentre um átomo de hidrogênio, um grupo ácido carboxílico, éster, hidroxila, amina ou amida.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que o composto de polialquenila é nitrogenado, preferivelmente uma polialquenilamina.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada pelo** fato de que o grupo alquenila da polialquenilamina contém 1-6 átomos de carbono, preferivelmente 2-4 átomos de carbono.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que $m=0$ e $n=2$ a 2.000.000, preferivelmente $n=100$ a 20.000.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizada pelo** fato de que a polialquenilamina é escolhida do grupo consistindo de polivinilamina, polivinilformamida, polialilamina, preferivelmente polivinilamina ou polialilamina.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizada pelo** fato de que o segundo polímero consiste de álcool polivinílico, com um grau de hidrólise $> 70\%$, preferivelmente $> 80\%$.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizada pelo** fato de que o segundo polímero é ácido poliaspártico.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a quantidade adicionada de polímeros biodegradáveis diferentes é de 50 a 10.000 ppm, preferivelmente de 500 a 3.000 ppm, baseado no peso de ureia

9. Processo para o preparo de uma composição de uréia de cores firmes, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que compreende misturar uma solução de pelo menos dois polímeros biodegradáveis diferentes com uréia, numa dose de 50-10.000 ppm, preferivelmente de 500-3.000 ppm, baseando-se no peso

de uréia, e remover o solvente para obter a referida composição de uréia.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que o solvente é um solvente polar, preferivelmente água.

11. Processo, de acordo com as reivindicações 9 e 10, **caracterizado pelo** fato de que o processo é efetuado numa temperatura de 10°C-160°C, preferivelmente de 80°C-140°C.

Resumo da Patente de Invenção para: "COMPOSIÇÃO DE URÉIA
COM COMPRESSIBILIDADE, AGLUTINAÇÃO E FORMAÇÃO DE PÓ
REDUZIDAS E PROCESSO PARA O SEU PREPARO".

Composição de uréia de cores firmes com
5 compressibilidade, aglutinação e tendência de
recristalização do granulado de uréia reduzidas, em que o
granulado ainda contém pelo menos dois polímeros
biodegradáveis diferentes, dos quais pelo menos um polímero
é preferivelmente um composto de polialquenilamina. O outro
10 polímero é preferivelmente ácido poliaspártico ou álcool
polivinílico. A invenção se refere ainda a um processo para
o preparo de tal composição de uréia.