



(11) Número de Publicação: PT 730565 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)

C05C009/00 A C05G003/10 B
C05G005/00 B C05G003/00 B

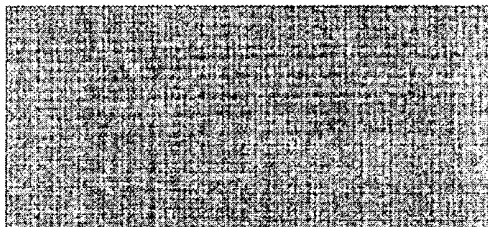
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1995.09.22	(73) Titular(es): RLC TECHNOLOGIES, L.L.C. 201 W. FOURTH STREET, P.O. BOX 540 SYLACAUGA, ALABAMA 35150 US
(30) Prioridade: 1994.09.23 US 311672	
(43) Data de publicação do pedido: 1996.09.11	(72) Inventor(es): JOHN H. DETRICK US
(45) Data e BPI da concessão: 2001.03.28	(74) Mandatário(s): MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO 50, 5º AND. 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ADUBOS APERFEIÇADOS À BASE DE UREIA REVESTIDOS COM ENXOFRE DE LIBERTAÇÃO LENTA

(57) Resumo:

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ADUBOS APERFEIÇADOS À BASE DE UREIA REVESTIDOS COM ENXOFRE DE LIBERTAÇÃO LENTA



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA

Telef.: 21 888 51 51 / 2 / 3

Linha azul: 808 200 689

Fax: 21 887 53 08 - 886 00 66

E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒		MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 730565 (11)		N.º Objectos ☐ N.º Desenhos ☐		DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)		
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) RLC TECHNOLOGIES, L.L.C., americana, industrial e comercial, com sede em 201 W. Fourth Street, P. O. Box 540, Sylacauga, Alabama 35150, Estados Unidos da América CÓDIGO POSTAL _____						
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) JOHN H. DETRICK						
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)						FIGURA (para interpretação do resumo)
DATA DO PEDIDO		PAÍS DE ORIGEM		N.º DO PEDIDO		
23-09-94		E.U.A.		311672		
EPIGRAFE (54) "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ADUBOS APERFEIÇADOS À BASE DE UREIA, REVESTIDOS COM ENXOFRE, DE LIBERTAÇÃO LENTA"						
RESUMO (max. 150 palavras) (57)						

PTE 730 565

1

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ADUBOS APERFEIÇADOS À BASE DE UREIA, REVESTIDOS COM ENXOFRE, DE LIBERTAÇÃO LENTA"

ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um adubo aperfeiçoado à base de ureia, revestido com enxofre. Mais particularmente, a invenção refere-se a um processo para a fabricação de adubos de libertação controlada revestidos com enxofre mediante o revestimento com monómeros líquidos da ureia revestida com enxofre e a polimerização destes monómeros sobre a ureia para proporcionar um revestimento uniforme que *inter alia* tem uma resistência ao impacto melhorada. Os monómeros específicos são dietilenoglicol-trietanolamina polióis e um diisocianato tal como 4,4-difenilmetanodiisocianato.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os adubos de libertação lenta à base de ureia revestidos com enxofre (SCU) são conhecidos. No processo habitual para produzir ureia revestida com enxofre, na extremidade anterior de um tambor cilíndrico horizontal rotativo, nominalmente com 3,7 m (12 pés) de comprimento e 1,7 m (5 ½ pés) de diâmetro, é introduzida ureia granular da gama de tamanho nominal 1,7-2,9 mm que foi pré-aquecida a 71 °C (160 °F) até 82°C (180°F) num aquecedor de leito fluido. Palhetas ou saliências longitudinais de elevação que estão fixadas na parede interna do tambor e igualmente distanciadas em volta da sua circunferência levantam e fazem cair em cascata os grânulos de ureia quando o tambor roda. À medida que os grânulos que se deslocam em cascata passam através do tambor, pulveriza-se enxofre fundido a (143,3 °C) (290°F) por cima dos grânulos de ureia a partir de uma série de bocais de saída uniformemente posicionados ao longo do comprimento do tambor. Quando uma gotícula de enxofre fundido contacta com um grânulo, solidifica rapidamente; e forma-se um revestimento contínuo de enxofre sobre um grânulo de ureia quando um número suficiente de gotículas de

enxofre fundido tiver entrado um contacto com ele. Neste processo de revestimento aleatório, os grânulos são revestidos até uma espessura média pretendida de 40 micrones (μ) ou cerca de 13% - 14% em peso de revestimento de enxofre sobre a ureia. No entanto, várias proporções aleatórias dos grânulos que são descarregados do tambor têm uma espessura do revestimento de enxofre fina ($< 30 \mu$), média ($30\mu - 50\mu$) e espessa ($> 50 \mu$).

Por causa da fragilidade inerente do revestimento de enxofre sólido cristalino que se forma sobre o grânulo e do revestimento fino ou mesmo não contínuo que se forma em muitos grânulos, é habitual aplicar algum tipo de revestimento ou vedante exterior secundário por pulverização sobre a superfície de revestimento de enxofre. Usualmente, isso faz-se num segundo tambor rotativo montado em série com o tambor de revestimento de enxofre. Historicamente, este vedante tem sido ou um hidrocarboneto polimérico, cera à base de petróleo ou uma associação conjunta de óleo parafínico polimérico de elevada viscosidade e polietileno que é aplicada por pulverização como um líquido fundido quente sobre a superfície de revestimento de enxofre quente, mas sólida. Como a massa vedante fundida não solidifica à temperatura de $71-82^{\circ}\text{C}$ ($160^{\circ} - 180^{\circ}\text{F}$) dos grânulos de ureia revestidos com enxofre em que é aplicada, o vedante líquido distribui-se de maneira relativamente uniforme sobre todos os grânulos revestidos com enxofre por escoamento ou transferência de um grânulo para o seguinte quando eles se deslocam em cascata através do tambor rotativo secundário de revestimento de vedante. Estes grânulos de ureia revestidos com enxofre recobertos com vedante passam através de um arrefecedor em leito fluido e depois são descarregados do tambor de aplicação de vedante, solidificando o vedante com obtenção de um revestimento polimérico firme mas ligeiramente pegajoso.

A pegajosidade característica que é comum a estes tipos de vedantes é compensada pela aplicação de um material em pó, muitas, vezes referido como condicionador, tal como talco, argila, sílica ou terra de diatomáceas. Esta aplicação do agente condicionador à ureia revestida com enxofre e revestida com polímero (PCSCU), arrefecida realiza-se num terceiro tambor montado em série com os tambores de revestimento com enxofre e de revestimento com vedante. Produtos do tipo acima referido são descritos nas Patentes

dos Estados Unidos Números 3295950; 3342577; 3877415; 3903333; 3991225 e 5219465.

A Patente US 5219465 deve ser considerada como a técnica anterior mais próxima em relação a este pedido e descreve um processo para a preparação de produtos granulares de adubos de ureia revestidos com enxofre que compreende a fase operacional inicial que consiste em revestir grânulos de ureia pré-aquecidos que foram introduzidos num tambor rotativo com enxofre fundido para obter um revestimento que tem uma espessura pré-determinada, a transferência dos grânulos revestidos para um tambor de revestimento com polímero e subsequentemente a aplicação de uma demão superior polimérica aos grânulos revestidos permitindo que o polímero fundido goteje para este segundo tambor.

Embora os produtos de ureia revestidos com enxofre que são o objecto de cada uma das patentes US acima mencionadas geralmente tenham boas características de libertação lenta como fabricados, a resistência ao impacto e à abrasão do revestimento é pequena. A degradação mecânica do revestimento ocorre como consequência das operações do manuseamento, transporte, mistura e aplicação que têm como resultado a deterioração significativa das propriedades de libertação lenta. Portanto, são ainda desejados produtos melhorados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona um processo para a produção de adubos de libertação lenta revestidos com enxofre que têm propriedades melhoradas. De acordo com o processo desta invenção, o vedante líquido polimérico de fusão a quente do processo habitual é substituído por monómeros líquidos específicos que, quando aplicados sequencialmente sobre a superfície dos grânulos de ureia revestidos com enxofre quentes, copolimerizam de modo a formar um vedante de revestimento polimérico firme insolúvel em água, isento de pegajosidade. Este processo de aplicação de vedante isento de pegajosidade elimina a necessidade de aplicação de um condicionador. Os monómeros líquidos são diisocianatos como MDI (4,4-difenilmetano-diisocianato) e

uma mistura de poliol de DEG (dietilenoglicol) e TEA (trietanolamina). A TEA serve não só como poliol reactivo mas também como catalisador.

Foi descoberto que, surpreendentemente, o DEG-TEA poliol quando copolimerizado com um diisocianato originou resultados significativamente melhores do que os vedantes poliméricos de fusão a quente habituais ou outros polímeros resultantes da reacção diisocianato-poliol, tais como se descreve em U.S. Patente Nº 5 219 465 (Goert et al) ou misturas de EG (etilenoglicol) de peso molecular inferior – TEA poliol. As misturas DEG : TEA de polióis que são pré-misturadas em proporções de 2,5 : 1,0 até 4,5 : 1,0 e preferivelmente em uma proporção igual a 3,5 : 1,0, são bombeadas a partir de um tanque de armazenagem por meio de bombas separadas para injectores de aplicação fixados separadamente em posições uniformemente distanciadas ao longo do comprimento do tambor de vedante. O número de posições dos injectores é determinado pela capacidade de passagem de ureia e da percentagem de vedante de polímero a ser aplicado à SCU. O MDI é bombeado a partir de um tanque de armazenagem através de bombas separadas para posições fixas dos injectores situadas perto de cada posição de injector de poliol. Usualmente, é necessária uma posição de um conjunto de pulverizador por até cada um por cento de polímero aplicado ao grânulo de ureia revestido com enxofre. A quantidade de poliol (P) e MDI (M) líquidos que é bombeada para cada posição do conjunto de injector está na proporção estequiométrica de (P) : (M) que é consistente com a reacção de polimerização óptima para conseguir as características de vedante polimérico que resulta numa superfície resistente ao impacto, durável, isenta de pegajosidade. Esta proporção (P) : (M) desce para dentro do intervalo de 0,33 : 1,0 até 0,45 : 1,0 e preferivelmente é igual a 0,39 : 1,0.

Foi descoberto que o DEG poliol sozinho ou as misturas ou as misturas do DEG poliol, a concentrações relativamente elevadas com outros polióis de maior peso equivalente contendo cada um a TEA estipulada originou um comportamento da qualidade significativamente melhor do que os vedantes poliméricos de fusão a quente habituais ou outros polímeros resultantes da reacção com MDI-poliol, tais como os descritos na patente (US 5219465) de Goertz acima mencionada. Essas comparações são feitas com percentagens em peso de vedante essencialmente iguais e a percentagem em peso de

revestimento de enxofre vulgarmente 2% de vedante e 13% de revestimento de enxofre com grânulos semelhantemente dimensionados.

OS DESENHOS E DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

Um diagrama de fluxo do processo da presente invenção é representado no desenho. Fazendo referência ao desenho, grânulos de ureia tendo uma gama de tamanho nominal igual a 2,3 mm numa gama de 1,7 a 2,9 mm são alimentados a um pré-aquecedor em leito fluidizado 10 em que os grânulos de ureia são aquecidos com ar quente. Os grânulos de ureia pré-aquecidos a uma temperatura compreendida na gama de 71-82°C (160° a 180°F), são então alimentados a um tambor rotativo 20 em que são revestidos por pulverização por uma série de injectores de pulverização que estão a pulverizar enxofre fundido a uma temperatura de aproximadamente 137'8-154'4°C (280-310°F) que é mais alta que a temperatura de solidificação do enxofre igual a 112,8°C (235°F). Os grânulos de ureia revestidos com enxofre são transferidos do tambor 20 para um segundo tambor rotativo 30 contendo uma pluralidade de posições de conjuntos de injectores fixos que simultaneamente revestem os grânulos de SCU com dietilenoglicol-trietanolamina poliol e diisocianato tal como MDI aplicados separadamente. A mistura líquida de DEG-TEA poliol e a intermistura de diisocianato líquido reagem e, ou polimeriza sobre a superfície dos grânulos de ureia revestidos com enxofre que caem em cascata no interior do tambor 30. Depois da polimerização, os grânulos de ureia revestidos com enxofre agora revestidos com polímero a uma temperatura de cerca de 76,7°C (170°C) são alimentados a um arrefecedor de leito fluido 40 e são arrefecidos com ar frio até uma temperatura compreendida no intervalo de 35-46'1°C (95°F a 115°F). Depois de arrefecer, os grânulos são alimentados através de um peneiro 50 para classificar de acordo com o tamanho e, depois de serem classificados, são transferidos pelo transportador 60 para a armazenagem.

As composições preferidas dos produtos de SCU revestidos com polimeros de reacção (PCSCU) para os grânulos de tamanho mais usual mas misturas comerciais de adubos para aplicações em relva de gramados, que é designado "tamanho regular", nominalmente 2,4 mm com uma gama de tamanhos de 1,7 mm a 3,0 mm, são indicadas em seguida:

TABELA 1

Componentes	Percentagem	
	A	B
Ureia granular (substrato)	85,000	85,000
Enxofre (revestimento)	12,800	12,800
Polióis (P) (reagente)		
a.1 DEG (baixo peso equivalente)	0,394	0,197
b.2 Poliéster poliéter (elevado peso equivalente)	--	0,421
b. TEA	0,112	0,102
c. Pigmento (opcional)	0,030	0,030
MDI (M) (reagente)	1,364	1,150
Plastificante (opcional)	<u>0,300</u>	<u>0,300</u>
Total de Produto PCSCU	100,000	100,000

Como se mostra na Tabela 1, a formulação A contém como poliol uma mistura de DEG e TEA, enquanto a formulação B tem parte da mistura de poliol de fórmula A substituída por um poliéster poliol de elevado peso equivalente que contém um nível apropriado de TEA.

As proporções de mistura de poliol (P) para o diisocianato (M) e a proporção de DEG ou de DEG mais poliéster poliol para o poliol catalisador de TEA são indicadas na Tabela 2.

TABELA 2

Proporções:	A	B
a. $\frac{P}{M}$ (estequiometria da reacção)	$\frac{0,393}{1,000}$	$\frac{0,652}{1,000}$
b. $\frac{\text{Polióis}}{\text{TEA}}$ (misturas)	$\frac{3,5}{1}$	$\frac{6}{1}$

A resistência ao impacto melhorada do produto de PCSCU desta invenção é medida pela menor libertação percentual de ureia em : 1) um ensaio de imersão dos grânulos de PCSCU em água a 20°C durante 2 horas que foram submetidos a um ensaio de impacto

de queda de 7,6 m (25 pés), e 2) em seguida, continuando o ensaio de imersão em água descrito em 1) durante um período de sete dias a 30°C. Na seguinte tabela, esta característica de comportamento da qualidade é comparada com outras formulações do processo de composições com essencialmente as mesmas percentagens em peso de enxofre e vedante:

Tabela 3

Produtos de Produção à Escola Fabril Completa Contendo Enxofre e Vedante a 13% e 2%		
Tipo de Vedante (sobre SCU)	% Cumulativa de Ureia Libertada em Imersão em Água (Depois de Queda de 25 ft)	
	2h a 20°C	7 dias a 30°C
Polímero da Reacção de MDI e DEG/TEA	6	38
Cera Polimérica (com condicionador)	24	61
Polímero Dispersado em Solvente	28	66

Como é evidente a partir da Tabela 3, o vedante da presente invenção proporciona uma substancial melhoria em relação ou a um vedante de cera polimérica ou a um vedante dispersado em solvente. Acredita-se que esta resistência ao impacto melhorada é evidentemente por causa do tamanho molecular invulgarmente pequeno e da forma das moléculas de DEG e TEA associadas com a sua alta funcionalidade, depois de reagirem no equilíbrio acima mencionado com elevada funcionalidade de MDI produzirem um revestimento vedante de poliuretano rígido fortemente reticulado com elevadas propriedades de resistência ao impacto e dureza superficial. Particularmente a TEA, um poliol autocatalítico trifuncional baseado em amina quando apropriadamente equilibrado com o DEG, origina este extraordinário resultado quando polimerizado com o MDI.

Além disso, a reacção de polimerização entre o poliol e os monómeros de MDI atrasa-se ostensivamente de maneira suficiente para facilitar o escoamento dos líquidos que não reagiram sobre os grânulos revestidos com enxofre. Este escoamento de líquidos por cima de todos os grânulos que se deslocam em cascata no tambor rotativo proporciona o contacto íntimo e a mistura entre os reagente monoméricos que são necessários para o polimerização estequiométrica pretendida ocorre de modo a obter-se como resultado um vedante polimérico resistente ao impacto. Além disso, este atraso da reacção permite

que os líquidos se espelham até se obter uma espessura de vedante polimérico uniforme entre todos os grânulos, independentemente da espessura de enxofre sobre qualquer grânulo; e, por consequência, todos os grânulos revestidos com enxofre têm um vedante polimérico na sua superfície.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de produtos de adubos granulares de ureia revestidos com enxofre compreendendo as operações que consistem em
 - 1) revestir com enxofre fundido grânulos de ureia pré-aquecidos de maneira a obter um revestimento tendo uma espessura nominal pré-determinada dentro duma gama de espessuras;
 - 2) revestir os grânulos de ureia revestidos com enxofre provenientes da operação 1 com monómeros reactivos e polimerizar os referidos monómeros sobre a superfície dos grânulos de ureia revestidos com enxofre para formar um revestimento de vedação de um polímero resistente ao choque, sendo os mencionados monómeros um diisocianato e uma mistura de poliol de dietilenoglicol e trietanolamina; e
 - 3) arrefecer os grânulos de ureia revestidos com enxofre e com polímeros, produzidos na operação 2.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o diisocianato é constituído fundamentalmente por 4,4-difenilmetanodiisocianato.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual uma porção da mistura polimérica dietilenoglicol-trietanolamina é substituída por um poliol poliéster de elevado peso molecular.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a proporção em peso de dietilenoglicol e trietilenoglicol e trietanolamina varia entre 2,5 : 1,0 e 4,5 : 1,0.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, no qual a proporção em peso de dietilenoglicol-trietanolamina é igual a 3,5 : 1,0.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, no qual a proporção em peso de poliol líquido para diisocianato está compreendida dentro do intervalo de 0,33 : 1,0 até 0,45 : 1,0.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, no qual a proporção de poliol para diisocianato é igual a 0,39 : 1,0.
8. Adubo granular de ureia revestido com enxofre produzido pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7.

Lisboa,