

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 392**

51 Int. Cl.:

C05C 1/00 (2006.01)

C05C 1/02 (2006.01)

C05C 9/02 (2006.01)

C05G 3/10 (2006.01)

C05G 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2003** **PCT/FI2003/000505**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2003** **WO04000759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2003** **E 03732613 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017** **EP 1513784**

54 Título: **Partículas de fertilizante revestidas**

30 Prioridad:

20.06.2002 FI 20021201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2017

73 Titular/es:

YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
P.O. Box 343, Skøyen
0213 Oslo , NO

72 Inventor/es:

HERO, HEIKKI y
POUKARI, JUHANI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 392 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

Partículas de fertilizante revestidas

- 5 La presente invención se refiere a partículas de fertilizante revestidas que contienen nutrientes de nitrógeno, fósforo y/o potasio para su uso como fertilizante. La invención se refiere asimismo a un método de revestimiento para aumentar el tamaño de las partículas de fertilizante que contienen nutrientes de nitrógeno, fósforo y/o potasio, para controlar su contenido nutricional al nivel deseado y para potenciar su calidad física.

10 **Estado de la técnica**

- Dentro de la técnica se conoce el uso de fertilizantes en forma de granulados. El manejo, el transporte y el almacenamiento de los granulados de fertilizante puede ocasionar problemas, especialmente si los gránulos se rompen fácilmente. Además de formarse polvo perjudicial, la separación de los nutrientes (p.ej., en el caso de gránulos de fertilizante que contienen varios nutrientes) puede suponer una acción del fertilizante menos regular.

Algunos nutrientes utilizados en los fertilizantes pueden causar también problemas como consecuencia de la dificultad de su tratamiento o su incompatibilidad.

- 20 Generalmente, se utilizan nitrato amónico (AN) y urea como fuente principal de nitrógeno de los fertilizantes; en Europa se utiliza sobre todo el nitrato amónico y, en los países en desarrollo, la urea. El nitrato amónico está disponible en el mercado tanto en forma de granos porosos o densos, como en forma de partículas cristalinas o, en algunos casos, también como partículas granuladas. El nitrato amónico se distribuye en los campos, ya sea como tal (material directo que contiene de 30 a 34,5 % en peso de nitrógeno), o en forma nitrato amónico de calcio, es decir NAC (NA + carbonato de calcio/dolomita), granulado con dolomita o calcita, conteniendo el producto de 25 a 28 % en peso de nitrógeno. Las mezclas fertilizantes que contienen nitrofosfatos, por ejemplo, también se preparan a partir de nitrato amónico. La urea contenida en los fertilizantes se encuentra en forma de granos, gránulos o cristales.

- 30 El nitrato amónico es explosivo cuando se calienta o se expone al contacto de agentes de reducción y, por esta razón, debe manejarse con especial cuidado y precaución. Las sustancias no compatibles con nitrato amónico comprenden explosivos, sustancias corrosivas, como ácidos y bases, cloratos, hipocloritos y cloruros, permanganatos, azufre y algunos metales en polvo finamente divididos como zinc, cadmio, cobre, magnesio y plomo. Entre otras sustancias incompatibles se incluyen sustancias orgánicas, tales como aceites, grasas y ceras, heno y paja, papel y material leñoso finalmente dividido. Asimismo, se sabe que una mezcla que contiene al menos un 4 % en peso de cloruro potásico además de nitrato amónico es susceptible de degradación térmica espontánea.

- El hecho de que el nitrato amónico sea incompatible con muchas sustancias establece los límites para el control de las relaciones entre nutrientes en los fertilizantes que contienen nitrato amónico.

- 40 Para reducir o eliminar el riesgo de exposición, se diluye el nitrato amónico mezclándolo con una sustancia incombustible inerte, como arena, carbonato cálcico, fosfato amónico y/o yeso, consiguiendo así una mezcla no inflamable y no explosiva que contiene normalmente de 70 a 80 % en peso de nitrato amónico.

- 45 El documento WO 97/14665, por ejemplo, divulga un fertilizante no explosivo que contiene nitrato amónico que comprende al menos 6 % en peso de yeso total o parcialmente hidratado y en el que la proporción de yeso, agua y cualquier otro componente de fertilizante en el fertilizante es tan alta que la concentración de nutriente de nitrógeno del fertilizante es menos de 28 % en peso. El fertilizante de la presente memoria descriptiva se ha preparado granulando una mezcla obtenida por adición de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y/o CaSO_4) a una suspensión acuosa de nitrato amónico y revistiendo los granulados acabados con yeso en polvo finamente dividido. Sin embargo, dada la cantidad de agua que se requiere para lograr el granulado y la higroscopia del yeso en polvo utilizado para el revestimiento, los gránulos acabados de la invención tienden a humedecerse y aglomerarse y además se rompen formando polvo durante el almacenamiento.

- 55 En la memoria descriptiva de la patente GB 991 575, se ha descrito también uso de sulfato de calcio como agente de granulado en los gránulos de fertilizante de nitrógeno (N). En dicha memoria descriptiva, se lleva a cabo la granulación añadiendo a una solución acuosa de la fuente de nitrógeno sulfato de calcio al menos parcialmente deshidratado, que se utiliza para absorber químicamente el agua libre como agua cristalina con el fin de facilitar el secado de los gránulos formados. Por otra parte, es posible revestir los gránulos con dicho sulfato de calcio. Por ejemplo, se han utilizado una solución acuosa de nitrato amónico, urea o una mezcla de urea-formaldehído no polimerizada como fuente de nitrógeno. En dicho proceso de granulación, se puede emplear además como aglutinante y fuente de fósforo un limo de fosfato viscoso, que es una suspensión espesa de arcilla obtenida de minerales fosfato. La suspensión espesa se puede añadir también como revestimiento tras la granulación.

- 65 En la patente británica GB 815829 se divulgan gránulos de fertilizante revestidos. Los gránulos de fertilizante se revisten previamente con un material inorgánico y se revisten posteriormente con un material polimérico

sustancialmente insoluble en agua o un material que se puede polimerizar para dar un polímero sustancialmente insoluble en agua.

En la patente estadounidense US3708276 se divulgan fertilizantes granulados que presentan una liberación de nutrientes controlada y que comprenden un núcleo y una capa de cubierta. Dicha capa se prepara a partir de una resina sintética insoluble en agua que tiene partículas extrañas para dicha resina embebida en ella. La patente británica GB785645 divulga materiales fertilizantes granulados que contienen fósforo. Se pulveriza el material fertilizante con una solución que contiene un producto de condensación urea-formaldehído reduciendo así la propensión a formar una torta.

En la patente estadounidense US4015970 se divulgan gránulos que contienen un núcleo de fertilizante y un revestimiento polimérico. El revestimiento comprende también materiales inorgánicos, entre los que se incluyen algunos materiales hidrosolubles y algunos insolubles en agua.

En la patente británica GB570267 se divulgan gránulos de revestimiento de nitrato amónico con yeso de París para producir un producto que fluye libremente.

En la patente europea EP 013 108 se utiliza además hemihidrato de sulfato de calcio y un tensioactivo como agente de granulación para potenciar la aglomeración cristalina de las sales de potasio y amonio hidrosolubles que son difíciles de granular. Tanto los granos de nitrato amónico como los de urea tienen escasa resistencia, de 6 a 10 N (la fuerza requerida para romper el gránulo que se puede medir, p.ej., con dispositivos conocidos dentro de la industria farmacéutica para determinar la resistencia a la tracción de los comprimidos) y, por tanto, se pueden romper tanto durante el almacenamiento como durante el transporte y la distribución, de manera que pueden descomponerse en polvo y su manejo resulta complicado. Asimismo, el polvo de nitrato amónico como tal es peligroso para la salud.

Normalmente, el nitrato amónico sufre cambios irreversibles en el volumen de la materia sólida, siendo dichos cambios consecuencia de alteraciones de la forma cristalina que tiene lugar con las variaciones de la temperatura. Sobre todo los descensos y subidas de la temperatura de forma repetida por encima de la temperatura de transformación acentúan el problema, con el resultado del inflado del producto de nitrato amónico. El inflado provoca la rotura y el deterioro de los gránulos de fertilizante, la rotura de las bolsas y la exposición del compuesto a la humedad del aire del exterior. Para evitar la expansión, se suele añadir un agente estabilizante al nitrato amónico; en el documento WO 01/49608, por ejemplo, se describe un método de preparación de un producto de nitrato amónico con estabilidad térmica y mecánica.

El reducido tamaño (de 1 mm a 2,5 mm) de los granos y granulados de nitrato amónico, así como los granos de urea en comparación con otros tamaños de gránulo de los fertilizantes habituales tiene como resultado un producto que tiende a separarse por partículas-tamaño cuando se mezcla en seco con gránulos de fertilizante de tamaño normal (de 2 mm a 4 mm). Dicha mezcla fertilizante, a su vez, produce un resultado fertilizante irregular.

Se ha intentado mejorar las propiedades de seguridad, almacenamiento y aplicación de los granos y gránulos de nitrato amónico, así como las propiedades de almacenamiento y aplicación de los granos de urea, sobre todo la resistencia mecánica y la resistencia a la humedad, mediante el revestimiento de los granos. Asimismo, el revestimiento ha tenido como objeto aumentar el tamaño de partícula con el fin de conseguir una mejor miscibilidad con otros fertilizantes.

El problema de incompatibilidad también establece límites en cuanto al abanico de sustancias adecuadas para revestir los granos y gránulos de nitrato amónico. Las sustancias orgánicas, como ceras, utilizadas convencionalmente para revestir fertilizantes o azufre que se utilizan habitualmente no son aplicables para revestir granos de nitrato amónico dado el riesgo de explosión. Por regla general, no deben estar presentes sustancias orgánicas en cantidades significativas en el nitrato amónico; dependiendo de la regulación, la concentración máxima permisible de carbono de origen orgánico es de 0,2 a 0,4 %.

Los granos de nitrato amónico se han revestido, se han "pulverizado" con yeso, caolín o talco, por ejemplo. Sin embargo, persiste el problema de una escasa resistencia a la humedad.

Dado que los granos tanto de nitrato amónico como de urea son productos utilizados en inmensos volúmenes, el coste que supone revestirlos en general tiene un significativo impacto económico si se requiere revestir los granos con sulfato potásico u otra sustancia cara.

Por las razones expuestas, la preparación de fertilizantes, sobre todo los que contienen urea y, en particular, nitrato amónico, sigue estando ligada a un gran número de problemas sin resolver o límites relacionados con la seguridad, la resistencia, el control del contenido nutriente y el aspecto económico; por ejemplo, el único fertilizante disponible en el mercado que contiene nitrato y azufre (NA + sulfato amónico) ha causado accidentes debido a su explosividad.

Breve descripción de la invención

Actualmente, se ha observado sorprendentemente que cuando se revisten gránulos de fertilizante que contienen nitrógeno, fósforo y/o potasio como nutriente, adhiriendo con un adhesivo un agente de revestimiento que contiene un compuesto inorgánico que absorbe el agua, como agua cristalina, en la superficie de los gránulos, la combinación obtenida del adhesivo y el agente de revestimiento tiene como resultado un revestimiento que mejora las propiedades de los gránulos, como pueda ser la resistencia mecánica y/o que se disminuye su higroscopia. En lo que se refiere a las características especiales de los gránulos revestidos de la invención, se remite a las reivindicaciones.

La invención proporciona asimismo un método para preparar gránulos fertilizantes revestidos. Las características especiales de dicho método se proporcionan en la reivindicación 10. El agente de revestimiento se encuentra normalmente en forma de partículas, p.ej., un polvo. El método permite una preparación más simple y sencilla de los gránulos de fertilizante, especialmente de gránulos que contienen nutrientes que son difíciles de manejar.

“Un compuesto inorgánico que absorbe agua como agua cristalina” o “un compuesto inorgánico que absorbe agua libre como agua cristalina” significa un compuesto inorgánico que se encuentra al menos parcialmente en forma deshidratada, p.ej. en forma de anhidrita o hemihidrato, y dicha forma al menos parcialmente deshidratada del compuesto es capaz de unirse, es decir, absorber químicamente el agua libre en forma de agua cristalina. La unión del agua como agua cristalina es un fenómeno muy conocido dentro de la especialidad química.

El término “gránulos” se utiliza en la descripción en la descripción para ilustrar los gránulos conocidos de forma general en conexión con los fertilizantes (p.ej. de 2 a 4 mm) y granos (p.ej. de 1 a 2,5 mm) y otras partículas de fertilizante correspondientes. En los ejemplos, sin embargo, se han utilizado los nombres concretos de “grano” y “gránulo”.

La expresión “gránulos de fertilizante que contienen nitrógeno, fósforo y/o potasio como nutriente” significa que el fertilizante contiene nitrógeno (N), fósforo (P) y/o potasio (K) en una cantidad suficiente para los fines nutrientes. El término “nutriente” es muy conocido dentro del campo de los fertilizantes y puede estar definido y/o regulado, p.ej., por los organismos oficiales. Preferentemente, los compuestos que contienen N-, P- y/o K- forman la mayor parte del fertilizante, proporcionan la fuente de nutriente en cuestión. (Conocidos como gránulos de fertilizante de N, P, K, NP, NK, KP y/o NPK).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere por lo tanto a un método para revestir gránulos de fertilizante que contienen nitrógeno, fósforo y/o potasio como nutriente que mejora notablemente las características de producto del fertilizante, especialmente, las partículas de nitrato amónico y de urea, en particular, disminuye la higroscopia y aumenta la resistencia de las partículas. Asimismo, se proporciona el producto fertilizante granulado revestido.

Por otra parte, dada la combinación específica del adhesivo y el agente de revestimiento de la invención, parte de los compuestos, p.ej. un compuesto de azufre que se incluya en las partículas de fertilizante de nitrógeno, fósforo y/o potasio pueden añadirse adecuadamente, p.ej., en una cantidad nutritiva en el revestimiento solamente o en el revestimiento y el núcleo de las partículas.

Normalmente, el adhesivo está presente solamente en la capa de revestimiento de los gránulos.

El revestimiento de la invención es particularmente útil para el revestimiento de gránulos de nitrato amónico y urea, en virtud del cual el método permite también la preparación de fertilizantes altamente hidrosolubles que tienen un contenido nutriente diverso, sin dejar de ser ricos en nitrógeno a pesar de ello.

El compuesto inorgánico que absorbe químicamente agua como agua cristalina es preferiblemente hemihidrato de sulfato de calcio y/o anhídrido de sulfato de calcio (reactivo). El hemihidrato de sulfato de calcio es un compuesto particularmente útil.

El revestimiento puede comprender una o más capas adhesivas y una o más capas de agente de revestimiento. El revestimiento puede comprender capas de adhesivo y de agente de revestimiento completamente o parcialmente separadas, o además, puede comprender una mezcla de adhesivo y agente de revestimiento, preferentemente una mezcla homogénea. Puede haber también una o más de dichas capas de la mezcla.

La una o más capas de revestimiento pueden comprender además otras sustancias además del adhesivo y/o el agente de revestimiento, p.ej. otros compuestos conocidos como agentes de revestimiento. Por lo tanto, además del compuesto inorgánico que absorbe el agua libre como agua cristalina, p.ej., hemihidrato de sulfato de calcio y/o sulfato de calcio anhidro reactivo, el agente de revestimiento puede contener uno o más entre los siguientes: dolomita, sulfato de magnesio, carbonato cálcico, sulfato potásico y/o sulfato sódico. En algunas aplicaciones, se utiliza una mezcla de sal sulfato de calcio de la invención, cal y/o dolomita.

Se pueden añadir asimismo otras sales nutrientes habituales y elementos traza al agente de revestimiento. Asimismo, se pueden incluir en el agente de revestimiento bioestimulantes y/o plaguicidas, que en el presente documento se refieren a insecticidas, fungicidas y herbicidas.

5 El adhesivo es preferentemente un adhesivo a base de polímero orgánico, p.ej., urea formaldehído, poli acetato de vinilo o adhesivo a base de látex o una mezcla de dichos adhesivos. El adhesivo preferentemente contiene un compuesto que se puede curar por polimerización y, más preferentemente, el adhesivo contiene un compuesto que se puede curar por polimerización, de manera que se forma agua en dicha reacción de polimerización como resultado de la reacción de condensación.

10 Una realización proporciona como adhesivo un compuesto que es capaz de formar (condensar) agua cuando se polimeriza y se cura.

15 La proporción del adhesivo está comprendida adecuadamente entre 0,2 y 15 % en peso, preferentemente entre 1 y 10 % en peso del peso de los gránulos revestidos.

El adhesivo es preferentemente urea formaldehído. La relación molar entre urea y formaldehído puede ser de 0,7 a 2.

20 En una realización, el adhesivo contiene urea formaldehído y la cantidad del adhesivo es de 0,2 a 15, preferentemente de 1 a 10 % en peso del peso de las partículas revestidas y la relación molar entre urea y formaldehído es preferentemente de 0,7 a 2.

25 Por lo tanto, la invención proporciona, como realización particularmente preferente, gránulos revestidos que se pueden utilizar como fertilizante, que contienen nitrato amónico y/o urea y en los que el agente de revestimiento real se adhiere a la superficie del núcleo de nitrato amónico o urea con la ayuda de un adhesivo, como por ejemplo urea formaldehído (UF). El agente de revestimiento contiene adecuadamente hemihidrato de sulfato de calcio y/o sulfato de calcio anhidro reactivo, preferentemente hemihidrato de sulfato de calcio.

30 La invención se refiere además a un método de revestimiento, en el que se adhiere el agente de revestimiento a la superficie de un gránulo utilizando un adhesivo, como por ejemplo un adhesivo que contienen urea formaldehído, realizando el revestimiento por medio de una mezcla que contiene el adhesivo y el agente de revestimiento, o tratando primero los gránulos con el adhesivo y después con el agente de revestimiento, con el resultado de una estructura de revestimiento estratificada diferenciada. Los tratamientos de revestimiento se pueden repetir ya sea completamente o parcialmente.

35 El método se puede utilizar también para aumentar el tamaño de los gránulos, p.ej. granos.

40 Preferentemente, se utiliza una solución acuosa del adhesivo para el revestimiento. La cantidad de un compuesto inorgánico que absorbe agua como agua cristalina y que está contenida en el agente de revestimiento se puede seleccionar para que dicho compuesto se una (absorba) al agua presente en la solución de adhesivo y/o el agua que está condensada como resultado de la polimerización del adhesivo. Preferentemente, se usa un adhesivo polimérico que libera (condensa) el agua cuando se cura, es decir, se polimeriza, como adhesivo y la cantidad de dicho compuesto inorgánico se selecciona para que se una, como agua cristalina, toda o parte del agua formada en la reacción de polimerización del adhesivo. Por lo tanto, ventajosamente, se puede disminuir la cantidad de agua que se añade a la etapa de revestimiento, p.ej., la proporción de agua en la solución acuosa del adhesivo, en virtud de lo cual se puede evitar o facilitar notablemente la etapa de secado de los gránulos revestidos tras la etapa de revestimiento.

50 El revestimiento contiene preferentemente un compuesto que libera agua cuando se cura como un adhesivo e hemihidrato de sulfato de calcio y/o sulfato de calcio anhidro reactivo, en virtud de lo cual el hemihidrato de sulfato de calcio y/o anhidro reactivo actúan en el agente de revestimiento como "catalizador" que une el agua condensada como agua cristalina durante la polimerización del adhesivo y el curado del revestimiento. El método de revestimiento de la invención da cabida a una marcada disminución de la cantidad de agua que se añade al granulador en comparación con las cantidades utilizadas convencionalmente.

55 Cuando se utiliza p.ej., hemihidrato de sulfato de calcio y/o sulfato de calcio anhidro reactivo, la proporción de azufre (S) contenida en el revestimiento puede variar, p.ej., en el intervalo comprendido entre 0,1 y 15 % en peso, adecuadamente, entre 2 y 10 % en peso del peso de los gránulos revestidos.

60 La cantidad de revestimiento en total, es decir el adhesivo + agente de revestimiento, en el revestimiento de la invención puede variar entre 0,5 y 50 % en peso, adecuadamente entre 10 y 40 % en peso del peso de los gránulos revestidos.

65 La invención es muy adecuada para revestir gránulos que contienen p.ej. nutrientes que resultan difíciles de manejar, tales como nitrato amónico y/o urea. Naturalmente, el revestimiento de la invención se puede utilizar para

revestir fertilizantes granulados, que contienen otras fuentes de nitrato distintas a nitrato amónico y/o urea, o que contienen otros nutrientes como nutrientes P o K. En los gránulos de la invención, es por tanto posible incluir en la capa de revestimiento y/o en el núcleo, diversos nutrientes, p.ej., azufre y, adicionalmente, nutrientes N-, P- y/o K-; p.ej. NP o NPK. Por otra parte, el fertilizante granulado revestido de la invención se puede utilizar como tal (los gránulos tienen la misma composición) o se puede mezclar de un modo conocido para formar una mezcla de fertilizante granulado con otro u otros fertilizantes granulados, que se ha o se han revestido opcionalmente con el revestimiento de la invención. Por lo tanto, una mezcla de fertilizante granulado descrita en el presente documento contiene granulados de dos o más fertilizantes diferentes (p.ej. NPK-, NK- o NP-mezcla) y al menos parte de los gránulos de la mezcla son gránulos revestidos de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, los gránulos de al menos uno de los fertilizantes de la mezcla, p.ej., gránulos que contienen nitrato amónico o urea, están revestidos de acuerdo con la invención. El revestimiento de una mezcla de fertilizantes, en la que los gránulos de dos o más fertilizantes diferentes están revestidos de acuerdo con la invención se puede efectuar antes de formar la mezcla, es decir, revistiendo los gránulos de diferentes fertilizantes por separado, o después de formar la mezcla, es decir, se combinan para mezclarlos todos o parte de los fertilizantes que se van a mezclar y se revisten los gránulos obtenidos de acuerdo con el método de la invención.

El método de revestimiento de la invención también permite la preparación de gránulos de fertilizante de NPK-, NK- y NP- revestidos, en los que la fuente de nitrógeno principal, p.ej., más de un 50 % en peso del total de nitrógeno en el fertilizante, está formada por nitrato amónico o urea.

Los gránulos de nitrato amónico se pueden estabilizar antes del revestimiento aplicando por ejemplo el método descrito en el documento WO 01/49608.

De acuerdo con la invención, el revestimiento de los gránulos de fertilizante, p.ej., gránulos de nitrato amónico y urea, se puede realizar en un granulador convencional, p.ej., un disco, granulador de tambor o de émbolo, o en un lecho fluidizado, o en una mezclador, p.ej. una mezcladora Doyle, una mezcladora de cemento o un aparato Fertimix.

Se introduce el material que se va a revestir en un granulador. En una tapa de revestimiento inicial, la temperatura de las partículas que se van a revestir puede ser aproximadamente 20 °C. El revestimiento se lleva a cabo añadiendo el adhesivo como solución, p.ej., por pulverización, o el agente de revestimiento en forma sólida, p.ej., por dispersión, al granulador, ya sea de manera simultánea, en cuyo caso las partículas que se van a revestir se tratan preferentemente primero con un adhesivo, o de manera sucesiva. Se pulveriza el adhesivo en el granulador como una solución acuosa, preferentemente como una solución acuosa al 47 a 75 % en peso. El proceso de revestimiento se puede repetir al menos una vez y/o el tratamiento final de las partículas se puede efectuar utilizando el adhesivo en solitario.

El método de la invención es seguro y económico, ya que se puede implementar de forma sencilla sin el reciclado que se suele requerir cuando se utiliza sulfato de calcio como agente de granulación en conexión con la granulación.

Los ejemplos que se exponen a continuación, ilustran realizaciones preferentes con el objeto de iluminar la invención sin restringir en modo alguno el ámbito de protección de la invención.

Ejemplos

Las materias primas utilizadas son conocidas y están disponibles en el mercado. El adhesivo UF fue un producto comercial UREX 3620- (distribuido por Dynea, Finlandia). La solución acuosa de adhesivo UF tuvo un contenido del 50 % en peso de adhesivo UF. D 50 mm es el diámetro medio. Una bolsa μ se refiere a una bolsa pequeña de 100 g, en la que se mantuvieron los gránulos en un estado comprimido durante 1 día a una presión de 1 bar/cm², tras lo cual se estudió el nivel de aglomeración: 0 = sin aglomeración, 1 = poca aglomeración, 2 = cierta aglomeración.

Se midió la resistencia con un aparato conocido dentro de la especialidad farmacéutica para medir la resistencia a la tracción de comprimidos.

Ejemplo 1: Revestimiento de nitrato amónico

Se revistieron granos de nitrato amónico (pruebas 1 a 4, granulador de disco, diámetro 30 cm) y gránulos de nitrato amónico (prueba 5; granulador de disco, diámetro 1 m) con el método de la invención. Se introdujo el material revestido en el granulador en una cantidad de 2,5 kg (pruebas 1 a 4) y 30 kg (prueba 5) dependiendo de la prueba. En la tabla 1 se muestran las relaciones de materia prima en las distintas pruebas.

En una primera etapa, se inyectaron aproximadamente 10 g de una solución acuosa de un adhesivo que contenía urea formaldehído con una concentración de UF de aproximadamente 50 % en peso en un granulador, sobre la superficie de los granos. En una segunda etapa, se dispersó el agente de revestimiento que contenía la mezcla sólida previa de materias primas al mismo tiempo que se pulverizaba la solución de UF (90 g) sobre la superficie de los granos durante aproximadamente 15 minutos. Finalmente, se inyectaron 20 g de agua en el granulador. La

ES 2 644 392 T3

temperatura de las partículas para su revestimiento fue aproximadamente 20 °C.

Tabla 1

Materia prima (kg/t)					
Prueba	1	2	3	4	5
NA					
Granos de pruebas 1-4					
Gránulos prueba 5	690	790	690	690	690
CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	200	140	140	140	140
Dolomita	-	-	-	40	140
MgSO ₄	80	50	40	50	-
CaCO ₃	-	-	100	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	-	50	-
adhesivo UF	30	20	30	30	30

Tabla 2

Análisis químico de los granos y gránulos revestidos					
Prueba	1	2	3	4	5
% Agua (KF)	2,8	2,9	3,3	2,8	1,2
% total de N	26,9	28,2	24,9	26,2	23,7
% NO ₃ -N	12,9	13,9	12,1	12,6	11,3
% NH ₄ -N	12,8	14,0	12,0	12,6	11,7
% K ₂ O	-	-	-	1,5	-
pH	6,2	6,2	6,7	6,8	6,8
% Ca	4,8	3,8	6,1	4,9	7,0
% Mg	0,5	0,73	1,9	0,78	-
% S	5,3	3,9	3,9	4,4	3,9
XRD (análisis de difracción de rayos X semi-cuantitativo)					
QXRD(análisis de difracción de rayos x cuantitativo)					
% en peso					
CaSO ₄ *0,5H ₂ O	X	X	X	X	10
MgSO ₄	x	x	x	x	
AN(IV)	X	X	X	X	66
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	x	x	x	x	
Dolomita			X	x	13
CaCO ₃				x	
N3				X	
-% KNO ₃ 21					
-% AN 79					
(x=observable; X= cantidad considerable)					

Tabla 3

Características de producto de granos y gránulos revestidos						
Prueba	1	2	3	4	5	granos NA 1,4 mm
Análisis de exploración %						
+4 mm					63	
-4+3,35 mm					21	
-3,35+2					16	
+2,5 mm	2	5	4	3		0
-2,5 + 2 mm	16	15	22	21		4
-2 + 1,4 mm	72	75	71	70		89
-1,4 + 1 mm	3	2	1	2		7
-1 + 0,5 mm	1	2	2	4		-
-0,5 mm	5	-	-	-		-
D 50 mm	1,7	1,8	1,8	1,8	4,2	1,7
UI	26	60	60	52	63	52
Nivel de aglomeración en bolsas	0	2	1	1	0	2
H ₂ O(horno)" ¹⁾	2,6	2,6	2,5	2,6	1,6	0,1
H ₂ O(horno)" ²⁾	3,4	3,2	3,0	3,1	2,4	0,6
Resistencia N	15	14	18	16	73	12
% Abrasión	66	37	35	20	6,9	55

% Redondez	76	39	34	56	85	80
Polvo	2	1	1	2	0	1

Las pruebas demuestran que los granos de fertilizante revestidos de la invención que contenían nitrato amónico como principal fuente de nitrógeno presentaron unas buenas características de producto, tales como resistencia y tamaño de partícula, en comparación con los granos de NA comerciales. Se redujo también la aglomeración.

5

Ejemplo 2: Revestimiento de los granos de urea

Se revistieron 2,5 kg de granos de urea con una solución acuosa del adhesivo UF del ejemplo 1 seguido del método de la invención y utilizando un granulador de disco (diámetro de 30 cm.)

10

En la Tabla 4 se muestran las relaciones de materia prima en los granos de urea revestidos.

Se pulverizó aproximadamente 10 % del adhesivo en el granulador sobre la superficie de los granos. A continuación, se añadió aproximadamente la mitad del agente de revestimiento sólido simultáneamente con adhesivo UF. Se llevó a cabo la granulación durante 5 minutos sin adiciones y después se introdujo el resto del adhesivo y el agente de revestimiento en el granulador simultáneamente seguido de 5 minutos de mayor granulación.

15

Tabla 4

Materias primas (kg/t)				
Prueba	A	B	C	D
Granos de urea	690	690	790	690
CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	140	200	100	140
Dolomita	-	-	-	140
CaCO ₃	100	50	50	-
MgSO ₄	40	30	40	-
Adhesivo UF	30	30	20	30

20

Tabla 5 presenta los resultados del análisis químico de granos de urea revestidos

% Agua	2,2	3,0	1,9	1,2
% total N	33,5	33,8	37,3	32,6
% N Urea	33,5	33,5	37,3	32,5
pH	7,4	7,4	7,6	7,0
Ca	6,2	7,0	4,0	7,6
Mg	1,8	0,83	1,4	3,4
S	3,7	4,9	3,1	
XRD (semicuantitativa) **				
Dolomita	X	X	x	12
Urea	X	X	X	74
CaSO ₄ *0,5H ₂ O	X	X	X	11
MgSO ₄	-	-	x	-
**QXRD				

Tabla 6 presenta las características de producto de granos de urea revestidos

Prueba	A	B	C	C	Granos de urea +1,4 mm (comparación)
Análisis de exploración %:					
+3,35 mm	0	-	5	1	-
+2,8 mm	-	3	-	-	1
-3,35+2,8 mm	6	-	7	4	-
-2,8+2,5 mm	13	14	15	63	4
-2,5+2 mm	53	53	50	-	41
-2+1,4 mm	25	23	21	32	49
-1,4 + 0,5 mm	2	2	1	0	5
-0,5 mm	1	0	0	-	-
D 50 mm	2,2	2,2	2,3	2,2	2,0
UI	53	54	50	42	57
Nivel de aglomeración en bolsas μ	1	1	2	0	0
H ₂ O(horno) ¹⁾	2,1	2,4	2,1	2,0	0,5
H ₂ O(horno) ²⁾	2,8	3,4	2,8	-	0,6
Resistencia N	23	18	22	18	13
% Abrasión	0,8	11	0,8	0,7	7

% Redondez	83	87	58	77	89
Polvo	2	2	1	1	1
¹⁾ Al comienzo de la prueba; ²⁾ muestras mantenidas durante 2 h en un horno a 80 % de humedad relativa (RH).					

La resistencia de los granos revestidos también mejoró y se pudo apreciar que aumentó su tamaño.

Ejemplo 3. Revestimiento de nitrato amónico (NA)

5

Se recubrieron granos de nitrato amónico (diámetro promedio 2 – 2,5 mm) en un aparato de mezclado Doyle en lotes (3 – 4,5 t) de acuerdo con la fórmula de la Tabla 4.

10

En la primera etapa, se introdujo NA en el aparato de mezclado. En la segunda etapa, se inyectó una mezcla de agua y adhesivo de UF en el aparato de mezclado para humedecer la superficie del grano. Esto fue seguido de la adición simultánea y/o alternativa de hemihidrato y una mezcla de agua + adhesivo UF en el aparato de mezclado. Se utilizó la mezcla de agua y adhesivo en una proporción de aproximadamente 3 a 5 % de la cantidad del lote dependiendo de la fórmula.

15

Una vez añadidos todas las materias primas, no hubo cantidades significativas de polvo.

Tabla 7

Materias primas (kg/t)		
Prueba	I	II
Granos NA	780	680
CaSO ₄ *0,5H ₂ O	200	300
Adhesivo UF	12	12
Análisis		
Prueba	I	II
% NH ₄ -N	13,3	11,8
% NO ₃ -N	13,6	12,1
% total C (Leco)	0,33	0,34
% total N (Leco)	26,7	23,8
pH	5,7	5,5
% S	4,0	5,5
Resistencia de gránulo N	17	15
Polvo mg/kg	<100	200
% Redondez	94	91

Ejemplo 4: revestimiento de nitrato amónico

20

Se revistieron granos y gránulos de nitrato amónico (diámetro promedio aproximadamente 1,5 mm y aproximadamente 3,9 mm, respectivamente) en una mezcladora de cemento en lotes de 20 kg con las fórmulas de la Tabla 8.

25

En primer lugar, se humedecieron granos/gránulos de NA con una mezcla de agua y un adhesivo de UF, tras lo cual se introdujeron en una mezcladora de cemento rotatoria hemihidrato y la mezcla de agua y adhesivo de UF simultáneamente sobre los granos.

Tabla 8

Materias primas (kg/t)		
Pruebas	A	B
Granos NA (D50 1,5mm)	780	-
Gránulos NA (D50 3,9mm)	-	780
Hemihidrato	200	200
Adhesivo UF	12	12
Agua	30	28

30

Tabla 9

Propiedades físicas de los granos/gránulos revestidos		
Prueba	A	B
D50 mm	1.6	3.9
% UI	53	62
Aglomeración en el nivel de las bolsas μ	1	0
Resistencia de gránulo N	9	73

Polvo mg/kg	600	100
% Redondez	71	81

Ejemplo 5: Revestimiento de granos de NP

Se revistieron granos 26-14-0 en una mezcladora de cemento en un lote de 15 kg. En la Tabla 10 se muestran las fórmulas.

Tabla 10

Materia prima (kg/t)		
Fórmula	1	2
26-14-0	780	780
Anhidrita CaSO ₄ reactivo	200	-
Hemihidrato	-	200
Adhesivo UF	12	12

En primer lugar, se humedecieron los granos con una mezcla de agua y adhesivo UF, tras lo cual, se introdujeron simultáneamente un hemihidrato y la mezcla de agua y adhesivo de UF en una mezcladora de cemento rotatoria sobre los granos.

Tabla 11

Propiedades físicas de los granos revestidos		
Fórmula	1	2
Tamaño del gránulo promedio D50 mm	3,8	3,8
Aglomeración en bolsas μ	1	0
Resistencia del gránulo N	31	88
Polvo mg/kg	1200	800
% Redondez	84	74

Ejemplo 6: Revestimiento de mezclas

Se revistieron mezclas 27-4-5 y 22-2-14 en una mezcladora de cemento en lotes de 15 kg. Se combinaron las mezclas con granos de nitrato amónico, gránulos MAP y KCl compactado. En la Tabla 12 se muestran las fórmulas de revestimiento.

Tabla 12

Fórmulas de revestimiento de las mezclas		
Materia prima (kg/t)/Fórmula	1	2
27-4-5	780	
22-2-14	-	780
Hemihidrato	200	
Anhidrita	-	200
Adhesivo UF	12	12

En primer lugar, se humedecieron las mezclas con una combinación de agua y adhesivo de UF, tras lo cual se introdujeron simultáneamente en la mezcladora de cemento rotatoria un hemihidrato y la mezcla de agua y adhesivo de UF sobre las mezclas.

Tabla 13

Propiedades físicas de mezclas revestidas		
Fórmula	1	2
Mezcla básica	27-4-5	22-2-14
D50 mm	2,6	2,5
Aglomeración en bolsas μ	0	2
Resistencia de gránulo N	26	18
Polvo* mg/kg	500	2500
% Redondez	65	41
* KCl compactado aumenta el polvo en las mezclas		

REIVINDICACIONES

1. Gránulos de fertilizante revestidos que comprenden un núcleo que contiene nitrógeno, fósforo y/o potasio como nutriente, **caracterizados por que**
 5 el revestimiento comprende un adhesivo y un agente de revestimiento y **por que** el agente de revestimiento en forma sólida contiene un compuesto inorgánico que absorbe agua como agua cristalina.
2. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en la reivindicación 1, **caracterizados por que** el adhesivo
 10 es urea formaldehído.
3. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** dicho compuesto inorgánico es hemihidrato de sulfato de calcio y/o sulfato de calcio anhidro reactivo.
4. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en la reivindicación 3, **caracterizados por que** el agente de revestimiento contiene hemihidrato de sulfato de calcio.
5. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los gránulos comprenden un núcleo de nitrato amónico o urea, un adhesivo y un agente de revestimiento, en donde el agente de revestimiento comprende hemihidrato de sulfato de calcio.
6. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** la cantidad del adhesivo está comprendida entre el 0,2 y el 15 % en peso del peso de los gránulos revestidos.
7. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** la cantidad del adhesivo y del agente de revestimiento está comprendida entre el 0,5 y el 50 % en peso de los gránulos revestidos.
8. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los gránulos contienen nitrato amónico o urea como principal fuente de nitrógeno y adicionalmente, fósforo y/o potasio.
9. Gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que**
 35 el revestimiento comprende al menos una capa de adhesivo y al menos una capa de agente de revestimiento; o el revestimiento comprende al menos una capa que contiene una mezcla de un adhesivo y un agente de revestimiento.
10. Un método para preparar gránulos de fertilizante revestidos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por** la aplicación de una solución de adhesivo y un agente de revestimiento que contiene un compuesto inorgánico que absorbe agua como agua cristalina sobre la superficie de los gránulos que se van a revestir.
11. Un método, tal como se define en la reivindicación 10, **caracterizado por** la pulverización de un adhesivo y la dispersión de un agente de revestimiento en polvo, que contiene hemihidrato de sulfato de calcio y/o sulfato de calcio anhidro, sobre los gránulos.
12. Un método, tal como se define en las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por** la preparación de gránulos de fertilizante revestidos que contienen nitrato amónico o urea como principal fuente de nitrógeno.
13. Un método, tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** la pulverización del adhesivo y la dispersión del agente de revestimiento pueden realizarse simultáneamente o en etapas, pulverizándose el adhesivo en primer lugar y el agente de revestimiento posteriormente.
14. Un método tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado por que** los gránulos se tratan con un adhesivo antes de dispersar el agente de revestimiento.
15. Un método, tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado por que** se pulveriza una solución acuosa de adhesivo sobre los gránulos.