



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2013** BOPI nr. **2/2013**

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

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

(72) Inventatori:
• **NEAMȚU CONSTANTIN,
STR.SOLD.VASILE CROITORU NR.5, BL.3,
SC.A, ET.7, AP.42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RĂCEANU GHEORGHE, STR.CUPOLEI
NR.7, BL.2 A, SC.1, AP.47, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TOLESCU CIPRIAN, STR.GHIRLANDEI
NR.5, BL.P 39, SC.4, AP.58, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DORNEANU AUREL,
STR.AVIATOR ȘTEFAN PROTOPOPESCU
NR.1, BL.C 6, ET.4, AP.19, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUMITRU MIHAIL, STR.SPINIȘ NR.2,
BL.105, SC.C, ET.1, AP.23, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ANTON IULIA,
STR.GEORGE MIHAIL ZAMFIRESCU
NR.50, BL.19 A, AP.86, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3705794; US 6306194 B1

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ÎNGRĂȘĂMÂNT CHIMIC
MICROÎNCAPSULAT CU ELIBERARE CONTROLATĂ**



RO 127014 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic, microîncapsulat, cu eliberare controlată.

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

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

11 - o eliberare nu mai mare de 15%, în decurs de 24 h;

13 - o eliberare nu mai mare de 75%, în decurs de 28 zile;

15 - o eliberare de minimum 75%, pe întreaga perioadă de utilizare stabilită.

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

21 Indicele de activitate (IA), principalul indicator ce caracterizează produsele ureo-formeldehidice referitor la utilizarea lor în domeniul fertilizanților, se determină din raportul masic al următoarelor fracții de produs, analizat în raport cu solubilitatea sa în apă caldă și apă rece [M. E. Trenkel, *Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture*, (FAO) IFA, Paris 1997]:

$$27 \quad \text{IAR - IAC} \\ 29 \quad \text{LA} = \frac{\text{-----}}{\text{IAR}} \times 100$$

31 unde:

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

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

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

39 Sunt cunoscute o serie de brevete care descriu obținerea de îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată (slow-release), în vederea unei utilizări cât mai complete de către plante a macroelementelor din compoziție, evitând, în același timp, arsurile foliare cauzate de o preluare excesivă a unor îngrășăminte cu azot. Majoritatea realizează obținerea de îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată (slow-release) prin acoperirea granulelor de fertilizant cu diverse compoziții bazate, în special, pe sulf topit, (**US 5560768**), copolimeri etilenă-vinilacetat sau parafinici (**EP 0276179**). Dezavantajul acestor brevete rezultă din faptul că, odată degradată pelicula de acoperire (mecanic, chimic sau biologic), se revine la situația unui fertilizant clasic. De asemenea, mulți dintre compușii utilizați pentru acoperire (filmare) precum parafinele, copolimerii etilenă-vinilacetat sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili, constituind un factor poluator pentru mediul ambiant.

RO 127014 B1

Sunt cunoscute, de asemenea, multe procedee de microîncapsulare. Aproape toate procedeele cunoscute descriu producerea de microcapsule din materiale conținute într-un alt material insolubil sau imiscibile cu apa, fiind denumite procedee de microîncapsulare "ulei-în-apă". Acestea implică, în general, prepararea unei dispersii de picături de "ulei" sau de substanțe organice imiscibile cu apa (faza discontinuă) într-un mediu apos (faza continuă). Picăturile de ulei conțin unul sau mai mulți monomeri sau prepolimeri, microcapsulele formându-se prin supunerea emulsiei la temperatură și/sau pH și/sau agitare, pentru a cauza polimerizarea monomerilor sau a prepolimerilor prezenți, pentru a se obține microcapsule cu învelișul polimeric care îmbracă picăturile imiscibile cu apa. Astfel de procedee au fost descrise, de exemplu, în brevetele **US 4285720** și **US 4956129**. În aceste brevete, este prezentată producerea de microcapsule dintr-un material poliureic și din polimer eterificat pe bază de uree și formaldehidă.

Pe de altă parte, există puține informații legate de producerea microcapsulelor care conțin materiale apoase prin procedeul de microencapsulare "apă-în-ulei". Un procedeu care se apropie cât de cât de microîncapsularea "apă-în-ulei" este descris în brevetul **US 4157983**. În acest procedeu, se formează un amestec format dintr-un emulsifiant, un lichid miscibil în apă, un prepolimer de uree-formaldehidă, un material care este dispersibil în apă și care trebuie încapsulat, și apă. Amestecul este supus agitării, pentru a se obține emulsia "apa-în-ulei". Amestecul este apoi tratat, pentru a obține microcapsule, prin solidificarea rășinii prepolimerice pe bază de uree și formaldehidă, pentru obținerea unei matrice care încapsulează picăturile, permițând separarea capsulelor polimerice solide cu conținut de material dispersibil în apă. Procedeul acoperă doar o serie de produse care sunt dispersabile în faza apoasă precum coloranții și nu descrie încapsularea de îngrășăminte. Și în documentul **US 3705794**, se dezvăluie un procedeu de obținere a unui fertilizant ureo-formaldehidic, care constă din următoarele faze: prepararea soluției de bază ureo-formaldehidică într-un raport uree:formaldehidă de 1,3:1...2,4:1; ajustarea pH-ului soluției; inițializarea reacției de condensare dintre uree și formaldehidă, prin adăugarea unui material acid, în timp de soluția este menținută la o temperatură de 135°F; încălzirea materialului astfel obținut pentru definitivarea reacției de condensare și reducerea umidității materialului; definitivarea materialului la forma finală de particule.

Similar, brevetul **US 6113935** descrie microîncapsularea unor pesticide precum paraquat, prin polimerizarea interfacială a unui prepolimer ureo-formaldehidic sau melamino-formaldehidic, în prezența unui catalizator de transfer de protoni, prezent în emulsia de tip "apă-în-ulei", ce conține prepolimerul. Nici acest brevet nu descrie și nu revendică microîncapsularea de compoziții de îngrășăminte.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor de pH și temperatură, pentru obținerea scopului propus.

Procedeul de obținere a unui îngrășămintă chimic, microîncapsulat, cu eliberare controlată, conform invenției, constă din prepolimerizarea unei soluții apoase 37% de formaldehidă și granule de uree tehnică, la un raport molar formaldehidă : uree de 1 : 1, sub agitare și încălzire continuă, timp de 2 h, la o temperatură de 65...95°C, menținând pH-ul masei de reacție în intervalul 8,5...9, prin dozarea periodică de soluție KOH 40%, după care masa de reacție se răcește la temperatura ambiantă și, sub agitare energetică, se adaugă la o soluție organică, formată din solvent organic, surfactant neionic și 0,1...2,5% față de soluția apoasă, un catalizator acid de policondensare, într-un raport soluție apoasă : soluție organică de 2:1...1:5, din care se obține o microemulsie apă în ulei, care se aduce la pH 4...5, când se adaugă din nou uree, pentru atingerea unui raport final uree : formaldehidă de 2...2,4:1, și

RO 127014 B1

1 se începe încălzirea controlată, pentru policondensarea masei de reacție, la o temperatură
de 50...100°C, timp de 2 h, cu corectarea pH-ului la 3,0...4,5, după care apa se îndepărtează
3 azeotropic, iar precipitatul fertilizant rezultat se filtrează la temperatura ambiantă și se usucă
la temperatura de 70...95°C, la etuvă, până la masă constantă.

5 În procedeul conform invenției, solventul organic compatibil cu îngrășămintul este
ales dintre ciclohexan, ulei de parafină, xilen sau percloretilenă; surfactantul neionic este
7 ales dintre sorbitan monooleat, polioxietilen(2)-izooctilfenil eter, bloccopolimer PEG-PPG-
PEG având masa moleculară 2000...4500, polioxietilen(2)-oleil eter, sorbitan monostearat
9 și catalizatorul acid de policondensare este ales dintre acid anchilbensulfonic, decilsulf-
onic, dodecilsulfonic, toluensulfonic, sulfuric, fosforic, citric, acetic, propionic.

11 Avantajele procedurii conform invenției sunt următoarele:

13 - permite obținerea unor îngrășăminte simple sau complexe cu levigabilitate redusă,
având un indice de activitate IA de peste 55...60;

15 - permite obținerea unor îngrășăminte simple sau complexe cu conținut ridicat în
componentele active;

17 - microcapsula în care este închis fertilizantul este total biodegradabilă, având ea
însăși proprietăți de îngrășământ;

19 - se obține printr-un procedeu relativ simplu, din materii prime accesibile și cu costuri
reduse;

21 - nu folosește substanțe cu impact ecotoxicologic ridicat, care ar pune în pericol
sănătatea personalului de utilizare sau exploatare;

23 - nu necesită instalații complexe, producerea acestora putând fi implementată în
foarte multe instalații existente pe platformele chimice din țara noastră.

25 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea
că realizează obținerea de compoziții fertilizante cu eliberare controlată (redușă), prin
27 microîncapsularea acestora în structuri ureo-aldehidice, microîncapsularea realizându-se
prin policondensare interfacială, controlată, a unei microemulsii de tip "apă în ulei", urmată
de separarea prin filtrare și uscare a microcapsulelor conținând compoziția fertilizantă, faza
29 apoasă a microemulsiei conținând atât compoziția de îngrășământ, cât și un prepolimer ureo-
aldehydic, iar faza organică conține un solvent organic compatibil cu îngrășămintul, ales
31 dintre ciclohexan, ulei de parafină, xilen sau percloretilenă, un tensid având HLB mic (1-8),
ales dintre sorbitan monooleat (SPAN 80), polioxietilen(2)-izooctilfenil eter (Igepal CA-210),
33 bloccopolimer PEG-PPG-PEG având MN 2000-4500, polioxietilen(2)-oleil eter (Brij 92),
sorbitan monostearat (SPAN 60), și un catalizator acid al procesului de policondensare-
35 microîncapsulare, fazele apoasă și organică aflându-se la un raport masic de 2:1...1:5, iar
catalizatorul acid de policondensare, constând în unul dintre următorii acizi: acid alchilben-
37 zensulfonic (ABS-H), decilsulfonic, dodecilsulfonic (DDS-H), toluensulfonic, sulfuric, fosforic,
citric, acetic, propionic, aflându-se într-un procent masic față de faza apoasă de 0,1...2,5%,
39 temperatura procesului de policondensare situându-se în intervalul 50...100°C, iar durata
acestui fiind de 1...3 h.

41 Se dau, în continuare, 5 exemple de realizare a invenției.

43 **Exemplul 1.** Într-un balon de sinteză, cu o capacitate de 500 ml, se introduc 100 g
soluție apoasă de formaldehidă 37% (1,2 moli formaldehidă). Se adaugă circa 0,5 ml soluție
45 40% KOH, pentru atingerea unui pH de 8,5...9. Se pornește agitarea și încălzirea electrică
a masei de reacție. Când temperatura în masa de reacție a ajuns la circa 40°C, se adaugă
36 g uree tehnică granule (0,6 moli uree).

47 Cantitatea totală de uree, ce a fost introdusă, a fost calculată astfel încât, în etapa
de prepolimerizare, să se asigure un raport molar uree/formaldehidă de 1/1.

RO 127014 B1

Se ridică treptat temperatura la 65...70°C, menținând pH-ul masei de reacție în intervalul 8,5...9, prin dozarea periodică de soluție KOH 40%. După o perioadă de 30 min, se introduce, în vasul de reacție, o nouă cantitate de 36 g uree, și se continuă agitarea masei de reacție încă 90 min, la temperatura de 85...90°C, ajustând, de asemenea, pH-ul masei de reacție, prin dozarea periodică de soluție KOH 40%. După 2 h de desfășurare a procesului, se consideră reacția terminată, se răcește masa de reacție la temperatura sub 20°C și se trece la etapa următoare, de policondensare ureo-formaldehidică și microîncapsulare.	1 3 5 7
Separat, se prepară o soluție organică (faza continuă), constând în 300 ml ciclohexan + 5 g surfactant neionic SPAN 80 (sorbitan monooleat, având o balanță hidrofilă-liofilă medie, HLB, de circa 4...4,5), (soluția 2), care să realizeze o emulsie de tipul "apă-în-ulei" a fazei apoase, conținând macronutrienții și 5 g acid liniaralchil benzensulfonic (ABS-H), acesta constituind catalizatorul de microîncapsulare prin policondensare interfacială.	9 11
La temperatura ambiantă, sub agitare continuă și foarte energică, se adaugă soluția 1, apoasă, conținând prepolimerul ureo-aldehidic și celelalte săruri necesare preparării formulării fertilizante peste soluția 2. Se realizează astfel o dispersie foarte fină, de tip "apă-în-ulei", în care picăturile mici de faza apoasă (conținând și particule fine de săruri solide nesolubilizate) sunt înconjurate de o masă organică de solvent conținând și catalizatorul de policondensare. Este necesară atingerea unui pH de 3,5...4,5, în masa de reacție.	13 15 17
La atingerea unui pH, în masa de reacție, de 4...5, se adaugă restul de uree (84 g), pentru atingerea raportului U/F, prestabilit, de 2...2,4/1, precum și celelalte materii prime, adică 135 g monoamoniu fosfat și 125 g clorură de potasiu, rezultând o suspensie apoasă, fină, de îngrășământ.	19 21
Se începe apoi încălzirea controlată a masei de reacție, până la atingerea temperaturii de 60...75°C, când este inițiat procesul de policondensare ureo-formaldehidică. Se menține masa de reacție în acest interval de temperatură, timp de 2 h, corectând, ocazional, pH-ul masei de reacție, care trebuie menținut în domeniul 3,0...4,5.	23 25
În continuare, se îndepărtează apa prin distilare în amestec azeotrop cu solventul, acesta din urma reintroducându-se în sistem.	27
După eliminarea azeotropă a apei, se răcește masa de reacție (suspensia de fertilizant microencapsulat în solventul organic), până la temperatura ambiantă, apoi se filtrează pe o pâlnie filtrantă. Solventul filtrat, reprezentând 60...80% din cantitatea de solvent introdusă inițial în reacție, se reutilizează la o nouă șarjă.	29 31
Precipitatul umed de fertilizant, având o umiditate de 25...35%, este supus unei operații de uscare în etuvă, la 70...90°C, până la atingerea unei mase constante, în vederea îndepărtării urmelor de solvent din produs.	33 35
În continuare, s-a determinat compoziția în macroelementele NPK și Indicele de Activitate (IA) al produsului.	37
Fertilizantul complex de tip NPK 111, obținut astfel, a avut un indice de activitate de 66% și următoarea compoziție în macroelemente:	39
$N_{total} = 18,48\%$	
$P_2O_5 = 17,96\%$	41
$K_2O = 19,09\%$	
Exemplele 2...5. S-au realizat o serie de experimentări în condiții similare, variind cantitatea și raportul masic al nutrienților, precum și solventul de emulsionare și catalizatorul acid. Rezultatele exemplurilor sunt date în tabelul de mai jos.	43 45

RO 127014 B1

Tabel

Ex.	Tipul de fertilizant complex, încapsulat	Solvent organic utilizat	Catalizator acid	Indice de activitate (IA), (%)	Conținut macroelemente (%)		
					N _t	P ₂ O ₅	K ₂ O
2	Uree (100)	Ulei parafină	ABS-H	685	351	0	0
3	Complex NPK 111	Percloretilenă	Acid fosforic	61	162	16,8	17,1
4	Complex NP 110	Xilen	DDS-H	63,5	220	22,8	0
5	Complex NPK 211	Ulei parafină	Acid acetic	68	199	8,6	92

Datorită microîncapsulării, compușii elementelor nutritive înglobate în aceste îngrășăminte suferă o levigare a azotului, respectiv, o retrogradare a fosforului, prin reacțiile chimice ce au loc în sol, într-o măsură semnificativ mai redusă, decât cele din îngrășămintele minerale necapsulate. Astfel, în testările efectuate pe sol nisipos, față de levigarea azotului în proporție de 42,4...44,6% din uree și azotat de amoniu necapsulate, în cele capsulate, levigarea elementelor respective a fost numai în proporție de 26,6...34,3%.

Sporurile de producție asigurate de îngrășămintele microîncapsulate la porumb și floarea soarelui, cultivate pe cernoziomuri cu mare răspândire în România, sunt mai mari cu 19,2...22,8% decât cele obținute cu aceleași tipuri de îngrășămintele necapsulate.

1. Procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic, microîncapsulat, cu eliberare controlată, **caracterizat prin aceea că** acesta constă din prepolimerizarea unei soluții apoase 37% de formaldehidă și granule de uree tehnică, la un raport molar formaldehidă : uree 1 : 1, sub agitare și încălzire continuă, timp de 2 h, la o temperatură de 65...95°C, menținând pH-ul masei de reacție în intervalul 8,5...9, prin dozarea periodică de soluție KOH 40%, după care masa de reacție se răcește la temperatura ambiantă și, sub agitare energetică, se adaugă, la o soluție organică formată din solvent organic, surfactant neionic și 0,1...2,5% față de soluția apoasă un catalizator acid de policondensare, într-un raport soluție apoasă : soluție organică de 2 : 1...1 : 5, din care se obține o microemulsie apă în ulei, care se aduce la pH 4...5, când se adaugă din nou uree, pentru atingerea unui raport final uree : formaldehidă de 2...2,4 : 1, și se începe încălzirea controlată, pentru policondensarea masei de reacție, la o temperatură de 50...100°C, timp de 2 h, cu corectarea pH-ului la 3,0...4,5, după care apa se îndepărtează azeotropic, iar precipitatul fertilizant rezultat se filtrează la temperatura ambiantă și se usucă la temperatura de 70...95°C, la etuvă, până la masă constantă. 17

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul organic compatibil cu îngrășământul este ales dintre ciclohexan, ulei de parafină, xilen sau percloretilenă; surfactantul neionic este ales dintre sorbitan monooleat, polioxietilen(2)-izooctilfenil eter, bloccopolimer PEG-PPG-PEG având masa moleculară 2000...4500, polioxietilen(2)-oleil eter, sorbitan monostearat, și catalizatorul acid de policondensare este ales dintre acid anchilbensulfonic, decilsulfonic, dodecilsulfonic, toluensulfonic, sulfuric, fosforic, citric, acetic, propionic. 23

