



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01034

(22) Data de depozit: 18.10.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, 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;
• POPESCU MARIANA, STR. VALEA ROȘIE
NR. 6, BL. 62, SC. C, ET.1, AP. 35,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE DE FERTILIZANT
MICROENCAPSULAT CU ELIBERARE REDUSĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui fertilizant cu eliberare controlată. Procedeu conform invenției constă din prepolimerizarea unei soluții apoase 37%, de formaldehidă, cu uree tehnică sub formă de granule, la un raport molar formaldehidă/uree de 1-1,5:1, sub agitare și încălzire continuă, timp de 2 h, la 65...70°C, menținând pH-ul la 8,5...9, cu soluție 40% de KOH, după care masa de reacție se răcește la temperatura ambiantă și, sub agitare energetică, se adaugă la o microemulsie tip apă-în ulei, constând din solvent organic hidrocarbonat, conținând un surfactant neionic, un catalizator acid de microîncapsulare și o

soluție de micronutrienți, împreună cu un agent de reticulare, rezultând o dispersie fină, care se aduce la pH de 3...4,5, când se adaugă din nou uree până la atingerea unui raport final uree/formaldehidă de 1,6...2, 4/1, și cu încălzire la 60...75°C, timp de 2 h, cu corectarea pH-ului la 3...4,4, când are loc policondensarea, după care apa se îndepărtează azeotropic, și precipitatul de fertilizant se filtrează și se usucă la 70...80°C, la etuvă, până la masă constantă.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descrierea inventiei

Conform unei definitii general acceptate pe plan international, fertilizantii cu eliberare lenta si fertilizantii cu eliberare controlata sunt fertilizanti continand minim un nutrient mineral intr-o forma de aplicare care: a) ori intarzie disponibilitatea sa in procesul de preluare si utilizare de catre plante dupa aplicare, fie b) este disponibil pentru planta o perioada de timp semnificativ mai lunga decat un etalon considerat „fertilizant cu nutrienti rapid disponibili”.

Un fertilizant poate fi descris ca fiind cu eliberare lenta (controlata), daca nutrientul (nutrientii) pe care ii contine indeplinesc, in conditii clar definite, incluzand si aceea a unei temperaturi de 25° C, fiecare din cele trei criterii:

- O eliberare nu mai mare de 15% in decurs de 24 ore;
- O eliberare nu mai mare de 75% in decurs de 28 zile;
- O eliberare de minimum 75% pe intreaga perioada de utilizare stabilita.

Produsii ureo-formaldehidici au cea mai mare raspandire pe piata fertilizantilor cu eliberare lenta si controlata (40% din consumul mondial); produsii de policondensare ureo-formaldehidici sunt un amestec de oligomeri metilen – ureici cu diferite mase moleculare si lungimi ale catenei polimerice si de aceea prezinta diverse solubilitati in apa, ca metilen-diuree (MDU) si dimetilen-triuree (DMTU). Pot contine, de asemenea, o anumita cantitate de uree nemodificata .

Indicele de activitate (IA), principalul indicator ce caracterizeaza produsele ureo-formeldehydice referitor la utilizarea lor in domeniul fertilizantilor, se determina din raportul masic al urmatoarelor fractii de produs, analizat in raport cu solubilitatea sa in apa calda si apa rece [1]:

$$IA = \frac{IAR - IAC}{IAR} \times 100$$

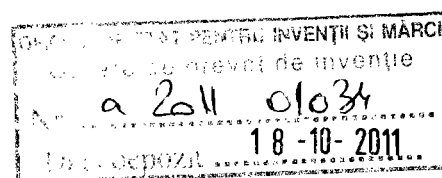
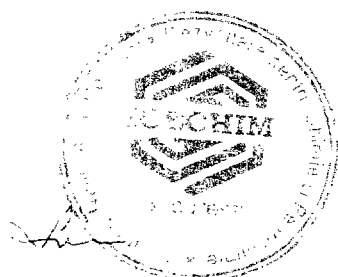
Unde:

IAR = cantitatea de proba (%) insolubila in apa rece- 25° C.

IAC = cantitatea de proba (%) insolubila in apa calda- 100° C.

Initial, produsele UF realizate la nivel mondial aveau un IA de 40-45. In urma studiilor si cercetarilor intreprinse pe plan international, s-a reusit atingerea unui IA de cca. 55-60.

Sunt cunoscute o serie de brevete care descriu obtinerea de ingrasaminte cu eliberare redusa/controlata (slow-release), in vederea unei utilizari cat mai complete de catre plante a



macroelementelor din compozitie, evitand in acelasi timp arsurile foliare cauzate de o preluare excesiva a unor ingrasaminte cu azot. Majoritatea realizeaza obtinerea de ingrasaminte cu eliberare redusa/controlata (slow-release) prin acoperirea granulelor de fertilizant cu diverse compozitii bazate in special pe sulf topit, (US 5560768), copolimeri etilena-vinilacetat sau parafinici (EP0276179). Dezavantajul acestor brevete rezida din faptul ca odata degradata pelicula de acoperire (mecanic, chimic sau biologic), se revine la situatia unui fertilizant clasic. De asemenea, multi din compusii utilizati pentru acoperire (filmare) precum parafinele, copolimerii etilena-vinilacetat sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili, constituind un factor poluator pentru mediul ambiant.

Sunt cunoscute de asemenea multe procedee de microencapsulare. Aproape toate procedeele cunoscute descriu producerea de microcapsule din materiale continute intr-un alt material insolubil sau imiscibile cu apa, fiind denumite procedee de microencapsulare ulei-in-apa. Aceste implica, in general, prepararea unui unei dispersii de picaturi de "ulei" sau de substante organice imiscibile cu apa (faza discontinua) intr-un mediu apos (faza continua). Picaturile de ulei contin unul sau mai multi monomeri sau prepolimeri, microcapsulele formandu-se prin supunerea emulsiei la temperatura si/sau pH si/sau agitare pentru a cauza polimerizarea monomerilor sau a prepolimerilor prezenti pentru a se obtine microcapsule cu invelisul polimeric care imbraca picaturile imiscibile cu apa. Astfel de procedee au fost descrise, de exemplu, in brevetele US 4,285,720 si US 4,956,129. In aceste brevete este prezentata producerea de microcapsule dintr-un material poliureic si din polimer eterificat pe baza de uree si formaldehida.

Pe de alta parte, exista putine informatii legate de producerea microcapsulelor care contin materiale apoase prin procedeul de microencapsulare apa-in-ulei. Un procedeu care se apropie cat de cat de microencapsularea apa-in-ulei este descris in brevetul US 4,157,983. In acest procedeu, se formeaza un amestec format dintr-un emulsifiant, un lichid imiscibil in apa, un prepolimer de uree-formaldehida, un material care este dispersibil in apa si care trebuie incapsulat, si apa. Amestecul este supus agitarii pentru a se obtine emulsia apa-in-ulei. Amestecul este apoi tratat pentru a obtine microcapsule prin solidificarea rasinii prepolimerice pe baza de uree si formaldehida pentru obtinerea unei matrici care incapsuleaza picaturile, permitand separarea capsulelor polimerice solide cu continut de material dispersibil in apa. Procedeul acopera doar o serie de produse care sunt dispersabile in faza apoasa, precum coloranti, si nu descrie encapsularea de ingrasaminte.



2

Similar, brevetul US 6,113,935 descrie microencapsularea unor pesticide precum paraquat prin polimerizarea interfaciala a unui prepolimer ureo-formaldehidic sau melamino-formaldehidic in prezenta unui catalizator de transfer de protoni prezent in emulsia de tip apa-in-ulei ce contine prepolimerul. Nici acest brevet nu descrie si nu revendica microencapsularea de compozitii de ingrasaminte.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca realizeaza obtinerea de compozitii fertilizante cu eliberare controlata (reduca) prin microencapsularea lor in structuri ureo-aldehidice, microencapsularea realizandu-se prin policondensare interfaciala controlata a unei microemulsii de tip 'apa in ulei', urmata de separarea prin filtrare si uscare a microcapsulelor continand compozitia fertilizanta, faza apoasa a microemulsiei continand atat compozitia de ingrasamant cat si un prepolimer ureo-aldehidic, impreuna cu un agent de reticulare ales dintre alcool polivinilic (grad de hidroliza minim 85%), amidon hidrosolubil sau poliacrilamida, iar faza organica contine un solvent organic compatibil cu ingrasamantul, ales dintre ciclohexan, ulei de parafina, toluen, xilen sau percloretilena, un tensid avand HLB mic (1-8) ales dintre sorbitan monooleat (SPAN 80), polioxietilen(2)-izooctilfenil eter (Igepal CA-210), bloccopolimer PEG-PPG-PEG avand MN 2000-4500, polioxietilen(2)-oleil eter (Brij 92), sorbitan monostearat (SPAN 60), si un catalizator acid al procesului de policondensare-microencapsulare, fazele apoasa si organica aflandu-se la un raport masic de 2:1.....1:5, iar catalizatorul acid de policondensare, constand in unul din urmatoorii acizi: acid alchilbenzensulfonic (ABS-H), decilsulfonic, dodecilsulfonic (DDS-H), toluensulfonic, sulfuric, fosforic, citric, acetic, propionic, aflandu-se intr-un procent masic fata de faza apoasa de 0,1-2,5%, temperatura procesului de policondensare situandu-se in intervalul 50-100°C iar durata lui fiind de 1-3 ore.

Avantajele procedeului conform inventiei sunt urmatoarele:

- Permite obtinerea unor ingrasaminte simple sau complexe cu levigabilitate reduca, avand un indice de activitate IA de peste 55-65;
- Permite obtinerea unor ingrasaminte simple sau complexe cu continut ridicat in componentele active;
- Microcapsulele in care este inchis fertilizantul sunt total biodegradabile, avand ele insesi proprietati de ingrasamant;



- Se obtine printr-un procedeu relativ simplu, din materii prime accesibile si cu costuri reduse;
- Nu foloseste substante cu impact eco-toxicologic ridicat, care ar pune in pericol sanatatea personalului de utilizare sau exploatare;
- Nu necesita instalatii complexe, producerea acesteia putand fi implementata în foarte multe instalatii existente pe platformele chimice din tara noastra.

Se dau in continuare cateva exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1.

Intr-un balon de sinteza, cu o capacitate de 500 ml, se introduc 100 g solutie apoasa de formaldehida 37% (1,2 moli formaldehida). Se adauga cca. 0,5 ml solutie 40% KOH, pentru atingerea unui pH de 8,5-9. Se porneste agitarea si incalzirea electrica a masei de reactie. Cand temperatura in masa de reactie a ajuns la cca. 40° C, se adauga 36 g uree tehnica granule (0.6 moli uree).

Cantitatea totala de uree ce a fost introdusa a fost calculata astfel incat in etapa de prepolimerizare sa se asigure un raport molar uree/formaldehida de 1/1.

Se ridica treptat temperatura la 65-70° C, mentinand pH-ul masei de reactie in intervalul 8,5-9 prin dozarea periodica de solutie KOH 40%. Dupa o perioada de 30 minute, se introduce in vasul de reactie o noua cantitate de 36 grame uree, si se continua agitarea masei de reactie inca 90 minute, la temperatura de 85-90° C, ajustand de asemenea pH-ul masei de reactie prin dozarea periodica de solutie KOH 40%. Dupa 2 ore de desfasurare a procesului, se considera reactia terminata, se raceste masa de reactie la temperatura sub 20° C si se adauga agentul de reticulare alcool polivinilic solutie apoasa 5%, sub agitare energica. Solutia apoasa 1 astfel preparata se trece la etapa urmatoare, de policondensare ureo-formaldehyidica si microencapsulare.

Separat, se prepara o solutie organica (faza continua), constand in 300 ml ciclohexan + 5 g surfactant neionic SPAN 80 (sorbitan monooleat, avand o balanta hidrofila-lifofila medie, HLB, de cca 4-4,5), (solutia 2), care sa realizeze o emulsie de tipul "apa-in-ulei" a fazei apoase continand macronutrientii si 5 g acid liniaralchil benzensulfonic (ABS-H), acesta constituind catalizatorul de microencapsulare prin policondensare interfaciala.

La temperatura ambianta, sub agitarea continua si foarte energica, se adauga solutia 1 apoasa continand prepolimerul ureo-aldehyidic, agentul de reticulare si celelalte saruri necesare prepararii



formularii fertilizante peste solutia 2. Se realizeaza astfel o dispersie foarte fina de tip "apa-in-ulei" in care picaturile mici de faza apoasa (continand si particule fine de saruri solide nesolubilizate) sunt inconjurate de o masa organica de solvent continand si catalizatorul de policondensare. Este necesara atingerea unui pH de 3,5-4,5 in masa de reactie.

La atingerea unui pH in masa de reactie de 4-5, se adauga restul de uree (84 g) pentru atingerea raportului U/F prestabilit, de 2-2,4/1, precum si celelalte materii prime, adica 135 g monoamoniu fosfat si 125 g clorura de potasiu, rezultand o suspensie apoasa fina de ingrasamant.

Se incepe apoi incalzirea controlata a masei de reactie, pana la atingerea temperaturii de 60-75°C. cand este initiat procesul de policondensare ureo-formaldehidica. Se mentine masa de reactie in acest interval de temperatura timp de 2 ore, corectand ocazional pH-ul masei de reactie care trebuie mentinut in domeniul 3,0-4,5.

In continuare, se indeparteaza apa prin distilare in amestec azeotrop cu solventul, acesta din urma reintroducandu-se in sistem.

Dupa eliminarea azeotropa a apei, se raceste masa de reactie (suspensia de fertilizant microencapsulat in solventul organic), pana la temperatura ambianta, apoi se filtreaza pe o palnie filtranta. Solventul filtrat, reprezentand 60-80% din cantitatea de solvent introdusa initial in reactie, se reutilizeaza la o noua sarja.

Precipitatul umed de fertilizant, avand o umiditate de 25-35%, este supus unei operatii de uscare in etuva, la 70-80⁰ C, pana la atingerea unei mase constante, in vederea indepartarii urmelor de solvent din produs.

In continuare, s-a determinat compozitia in macroelementele NPK si Indicele de Activitate (*IA*) al produsului.

Fertilizantul complex de tip NPK 111 obtinut astfel a avut un indice de activitate de 68,3% si urmatoarea compozitie in macroelemente:

$$N_{total} = 17,3\%$$

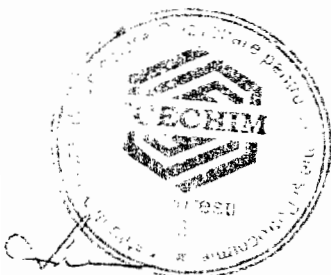
$$P_2O_5 = 17,1\%$$

$$K_2O = 18,22\%$$

Exemplele 2-5

S-au realizat o serie de experimentari in conditii similare, variind cantitatea si raportul masic al nutrientilor precum si solventul de emulsionare si catalizatorul acid.

Rezultatele exemplilor sunt date in Tabelul 1.



Tabelul 1

Ex	Tipul de fertilizant complex encapsulat	Solvent organic utilizat	Catalizator acid	Agent reticulare		Indice de activitate (IA), (%)	Continut macroelemente (%)		
				Tipul	Cantitatea (g, 100%)		N _t	P ₂ O ₅	K ₂ O
2	Uree (100)	ulei parafina	ABS-H	PVA	3	69,4	0	0	
3	Complex NPK 111	percloretile na	Acid fosforic	Amidon hidrolizat	3	61,9	16,5	16,1	
4	Complex NP 110	xilen	DDS-H	Poliacrilami da	3	65,5	21,0	0	
5	Complex NPK 211	ulei parafina	Acid acetic	PVA	5	70,33	19,0	8,7	

Datorita microencapsularii, compusii elementelor nutritive inglobate in aceste ingrasaminte suferă o levigare a azotului, respectiv o retrogradare a fosforului prin reactiile chimice ce au loc in sol intr-o masura semnificativ mai redusa decat cele din ingrasamintele minerale neencapsulate. Astfel, in testarile efectuate pe sol nisipos, fata de levigarea azotului in proportie de 42,4 – 44,6% din uree N100 si complex NP 110 neencapsulate, in cele encapsulate levigarea elementelor respective a fost numai in proportie de 26,6 – 34,3%.

Sporurile de productie asigurate de ingrasamintele microencapsulate la porumb si floarea soarelui cultivate pe cernoziomuri cu mare raspandire in Romania, au fost mai mari cu 38 - 96% decat cele obtinute cu marorul netratat, dupa cum rezulta si din tabelele 2 si 3.

Tabelul 2. Sporurile de productie obtinute in casa de vegetatie cu ingrasamintele minerale microencapsulate aplicate la porumb, HS Talman, cultivat in vase de vegetatie tip Mitscherlich cu 20 kg sol – cernoziom vermic

Nr. var.	Tipul de ingrasamant aplicat	Cantitatea de s.a. aplicata g/vas	Productia de boabe g/vas	Sporul de productie	
				g/vas	%
1	Nefertilizat	-	54	0	0
2	Cf. Ex. 2	6,76	74,6	20,6	38,1
3	Cf. Ex. 3	7,92	82,2	28,2	52,2
4	Cf. Ex. 4	8,56	87,2	33,2	61,5
5	Cf. Ex. 5	9,92	92	38	70,4

Tabelul 3. Sporurile de productie obtinute in casa de vegetatie cu ingrasamintele minerale microencapsulate aplicate la floarea Soarelui, soiul Favorit, cultivata in vase de vegetatie tip Mitscherlich cu 20 kg sol – cernoziom vermic:

Nr. var.	Tipul de ingrasamant aplicat	Cantitatea de s.a. aplicata g/vas	Productia de seminte g/vas	Sporul de productie	
				g/vas	%
1	Nefertilizat	-	26	0	0
2	Cf. Ex. 2	6,9	37	11	42,3
3	Cf. Ex. 3	8,1	44	18	69,2
4	Cf. Ex. 4	8,6	49	23	88,5
5	Cf. Ex. 5	9,6	51	25	96,2



Revendicare

Procedeu de obtinere de fertilizant cu eliberare redusa **caracterizat prin aceea ca** realizeaza obtinerea de compozitii fertilizante cu eliberare controlata (reduca) prin microencapsularea lor in structuri ureo-aldehidice, microencapsularea realizandu-se prin policondensare interfaciala controlata a unei microemulsii de tip 'apa in ulei', urmata de separarea prin filtrare si uscare a microcapsulelor continand compozitia ingrasamanta, faza apoasa a microemulsiei continand atat compozitia de ingrasamant cat si un prepolimer ureo-aldehidic impreuna cu un agent de reticulare ales dintre alcool polivinilic (PVA), amidon hidrosolubil sau poliacrilamida, agentul de reticulare aflandu-se intr-un procent masic fata de faza apoasa de 0,3-1,5%, iar faza organica contine un solvent organic compatibil cu ingrasamantul, ales dintre ciclohexan, ulei de parafina, xilen sau percloretilena, un tensid avand HLB mic (1-8) ales dintre sorbitan monooleat (SPAN 80), polioxietilen(2)-izoctilfenil eter (Igepal CA-210), bloccopolimer PEG-PPG-PEG avand MN 2000-4500, polioxietilen(2)-oleil eter (Brij 92), sorbitan monostearat (SPAN 60), si un catalizator acid al procesului de policondensare-microencapsulare, fazele apoasa si organica aflandu-se la un raport masic de 2:1.....1:5, iar catalizatorul acid de policondensare, constand in unul din urmatoorii acizi: acid anchilbensulfonic (ABS-H), decilsulfonic, dodecilsulfonic (DDS-H), toluensulfonic, sulfuric, fosforic, citric, acetic, propionic. aflandu-se intr-un procent masic fata de faza apoasa de 0,1-2,5%, temperatura procesului de policondensare situandu-se in intervalul 50-100°C. iar durata lui fiind de 1-3 ore.

1. M. E. Trenkel: *Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture*, (FAO) IFA, Paris 1997.

