

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case 7368

171053

171053



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricacion de abonos de accion
"lenta a base de fosfato calceico".

Solicitantes: Imperial Chemical Industries Limited,
domiciliados en Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a los abonos de fosfato calceico y a los metodos para producirlos.

Hay cierta cantidad de abonos que se basan en diversas formas de fosfato calceico. De estos, el más conocido es el superfosfato. Este ha resultado satisfactorio en su empleo durante un largo periodo de tiempo, pero con las exigencias modernas se necesita un abono fosfatado en el cual el P_2O_5 resulta mas lento y accesible de un modo más completo estando presente en mayor concentración.

10. De acuerdo con el presente invento se prepara un abono fosfatado que se basa en fosfatos de calcio, en el cual el P_2O_5 se produce lentamente y que, cuando se acaba de



- aplicar al terreno, tiene una solubilidad en ácido cítrico y agua, relativamente baja, obteniéndose por medio de calentamiento a temperaturas superiores a 250° C. y con preferencia entre los límites de 300- 600° C., obteniéndose una mezcla de una materia fosfatada y empleando una proporción de ácido sulfúrico desde 0.6 hasta 1.8 moléculas por cada molécula de P_2O_5 junto con una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas presentes, suponiendo para los cálculos que el P_2O_5 está presente como $Ca_3(PO_4)_2$.
15. Se ha de entender que todos los compuestos de calcio presentes que no sean fosfato, se han de incluir en la expresión "impurezas" aquí empleada. La proporción de ácido será preferentemente, por lo menos en teoría, suficiente para convertir todo el fosfato cálcico en $CaHPO_4$ y para reaccionar con las impurezas presentes o bien descomponer las mismas. Ejemplos de materias fosfáticas adecuadas son piedra de fosfato y huesos. Cuando la materia fosfática en bruto contiene fluor, el procedimiento del presente invento, presenta además la ventaja de que se reduce el contenido de fluor.
20. Es ventajoso emplear el ácido sulfúrico en una proporción que corresponda desde al menos 0.8 moléculas de ácido por cada molécula de P_2O_5 , más una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas, hasta no más de 1.8 moléculas por molécula, más una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas. Se emplea con preferencia desde 1 hasta 1.3 moléculas y especialmente
25. unas 1.16 moléculas de ácido por cada molécula de P_2O_5 , más una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas.
30. Se emplea con preferencia desde 1 hasta 1.3 moléculas y especialmente
35. unas 1.16 moléculas de ácido por cada molécula de P_2O_5 , más una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas.
40. Se emplea con preferencia desde 1 hasta 1.3 moléculas y especialmente

- 3 - 171053



45. Generalmente la materia prima será piedra de fosfato triturada. Un tamaño adecuado de las partículas es, por ejemplo, un 90% en peso, pasando dicho material por el cedazo de malla nº 100 según el Standard Británico.

50. Se pueden emplear unos límites bastante amplios en las condiciones de calentamiento. Un tratamiento muy adecuado es el calentar a 400° C. durante una hora. Resulta evidente que por medio del calentamiento a otras temperaturas adecuadas, durante más o menos tiempo, se pueden producir materiales que tengan propiedades similares.

55. El tratamiento puede llevarse a cabo de varios modos, incluyendo los métodos y aparatos empleados en la fabricación del superfosfato.

60. De acuerdo con un método, la piedra de fosfato finamente triturada de otro material adecuado, se puede mezclar bien con aproximadamente 50% de su peso de ácido concentrado en un mezclador cualquiera apropiado, como por ejemplo un mezclador de paletas, se agita la mezcla durante 10 minutos, por lo menos, y después se introduce dentro de un calcinador, por ejemplo, rotativo, manteniéndose a un promedio de temperatura de unos 400° C., cuidando de que el término medio del tiempo de paso a través de la zona calentada sea de 1 hora.

65. El calentamiento se lleva a cabo con preferencia en una ligera corriente de aire o de gases de escape, pero también se puede usar una corriente de vapor. En general será mucho mejor emplear ácido fuerte que contenga algo de agua ya que se consigue, al usarlo, una mezcla mejor y más rápida.

70. Es de importancia que la materia prima, o sea la piedra de fosfato triturada, se mezcle bien con el ácido para distribuir

171053



- 4 -

este último lo más igualmente posible por toda la masa, utilizando una relación de F/P_2O_5 de 0.03 o menos.

75. El procedimiento podrá variarse de varias maneras. Así, el tratamiento con el ácido puede ser de mayor o menor duración que el arriba mencionado, o puede ayudarse con la aplicación del calor. Además, se puede emplear menos tiempo en el tratamiento y la materia tratada puede calentarse con moderadas temperaturas antes de hacerla subir finalmente a la temperatura de 250° o más. Cuando se usa una proporción de ácido que se aproxima a las 1.8 moléculas la mezcla puede resultar demasiado líquida y será conveniente dejarla decantar antes de calcinarla.

85. Podrá fabricarse el producto en forma de polvo o granulado después de calcinarlo por medio de mezcla por ejemplo con nitrato sódico o amónico y una cantidad adecuada de agua, y puede utilizarse, bien sea como abono simple o como componente de abonos mezclados.

90. Dos de las propiedades más importantes del producto son: la baja solubilidad inicial de un P_2O_5 y el aumento en la solubilidad de éste con el tiempo.

Se determinan estas propiedades por medio de las pruebas mencionadas más adelante y se las controla variando convenientemente la temperatura y el tiempo del tratamiento por calor.

95. Mientras estos nuevos abonos se caracterizan, contrastando con el superfosfato, por la lenta proporción de actividad de su P_2O_5 , sin embargo esta proporción de actividad puede variar dentro de amplios límites sin salirse del área del invento.

100. En relación con el presente invento, se calculó

17053



105. la proporción relativa de actividad del P_2O_5 en una muestra dada, de abono fosfático, determinando su solubilidad en 2% de ácido cítrico de acuerdo con el procedimiento citado en las prescripciones señaladas en "Fertilizer y Feeding Stuffs Regulations S.R.O. 658/1932" y también su solubilidad en la misma concentración de ácido, cuando se aumentó el tiempo de exposición, por ejemplo, hasta dos meses.

110. En estas pruebas más largas, cuando la duración fué menor de 24 horas, la muestra se agitó continuamente con el ácido durante todo el tiempo; pero cuando la duración fué mayor de 24 horas, la muestra en cada caso se agitó primero mecánicamente con el ácido durante media hora y

115. luego en días subsiguientes se agitó vigorosamente una vez por día durante medio minuto hasta el final de la prueba.

Los datos y resultados obtenidos de este modo sobre muestras A y B del nuevo abono, representativos de los preferentes límites superior e inferior de la proporción de

120. actividad, se dan en la tabla 1 y se incluyen para comparar los resultados de la prueba "standard" con un superfosfato típico.

TABLA 1.

125.	Material	Análisis					Método de preparación	
		Muestra en bruto			Abono			
		P_2O_5 %	F %	Relación F/ P_2O_5	P_2O_5	F %		Relación F/ P_2O_5
	Muestra A	33.5	4.0	0.119	25.1	0.6	0.02	calentado a 300° C. durante 30 minutos.
130.	Muestra B	33.5	4.0	0.119	25.8	0.5	0.019	calentado a 600° C. durante 30 minutos.
135.	Superfosfato normal	-	-	-	19.0	1.46	0.08	-

171053



TABLA 1 (Continuación)

		Solubilidad de P_2O_5 en 2% de ácido nítrico después de exposición P_2O_5 durante los intervalos siguientes (días si no se menciona otra cosa)								
140. Muestra.	1/2 hora prueba standard	6h.	10h.	4	7	10	14	30	60	
A.	11.7	14.4	16.0	16.6	17.9	18.3	18.8	19.6	20.9	
B.	2.3	2.5	3.3	5.1	5.2	6.0	6.9	7.7	8.9	
145. Super-fosfato	15.7	-	-	-	-	-	-	-	-	

Comparando las proporciones de actividad del P_2O_5 de dos abonos, resulta conveniente emplear la relación P_2O_5 soluble : total de P_2O_5 , medidas en diversos tiempos.

150. Basándose en esta proporción expresada como porcentaje; los límites preferentes de proporción de la actividad de P_2O_5 , se dan a continuación en la Tabla 2 y se indican por medio de las curvas A y B en el diagrama. También se da en la Tabla 2 el valor de esta proporción para un superfosfato probado durante media hora de acuerdo con la prueba standard.

155.

TABLA 2.

160.	Relación de actividad	Valor de relación entre P_2O_5 soluble / P_2O_5 total, según los siguientes intervalos, expresado en % (días si no se indica lo contrario.)								
		1/2 hora prueba standard	6h.	40h	4	7	10	14	30	60
165.	límite más rápido	46.5	57.5	64	68.0	71.5	73	75	78	83.3
	límite más lento	8.9	9.7	12.8	17.0	20.2	23.3	25.8	29.9	34.5
	Super-fosfato	83.0	-	-	-	-	-	-	-	-

170. En el diagrama las abscisas representan días y las ordenadas los valores de la proporción P_2O_5 soluble en 2% de ácido cítrico : total de P_2O_5 , expresado en porcentaje.

Un límite preferente de abonos es uno en el que esta proporción cae dentro del área entre las curvas A y B.

175. para todas las abscisas comprendidas entre 3 y 60 días.

Otra relación preferente es aquella en la que esta proporción cae entre las curvas A y B para todas las abscisas comprendidas entre media hora y 60 días.

180. Los siguientes resultados de pruebas llevadas a cabo con un abono típico hecho según el método de la presente invención, además de demostrar su solubilidad inicial del P_2O_5 en ácido cítrico, muestran también su solubilidad inicial lenta en agua y como ésta aumenta con el tiempo.

Las pruebas con agua se llevaron a cabo de un modo parecido

185. a las que verificaron con ácido cítrico.

171053

TABLA 3.

Muestra.	Total P_2O_5 en %	Solubilidad en agua del P_2O_5							
		ensayo Standard				exposición durante 64 horas			
190. Superfosfato ordinario	18.2	16.0				> 16.0			
Nuevo abono	25.0	0.37				4.85			
195. Superfosfato ordinario	Solubilidad en ácido cítrico del P_2O_5 , en %, expuesto durante los siguientes intervalos (horas)								
	(*)	1	2	4	8	16	32	64	336
	1/2	1	2	4	8	16	32	64	336
Superfosfato ordinario	16.5	-	-	-	-	-	-	-	16.5
Nuevo abono	2.2	3.2	4.1	5.0	6.0	7.9	8.5	10.2	15.5

(*) Ensayo standard.

200. Como ya se dijo al hablar de la actividad del contenido de P_2O_5 de un abono dado, la proporción de P_2O_5 soluble (como el determinado en la prueba de ácido cítrico) al total de P_2O_5 es importante. La reducción de fluor se calcula mejor comparando los valores iniciales y finales de la proporción F/ P_2O_5 .

205. El invento se ilustra, pero no se limita, por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1.-

210. 100 partes de piedra de fosfato del Norte de Africa, conteniendo un 34% de P_2O_5 y 4% de fluor y con una proporción de F/ P_2O_5 de 0.118, triturada de modo que el 90% de dicho material pasara por el cedazo de malla nº 100, según el Standard Británico, se trataron con 60 partes de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 77%; toda esta masa se mezcló

17 1053

215. bien y se dejó reposar durante 12 horas. La materia resultante se calcinó durante una hora en un horno eléctrico mantenido a 400° C., y luego se la dejó enfriar.

Después de triturado, el producto resultó ser un polvo blanco de libre fluctuación que dió los resultados

220. que se muestran en la Tabla 3 cuando se probó de las maneras descritas y tenía un contenido de fluor de 0.97% comparándolo con el 4.0% en la piedra original.

EJEMPLO 2.-

100 partes en peso de piedra de fosfato norteafricano conteniendo un 34% de P₂O₅ y 4% de fluor, y con una proporción de F/P₂O₅ de 0.118, triturada de modo que un 90% en peso pasara por el cedazo de malla del n° 100 segun el Standard Británico, se mezclaron durante 10 minutos por lo menos, con 54 partes en peso de ácido sulfúrico al 78% - dentro

230. de un mezclador de paletas - y la materia resultante se hizo pasar por un horno rotativo calentado con gas a una temperatura media de unos 400° C. Las dimensiones del horno eran de 10 piés de largo por 20 pulgadas de diámetro y la materia, por término medio, estuvo en una zona caliente durante 1/2 hora.

235. El producto tenía un contenido total de 26'8% de P₂O₅ y una proporción de fluor menor del 0'5% ; el P₂O₅ soluble en ácido cítrico, determinado mediante ensayo standard fué de 4%.

240. La proporción de P₂O₅ soluble en 2% de ácido cítrico se determinó como sigue para los diferentes intervalos de tiempo:

P ₂ O ₅ soluble, en %	<u>1/2 hora</u>	<u>4 dias</u>	<u>7 d.</u>	<u>14 d.</u>	<u>28 dias.</u>
	4'0	6'15	7'33	8'21	9'73

171053

EJEMPLO 3.-

245. Se repitió el proceso seguido en el ejemplo 2, utilizando la misma piedra de fosfato y las mismas cantidades de materiales, solo que la temperatura media en el calcinador era de unos 300 ° C. y el tiempo de paso por la zona caliente fué de media hora.

250. El producto tenía un contenido total del 27% de P_2O_5 , un contenido de fluor del 0'7% y una proporción del 5'8% en P_2O_5 soluble en 2% de ácido cítrico, determinada por el ensayo standard durante media hora. La relación de fluor : P_2O_5 era de 0'026.

255. La proporción de P_2O_5 soluble en 2% de ácido cítrico se determinó como sigue para los diferentes intervalos de tiempos:

P_2O_5 soluble en %	<u>1/2 hora</u>	<u>4 días</u>	<u>7 d.</u>	<u>14. d</u>	<u>28 días</u>
	5'77	9'95	10'32	11'72	13'30

EJEMPLO 4.-

260. 100 partes en peso de la misma piedra de fosfato norteafricano citada en el ejemplo 1, triturada para que pase el 90% por el tamiz del nº 100 del Standard Británico, se trataban con 60 partes en peso de ácido sulfúrico al 77%, mezclando el conjunto bien y dejándolo reposar durante la noche. Luego se calentó la mezola durante media hora en un horno eléctrico mantenido a 300° C. dejando enfriar después.

265. El producto triturado tenía las siguientes características:

Total de P_2O_5	25'1%
fluor	0'6%
relación F : P_2O_5	0'02%

270. La proporción de P_2O_5 soluble en 2% de ácido cítrico

al cabo de varios intervalos de tiempo, resultó idéntica a la citada en la Tabla 1.

EJEMPLO 5.-

275. 100 partes en peso de la piedra de fosfato norteafricana mencionada en el ejemplo 1, triturada para que pase el 90% por el tamiz n° 100 del Standard Británico, se trataron con 60 partes en peso de ácido sulfúrico al 77%, mezclando bien el conjunto y dejándolo reposar durante la noche. Luego se calentó la mezcla durante media hora en un horno eléctrico mantenido a unos 600° C., enfriándose después.

El producto tenía las siguientes características:

Total de P O	25'8%
2 5	
fluor	0'50%
relación F : P ₂ O ₅	0'019

285. La proporción de P₂O₅ soluble en 2% de ácido cítrico al cabo de varios intervalos de tiempo, resultó idéntica a la citada en el ejemplo 1.

EJEMPLO 6.

290. 100 partes en peso de la misma piedra de fosfato norteafricana, mencionada en el ejemplo 1, triturada para que pase el 90% por el tamiz del n° 100 del Standard Británico, se trataron con 60 partes en peso de ácido sulfúrico al 77% mezclando bien el conjunto y dejando reposar durante la noche. Luego se calentó la mezcla durante una hora en un horno eléctrico mantenido a unos 600° C., enfriándose después.

El producto mostró las siguientes características:

Total de P O	25'3%
2 5	
fluor	0'48%
relación F : P ₂ O ₅	0'019

300. La proporción de P₂O₅ soluble en 2% de ácido cítrico

al cabo de los siguientes intervalos de tiempo ,fué de:

P_2O_5 soluble en %	30 min.	6 horas.	40 horas.	4 d.	7 d.	10 d.	14d.	30d.	60d.
	2'3	2'6	3'5	5.3	6.6	6.6	7.2	9.1	9.7

El nuevo abono segun la presente invención tiene

305.

las siguientes ventajas: su contenido en P_2O_5 resulta más lentamente disponible que el de los superfosfatos; para su producción se necesita menor cantidad de ácido que para superfosfato, es decir, en un caso típico, tan solo el 60% del necesario para superfosfato: su contenido en P_2O_5 ,

310.

partiendo del tipo de piedra de fosfato norteafricana, resulta de 25% comparado con el aproximadamente 17% para el superfosfato obtenido de la misma piedra, es decir, que se obtiene con el nuevo procedimiento el 140 - 150% del valor conseguido hasta ahora; su contenido en fluor se reduce considerablemente,

315.

es decir bajándolo hasta un 0'6% o menos, y la relación de F : P_2O_5 resulta esencialmente menor que en el superfosfato ordinario obtenido de la misma piedra; su contenido en materias no fosfáticas, particularmente de sulfato cálcico, es solo de unos 50 - 55%, comparado con el 72% para superfosfato,

320.

mostrando por eso un ahorro substancial en peso transportado lo cual representa un punto importante en un abono que requiere frecuentemente largos transportes. Además, existen indicios de que su contenido en P_2O_5 , comparado con el superfosfato corriente, tiene una forma que muestra mucho menor tendencia

325.

al ponerlo en contacto con el suelo, de revertir rápidamente y resultar inaccesible.

Eligiendo una proporción adecuada de ácido y/o de

condiciones de calentamiento, se podrá conseguir que el nuevo abono resulte substancialmente neutro y por consiguiente será

330.

compatible con muchos más abonos de otro tipo, mostrando

mucha menor tendencia a deteriorar el envase. Debido a su caracter substancialmente neutro, resulta tambien compatible con sales de amonio.

- Se entiende que la invención incluye tambien el
335. tratamiento por calor de la mezcla de materias fosfáticas, mediante material fosfático previamente tratado con tal cantidad de ácido sulfúrico para llevar la proporción en la mezcla al valor descrito en la presente memoria. Por ejemplo, se puede mezclar bien piedra de fosfato triturada,
340. con piedra de fosfato molida previamente mezclada con tal cantidad de ácido sulfúrico para llevar las proporciones a los valores descritos, calentando luego el conjunto en la forma citada. Asimismo se puede mezclar material fosfático con una mezcla de materias fosfáticas y ácido que esté
345. presente en cantidad tal que resulten las proporciones en toda la mezcla con los valores antes especificados, triturando y calentando luego toda la masa en la forma descrita. En todos estos procesos se podrá favorecer la reacción con el ácido, realizándola en un molino, por ejemplo en un
350. molino de bolas o bien mediante aplicación de calor.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
355. son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. Tambien se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 8 de septiembre de 1944, nº 17211/44, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
360. nacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia

del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la fabricación de abonos de acción lenta a base de fosfato cálcico"; caracterizándose por lo siguiente:

365.

1^o.- Procedimiento para la fabricación de abonos de acción lenta a base de fosfato cálcico, caracterizándose porque el P_2O_5 resulta lentamente disponible y porque primero aplicado al suelo, tiene una solubilidad relativamente reducida en agua y ácido cítrico, comprendiendo dicho proce-

370.

dimiento el calentamiento a una temperatura superior a 250° C. el modo de mezclar un material fosfático y una proporción de ácido sulfúrico que asciende desde 0'6 moléculas por cada molécula de P_2O_5 contenida, junto con una cantidad adicional y suficiente para reaccionar con las impurezas

375.

presentes y porque se supone para los efectos del cálculo que el P_2O_5 está presente en el material fosfático en forma de $Ca_3(PO_4)_2$.

380.

2^o.- Procedimiento según se especifica en la reivindicación 1^a, caracterizado porque se trata la mezcla a una temperatura de 300 - 600° C.

3^o.- Procedimiento según reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizado porque el material fosfático empleado es piedra de fosfato.

385.

4^o.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque se tritura finamente el material fosfático.

5^o.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezclan íntimamente el material fosfático y el ácido.

390.

6^o.- Procedimiento según cualquiera de las

reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se emplea el ácido sulfúrico en una proporción que corresponde a por lo menos 0'8 moléculas por cada molécula de P_2O_5 , más una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas, hasta no más de 1'8 moléculas por cada molécula más el exceso citado que reaccione con las impurezas.

395.

7^a.- Procedimiento según reivindicación 6^a, caracterizado porque se emplean de 1 a 1'3 moléculas de ácido por cada molécula de P_2O_5 contenido en el material fosfático. más una cantidad adicional suficiente para reaccionar con las impurezas.

400.

8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque se eligen la temperatura y el tiempo del tratamiento de tal manera que la relación de P_2O_5 soluble en 2% de ácido cítrico : total de P_2O_5 medida en la forma antes descrita, cae dentro del campo definido por las curvas A y B, y las ordenadas correspondientes a los 3 y 60 días, para todos los valores intermedios de las abscisas.

405.

9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque se eligen la temperatura y el tiempo del tratamiento de tal modo que la relación de P_2O_5 soluble en 2% de ácido cítrico : total de P_2O_5 . medida en la forma antes descrita, cae dentro del campo definido por las curvas A y B y las ordenadas correspondientes a la media hora y los 60 días, para todos los valores intermedios de las abscisas.

410.

215.

10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque se realiza la mezcla del material fosfático y ácido en un mezclador de

220.

paletas.

11^a.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10^a, caracterizado porque se realiza el calentamiento en un calcinador rotativo.

425.

12^a.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11^a, caracterizado porque se efectúa el calentamiento en una corriente de aire o bien por medio de gases de escape.

430. 13^a.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11^a, caracterizado porque se efectúa el calentamiento en una corriente de vapor.

435. 14^a.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado porque se calienta y se seca la mezcla de material fosfático y ácido sulfúrico a una temperatura inferior a 250^o C., antes de proceder al calentamiento final por encima de los 250^o C.

440. 15^a.- Procedimiento para la fabricación de abonos de acción lenta a base de fosfato cálcico, caracterizado porque el P_2O_5 recién aplicado al suelo muestra una solubilidad relativamente lenta en agua y ácido cítrico tal como queda substancialmente descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

445. 16^a.- Procedimiento segun reivindicación 1^a, caracterizado porque se prepara la mezcla tratando material fosfático con ácido sulfúrico y adicionando a continuación más material fosfático.

450. 17^a.- Perfeccionamientos segun reivindicación 16^a, caracterizado porque se prepara la mezcla tratando piedra de fosfato triturada con ácido sulfúrico, adicionando a continuación más cantidad de piedra de fosfato triturada.

171053

- 17 -

18^a.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones l a 17^a, caracterizado porque para la producción de un abono fosfático, partiendo de mineral de piedra de fosfato, siendo el P O ^{2 5} lentamente disponible y mostrando a su primer contacto con el suelo una solubilidad relativamente pequeña en agua y ácido cítrico, se emplea una proporción de ácido sulfúrico no mayor de 60% del que se utiliza para la obtención de superfosfato producido de la misma piedra.

19^a.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones l a 18^a, caracterizado porque se elige la proporción de ácido sulfúrico de tal modo que el producto resulte substancialmente neutro.

20^a.- Procedimiento para la fabricación de abonos de acción lenta a base de fosfato cálcico"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid 22 de septiembre de 1945.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO

