

372685

P.- 42.996

MICC 4.2-12

Spain

Rehecha I

Memoria descriptiva

20

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-05</u>
SUBCLASE <u>C</u>



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de MISSISSIPPI CHEMICAL CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Highway 49 East, Yazoo, Mississippi, Estados Unidos de America

por: "METODO PARA PRODUCIR ABONOS MIXTOS DE NITRATO AMONICO/
CARBONATO CALCICO, EN PARTICULAS"

(Clase Internacional C05c)

25.5.70

**POOR
QUALITY**

20 JUN



La presente invención se refiere a nuevas com
posiciones de abono mixtas de nitrato amónico/carbonato
cálcico en partículas, más particularmente a composicio-
nes de abono mixtas de nitrato amónico/carbonato cálcico
5 hechas más estables por la presencia en ellas de fosfato
monoamónico o diamónico, y preferiblemente también ácido
bórico, una sal amónica o de metal alcalino del mismo, y
sulfato amónico, y a su producción por adición del fosfa-
to amónico al nitrato amónico, antes de la adición del
10 carbonato cálcico al mismo.

Fundamentos de la invencion

Las composiciones de abono de nitrato amónico
están sujetas a cambios de la estructura cristalina durante
la producción y el almacenamiento, a medida que el
15 NH_4NO_3 pasa por sus temperaturas de transición cristali-
na. Las transiciones de estructura cristalina tienen como
resultado que se produzcan polvo y finos, por rotura del
cristal de nitrato amónico durante el almacenamiento y
subsiguiente manipulación. Debido a la naturaleza higros-
cópica del nitrato amónico, las composiciones tienden a
20 aterronarse durante el reposo.

También existen problemas similares con las
composiciones de abono mixtas de nitrato amónico que con-
tienen grandes cantidades, por ejemplo hasta 60% en peso,
25 de carbonato cálcico, usualmente en forma de caliza. Ta-
les abonos son populares, especialmente en el extranjero,
por las propiedades neutralizadoras de ácido que tiene la
caliza, cuando es aplicada al terreno, y las propiedades
diluyentes de la caliza. Para resolver estos problemas de
estabilidad se han hecho intentos en los que un carbonato
30

25.5.70.

- 2 - 372685



cálcico finamente dividido era introducido en una solución caliente de nitrato amónico, en un intento de producir un producto más estable. Sin embargo, el problema sigue siendo serio hoy día.

5 Se han usado diversos métodos y productos químicos para estabilizar nitrato amónico por adición de materiales para aumentar la estabilidad física. Por ejemplo, se usan el ácido bórico y sus sales de metal alcalino y amónicas. También se usa una mezcla con sales amónicas de ácidos fosfórico y/o sulfúrico.

10 Cuando se añadió ácido bórico, fosfato diamónico, sulfato diamónico, o una mezcla de ellos, a composiciones de abono mixtas fundidas de nitrato amónico/carbonato cálcico, se produjo un producto más estable, pero los
15 gránulos producidos a partir de la composición estaban hinchados y eran blandos. Además, el producto tenía aún el típico y objetable olor acre del amoníaco, lo que indica pérdida del contenido de nitrógeno debido a la conocida reacción del carbonato cálcico con el nitrato amónico.

20 Sorprendentemente, se halló que la variación del orden de mezcla del producto químico estabilizador y carbonato cálcico, es decir, la adición del producto o productos químicos estabilizadores al nitrato amónico antes de la adición del carbonato cálcico, tenía como resultado un producto muy perfeccionado. Los gránulos así producidos eran mucho más estables al choque térmico. Además,
25 los gránulos no oían a amoníaco, problema reconocido desde hace mucho en la técnica de producir abonos mixtos de $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3$, es decir, indica que un olor a amoníaco se adhiere a veces al producto mucho tiempo después de la pro

30

25.5.70.



ducción, y emplea un método especial para liberar al abono del olor a amoníaco, que es molesto y produce problemas de producción.

Objetos de la invención

5 Un objeto de la invención es producir composiciones de abono mixtas de nitrato amónico/carbonato cálcico menos higroscópicas, más resistentes al apelmazamiento y a la descomposición física durante manipulación y almacenamiento.

10 Otro objeto de la invención es reducir los problemas asociados con el desprendimiento de amoníaco libre a partir de composiciones de abono mixtas de nitrato amónico/carbonato cálcico, durante la producción y el almacenamiento.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar una selección de aditivos adecuados, e intervalos de los mismos, para producir un abono mixto de NH_4NO_3 - CaCO_3 estabilizado, variando la cantidad de material o materiales aditivos directamente con el número de cambios de temperatura y magnitud de manipulación a que se somete el abono.

20 Aún otro objeto es producir un gránulo o grano más duro.

25 Otros objetos de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a que pertenece la invención.

Descripción de la invención

30 Se obtiene un resultado inesperado cuando se producen según el procedimiento de la invención abonos mixtos de NH_4NO_3 - CaCO_3 en partículas. No solo el producto final es más estable, ya que resiste a la degradación física

25.5.70.

372685

20



debida a choque térmico y mecánico, sino que no se experimenta olor a amoníaco durante ni después de la formación de la composición de abono.

5 Estos resultados se consiguen añadiendo fosfato monoamónico o diamónico, y preferiblemente también ácido bórico, o una sal amónica o de metal alcalino del mismo, y/o sulfato amónico.

10 Se emplea bien nitrato amónico fundido, bien una solución acuosa de nitrato amónico. El nitrato amónico fundido se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión del NH_4NO_3 y se mantiene a esa temperatura mientras se agita. Similarmente, una solución acuosa se calienta, por ejemplo, conteniendo al menos 90 por ciento de nitrato amónico, y preferiblemente al menos 94 por ciento de nitrato amónico, y se mantiene a una temperatura elevada. Luego se añade el agente estabilizador al fundido o a la solución acuosa de NH_4NO_3 .

15 Después se añade carbonato cálcico, usualmente caliza molida, preferiblemente en forma finamente dividida, para facilitar la suspensión por toda la mezcla. Las proporciones de nitrato amónico y carbonato cálcico pueden variar entre amplios límites. Así, se pueden usar de 90 a 30 partes en peso de NH_4NO_3 , y de 10 a 70 partes en peso de carbonato cálcico. La relación preferida entre NH_4NO_3 y CaCO_3 es aproximadamente 3:1 en peso.

25 Esta secuencia de adición de los ingredientes es esencial para la producción de las composiciones de abono muy estabilizadas de la invención.

30 La resultante composición de abono mixta de nitrato amónico/carbonato cálcico estabilizada es conver
25.5.70.



tida luego a forma de partículas, es decir, en forma de macropartículas separadas discretas, tales como gránulos, granos o bolas, y preferiblemente gránulos, a diferencia del nitrato amónico en polvo, o soluciones del mismo.

5 La cantidad de fosfato amónico que da una estabilización óptima variará con las condiciones empleadas. Cuando se usa solo, como agente estabilizador, da resultados óptimos aproximadamente de 0,1 a 0,5%, preferiblemente aproximadamente de 0,2 a 0,3% en peso, basado en la mezcla $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3$ final. Cuando se usa con ácido bórico o una sal del mismo, se pueden usar cantidades menores, por ejemplo de 0,05 a 0,5%, siendo la cantidad preferida aproximadamente de 0,1 a 0,3%. El fosfato diamónico da mejores resultados que el fosfato monoamónico. La cantidad de ácido bórico, o sal del mismo, usada es generalmente una cantidad que proporcione de 0,03 a 0,2%, calculado como ácido bórico libre, preferiblemente aproximadamente de 0,05 a 0,15% de ácido bórico en la mezcla final. La cantidad de sulfato amónico usado es usualmente de aproximadamente 10 0,005 a 0,5%, preferiblemente aproximadamente de 0,15 a 0,2%. En general, la cantidad total de aditivo que da resultados óptimos es menos de 0,5%, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a 0,4% en peso, basado en la mezcla $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3$ final.

25 El agente estabilizador preferido es una mezcla de ácido bórico, o una sal amónica o de metal alcalino del mismo, y fosfato diamónico. Los mejores resultados se obtienen cuando el tanto por ciento de los anteriores ingredientes, en la mezcla $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3$ final es 0,135%, 30 0,01% y 0,2%, respectivamente. La mezcla líquida es mante
25.5.70.



nida a una temperatura que la conserve en estado flúido,
y es mezclada hasta que los ingredientes estabilizadores
estén dispersados a fondo en el nitrato amónico.

5 Los siguientes ejemplos son ilustrativos del
procedimiento y productos de la invención, que no está
limitada a ellos. Todos los tantos por ciento son en peso,
basados en la mezcla $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3$ final.

10 En una realización de esta invención se prepa
raron muestras a partir de una solución acuosa. Se añadi
ron cantidades de ácido bórico, fosfato diamónico, sulfato
amónico y sales de los mismos descritos anteriormente
como aditivos, correspondientes a los porcentajes en peso
que se muestran en las Tablas I a III, a una solución
acuosa de nitrato amónico del 90% al 99,5%. Los aditivos
15 se añadieron bien en forma de un sólido bien en forma de
una solución. La mezcla resultante se agitó hasta que se
disolvieron todos los aditivos y luego se añadió carbonato
cálcico en una proporción de una parte de carbonato cálcico
a tres partes de nitrato amónico. A una solución acuosa
20 de nitrato amónico que contiene 94,5% de nitrato amó
nico, se añadió carbonato cálcico y la suspensión resul
tante se formó cuando se añadió el carbonato cálcico. Con
una temperatura de la suspensión resultante de 121°C , fue
rociada la suspensión en una torre hacia abajo a través
25 de aire enfriado en contracorriente (a aproximadamente
 $15,5^\circ\text{C}$). De esta manera las gotitas enfriadas solidifica
ron en gránulos, que se secaron con aire caliente hasta
un contenido de humedad de 0,5%. Los aditivos se introdu
jeron en la solución acuosa en cantidades tales como para
30 proporcionar 0,20% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,14% en peso

25.5.70.

372685



de H_3BO_3 y 0,01% en peso de sulfato amónico en la mezcla final de nitrato amónico y carbonato cálcico cuando se se-
 caron hasta un contenido de humedad de 0,5%. Fueron tam-
 bién preparados gránulos sin ningún aditivo por el proce-
 5 dimiento normal explicado anteriormente y estos gránulos
 fueron utilizados para comparar con gránulos que conte-
 nían los aditivos.

Los gránulos fueron ensayados en cuanto a es-
 tabilidad frente al choque térmico, absorción de humedad,
 10 migración de humedad y expansión térmica. Los resultados
 son como sigue:

Fueron expuestas muestras con un contenido de
 humedad conocido a una atmósfera controlada a humedad re-
 lativa de 81%. El contenido de humedad de cada muestra se
 15 determinó después de estar expuestos de 15 a 20 minutos.
 Las determinaciones de humedad se hicieron por el método
 bien conocido de Karl-Fischer.

Resultados del ensayo de absorción de humedad

% H_2O por el método Karl-Fischer

<u>Muestras de almace- namiento en masa</u>	<u>Muestra original</u>	<u>15 minutos</u>	<u>30 minutos</u>
Sin aditivos (Muestras secadas en secador)	0,50	1,08	1,33
Con 0,20% en peso de 25 $(NH_4)_2HPO_4$, 0,14% en peso de H_3BO_3 y 0,01% en peso de sulfato amónico, expe- rimento en el segundo día	0,56	0,85	0,94

30 Dado que la absorción de humedad por los productos de ni-
 25.5.70. trato amónico contribuye a aterrorar en el almacenamiento,



la tendencia de muestras a absorber humedad bajo condiciones controladas es una valoración instrumental valiosa.

La humedad absorbida por la muestra sin aditivos era aproximadamente dos veces la absorbida por las muestras con 0,20 en peso $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,14% en peso de H_3BO_3 y 0,01% en peso de sulfato amónico, preparados de acuerdo con el presente invento.

Ensayo de migración de la humedad

Productos de nitrato amónico desprenden humedad cuando se calientan y reabsorben humedad cuando se enfrían. Los efectos de esta migración de humedad pueden observarse calentando y enfriando alternativamente una muestra de un recipiente herméticamente cerrado. Se mide una muestra de 50 mililitros en un cilindro graduado de 100 mililitros. El cilindro se cierra herméticamente y se coloca en una estufa programable. El ciclo de temperatura de la estufa se establece para dos horas a $43,3^\circ\text{C}$, luego dos horas a $21,1^\circ\text{C}$. El volumen de la muestra se anota diariamente, esto es, a intervalos de seis ciclos completos.

Este procedimiento de ensayo muestra los efectos combinados de migración de humedad y oscilación de la temperatura a través de la transición nominal de $32,2^\circ\text{C}$. A medida que avanza el ensayo los gránulos sin aditivos se hinchan considerablemente, luego empiezan a romperse en fragmentos pequeños. Estos efectos se observan a menudo después de que se han completado menos de seis ciclos.

Los resultados de este ensayo se muestran en la tabla de abajo:



Ensayo de migración de humedad

Volumen de gránulos, ml.

	<u>Número de</u> <u>ciclos</u>	<u>Sin aditivos</u> <u>0,24% de H₂O</u>	<u>Sin aditivos</u> <u>0,5% de H₂O</u>	<u>Con aditivos</u> <u>0,53% de H₂O</u>
5	0	50	50	50
	6	54,5	54,5	50
	12	56	55,5	50
	18	56	56	50
	24	57	56,5	50
10	30	58	56,5	50
	36	59	57	50
	42	59	57	50

15 0,20% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 0,14% en peso de H_3BO_3 ; y 0,014% en peso de sulfato amónico.

Estos datos demuestran la superioridad de los gránulos preparados de acuerdo con este invento con los aditivos en su resistencia a la expansión térmica al ser sometidos los gránulos a ciclos desde 21,12C hasta 43,32C.

20 En trabajos industriales reales se prefiere trabajar con una solución acuosa de nitrato amónico añadiendo los aditivos en forma de soluciones y el carbonato cálcico en forma de piedra caliza sólida. La suspensión resultante se rocía luego para formar bolitas que son después secadas en estufa.

25 En los ejemplos que siguen, cada muestra fue preparada de la siguiente manera, salvo que se indique otra cosa. Se fundió nitrato amónico químicamente puro, 99,7%, y se añadieron al nitrato amónico fundido las cantidades deseadas de ácido bórico, fosfato amónico, sulfato

30
18.11.70.



amónico y sus sales, aquí descritos como aditivos, y expresados en tanto por ciento en peso en las tablas 1 a 7. La mezcla resultante fue agitada hasta que se disolvió el aditivo, luego se añadió carbonato cálcico químicamente puro, en relación de 1 parte de carbonato cálcico por 3 partes de nitrato amónico, con agitación continuada. Tras la adición de carbonato cálcico se formó una suspensión. La suspensión fue puesta en gotitas sobre una hoja fría de teflon (polifluorohidrocarburo), y se dejó que las gotitas solidificaran en forma de gránulos (granos). Los granos solidificados fueron sometidos luego a agitación y a transiciones de temperatura, de la manera siguiente.

En cada ensayo, 25 de los gránulos de nitrato amónico/carbonato cálcico producidos según se ha descrito antes, fueron puestos en recipientes de vidrio de taparoscada, herméticamente cerrados, y los recipientes fueron puestos en un horno durante 2 horas a 43°C. Los recipientes, con su contenido, fueron retirados luego del horno y enfriados hasta 21°C. Durante este período de enfriamiento, los recipientes fueron agitados enérgicamente en un agitador Burrell de laboratorio, durante 30 min. Después los recipientes fueron mantenidos a 21°C sin agitación, durante 1,5 horas. Al final de este período, los recipientes fueron devueltos al horno, mantenido a 43°C, y se repitieron las operaciones de calentamiento y enfriamiento. Así, cada ciclo completo de calentamiento y enfriamiento implicó dos transiciones de tipo cristal III - IV. Tras cada ciclo (dos transiciones), los gránulos fueron examinados para determinar roturas. El número de gránulos fue multiplicado por un factor de 4, para dar el tan

30
25.5.70.

372685

to por ciento de gránulos rotos por choque térmico o ensayos en agitador.

5 El ensayo de choque térmico y agitador es una versión acelerada de las condiciones de almacenamiento y manipulación a que el abono está usualmente sometido durante el almacenamiento, y permite un método exacto para evaluar las propiedades de almacenamiento y manipulación de las composiciones de abono.

Efecto del orden de adición

10 La tabla 1 muestra el efecto de variar la secuencia de adición en la producción de composiciones de abono estabilizadas de nitrato amónico/carbonato cálcico, según la invención. La muestra A no contenía aditivos, so
15 lo nitrato amónico y carbonato cálcico. La muestra B se preparó mezclando primero el carbonato cálcico con el nitrato amónico, y mezclando luego los aditivos. Nótese que los gránulos así producidos toleraban bien aproximadamente 10 transiciones más que los gránulos sin tratar de la muestra A. Las muestras 1 y 2 se prepararon según la invención,
20 añadiendo al nitrato amónico fundido el agente estabilizador antes que el carbonato cálcico. Las muestras 1 y 2 muestran también el efecto estabilizador relativo del $(NH_4)_2HPO_4$ y $NH_4H_2PO_4$.

25.5.70.



Tabla 1

Efecto de la secuencia de adición. Tanto por ciento de gránulos rotos por ensayo de choque térmico y agitador, a 320C.

5

<u>MUESTRA N°</u>	<u>A</u>	<u>B*</u>	<u>1**</u>	<u>2**</u>
% H ₃ BO ₃	0	0,135	0,135	0,135
% (NH ₄) ₂ SO ₄	0	0,01	0,01	0,01
% (NH ₄) ₂ HPO ₄	0	0,2	-	0,2
% NH ₄ H ₂ PO ₄	-	-	0,2	-

10

N° de Transitions

10	0	0	0	0
50	100	28	0	0
100		100 (90	0	0
150		trans.)	40	4
200			68	12
250			100 (320	24 (400 trans.)
300			trans.)	32 (500 trans.)
				100 (560 trans.)

15

20

* Aditivos añadidos tras el CaCO₃ en la muestra

** Aditivos añadidos antes del CaCO₃ en la muestra

Efecto de la cantidad de aditivos

25

En la tabla 2 se muestra el intervalo y efecto de diferentes niveles de los aditivos ácido bórico, sulfato amónico y fosfato amónico. Todos los aditivos fueron eficaces para perfeccionar la calidad del producto producido sin aditivos (muestra A).

25.5.70.

372685



Tabla 2

Efecto del nivel de aditivos. Tanto por ciento de gránulos rotos por ensayo de choque térmico y agitador, a 32°C.

MUESTRA No.	A	2	3	4	5	6	
5	% H ₃ BO ₃	0	0,135	0,034	0,068	0,2	0,2
	% (NH ₄) ₂ SO ₄	0	0,01	0,0025	0,005	0,2	0,1
	% (NH ₄) ₂ HPO ₄	0	0,2	0,05	0,1	0,2	0,3
	<u>No de Trans.</u>						
	10	0	0	0	0	0	0
10	20	4	0	0	0	0	0
	30	32	0	8	0	0	0
	40	96	0	24	0	0	0
	50	100	0	72	0	0	0
	60	--	0	88	0	4	0
15	70		0	100	0	16	84
	80		0	--	0	84	100
	90		0		0	100	
	100		0		4		
	150		0		8		
20	200		4		12		
	250		8		60		
					100 (280 trans.)		
			12 (300 trans.)				
			24 (400 trans.)				
25			32 (500 trans.)				
			100 (560 trans.)				

Efecto de mezcla de (NH₄)₂HPO₄ y H₃BO₃

La tabla 3 muestra los efectos de diversas mezclas de ácido bórico y fosfato amónico. La eficacia de la

30
25.5.70.

372685



mezcla disminuye si el nivel de aditivo $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ excede de aproximadamente 0,3%.

Tabla 3

Efecto de mezclas de H_3BO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Tanto por ciento de gránulos rotos por ensayo de choque térmico y agitador, a 32°C

MUESTRA N°	A	7	8	9	10
% H_3BO_3	0	0,034	0,068	0,135	0,2
% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0	--	--	--	--
% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0	0,05	0,1	0,2	0,5
<u>N° de Trans.</u>					
10	0	0	0	0	0
20	4	0	0	0	4
30	32	0	0	0	4
40	96	24	0	0	80
50	100	64	0	0	100
60	--	84	0	0	--
70		100	0	0	
80			0	0	
90			0	0	
100			0	0	
			8 (200 trans.)	0 (200 trans.)	
			36 (250 trans.)	0 (250 trans.)	
			100 (290 trans.)	4 (300 trans.)	

25. Efecto de mezclas de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

La tabla 4 muestra el efecto del sulfato amónico y fosfato amónico para estabilizar mezclas de abono de nitrato amónico/carbonato cálcico.



Tabla 4

Efecto de mezclas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Tanto por ciento de gránulos rotos por ensayo de choque térmico y agitador, a 32°C

5	<u>MUESTRA N°</u>	<u>A</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
	% H_3BO_3	0	---	---	---	---
	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0	0,01	0,1	0,2	0,5
	% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0	0,2	0,2	0,1	0,2
10	<u>N° de Trans.</u>					
	10	0	0	0	0	0
	20	4	0	0	0	0
	30	32	0	0	0	0
	40	96	0	0	0	0
15	50	100	0	0	0	20
	60	--	0	0	0	32
	70		0	0	0	80
	80		0	0	8	100
	90		8	0	32	
20	100		12	0	84	
	110		12	0	100	
	120		20	0		
	130		44	12		
	140		88	16		
25	150		100	40		
			--			
	190			100		

Efecto de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

30
25.5.70.

La tabla 5 muestra el efecto de estabilización



del fosfato diamónico solo.

Tabla 5

Efecto de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solo. Tanto por ciento de gránulos rotos por ensayo de choque térmico y agitador, a 32°C

MUESTRA No	A	15	16	17
% H_3BO_3	0	-	-	-
% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0	-	-	-
% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0	0,1	0,2	0,5
<u>No de Trans.</u>				
10	10	0	0	0
	20	4	4	0
	30	32	16	0
	40	96	72	0
15	50	100	92	16
	60	--	100	36
	70		--	100
	80		0	
	90		0	
20	100		0	
	150		8	
	200		52	
	250		100	

25 Efecto de combinaciones de aditivos

La tabla 6 muestra que ciertas combinaciones de aditivos son más eficaces que otras.

25.5.70.

372685

25.5.70.

Tabla 6

Efecto de H_3BO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ y $(NH_4)_2HPO_4$ usados individualmente y en combinaci3n. Tanto por ciento de gr3nulos rotos por ensayo de choque t3rmico y agitador, a 329C

MUESTRA N ^o	A	C	D	E	F	16	11	12	9	2
% H_3BO_3	0	0,135	--	--	0,135	--	--	--	0,135	0,135
% $(NH_4)_2SO_4$	0	--	0,2	0,5	0,01	--	0,01	0,1	--	0,01
% $(NH_4)_2HPO_4$	0	--	--	--	--	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
N ^o de Trans.										
10	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
20	4	0	4	80	0	0	0	0	0	0
30	32	16	12	100	16	0	0	0	0	0
40	96	88	60	--	80	0	0	0	0	0
50	100	100	84		100	0	0	0	0	0
100	--	--	100(60 trans.)		--	0	12	12(130 trans.)	0	0
150						8	100	100(190 trans.)	0	0
200						52			0	4
250						100			0	8
300									4	12
350										20
400									12	24
450										
500										32
550										100 (560 trans.)

372685

20

100 (560 trans.)





Efecto del pH constante

Debido a que los diversos aditivos produjeron abonos mixtos de diferentes pH, se prepararon las muestras que allí se indican, y luego se ajustó el pH de manera que cada una tuviera un pH de 6,8, basado en una solución al 8%. La tabla 7 refleja los resultados. Muestra que aunque el pH permanezca constante, hay gran diferencia de estabilidad ante el ensayo de choque térmico y agitador. Por tanto, la estabilidad no es debida exclusivamente a la diferencia de pH de las diversas muestras.

25.5.70.

Tabla 7

Efecto de la composición de los aditivos a pH constante. Tanto por ciento de gránulos rotos por ensayo de choque térmico y agitador, a 3290

MUESTRA No	A	16	18	11	12	4	2	1
% H ₃ BO ₃	0	--	--	--	--	0,068	0,135	0,135
% (NH ₄) ₂ SO ₄	0	--	0,005	0,01	0,1	0,005	0,01	0,01
% (NH ₄) ₂ HPO ₄	0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	--
% NH ₄ H ₂ PO ₄	--	--	--	--	--	--	--	0,2
No de Trans.								
10	0	0	0	0	0	0	0	0
50	100	0	100	0	0	0	0	0
100	--	0	--	12	0	4	0	0
150		8		100	40	8	0	36
200		52			100 (190 trans.)	12	4	40
250		100			60	60	8	40
						100 (280 trans.)	12(300 trans.)	68 (300 trans.)
						trans.)20(350 trans.)	24(400 trans.)	100 (320 trans.)
							32(500 trans.)	
							100(560 trans.)	

372685





Aterronamiento tras ensayo de almacenamiento

Unos gránulos producidos según la invención fueron comparados con muestras que no contenían aditivos, por ejemplo la muestra A de las tablas anteriores, some-
5 tiéndolos al siguiente método. Se pusieron 200 gránulos en botellas de vidrio independientes, de 25,4 mm de diámetro y herméticamente cerradas con una tapa roscada, y fueron mantenidos a una temperatura comprendida entre 18 y 24°C durante un período de 2 semanas. Al final del pe-
10 ríodo de 2 semanas, los jarros fueron invertidos para determinar la magnitud del apelmazamiento en ellos. Los gránulos con aditivos seguían fluyendo libremente, mientras que los que no tenían aditivos estaban firmemente aterronados entre sí.

15 Se volvieron a invertir los frascos hasta su posición original, y se pusieron en la misma área de almacenamiento, a una temperatura comprendida entre 18 y 24°C, durante un período de 2,5 meses. Al final de este período, se volvieron a examinar las muestras y, de nuevo, los gránulos producidos según la invención siguieron fluyendo li-
20 bremente, mientras que los gránulos no tratados no lo hicieron.

Los frascos fueron devueltos a la misma área de almacenamiento, y almacenados durante 3 meses adicionales, bajo las mismas condiciones, dando un tiempo total
25 de almacenamiento de 6 meses. Se volvieron a examinar las muestras. Se halló que los gránulos sin aditivos estaban apelmazados y extremadamente duros. Las superficies de los gránulos mostraron crecimiento de cristales. Las muestras que contienen aditivos no mostraron apelmazamiento,

30
25.5.70.

28 MAR 1970



y siguieron fluyendo libremente al final del almacenamiento de 6 meses. La superficie de los gránulos producidos según la invención permaneció lisa y brillante.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Junio de 1.969, bajo el número 835.213, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Método para producir abonos mixtos de nitrato amónico/carbonato cálcico en partículas, que tienen estabilidad mejorada, que comprende la operación de dispersar uniformemente en nitrato amónico fundido o en disolución acuosa antes de la adición al mismo de carbonato cálcico finamente dividido, 0,1 a 0,2% en peso de fosfato diamónico, 0,068 a 0,135% en peso de ácido bórico o una sal de éste de metal alcalino o amonio y 0,05 a 0,01% de sulfato amónico, dispersar el carbonato cálcico en la mezcla líquida, y transformar en partículas la mezcla total, siendo las cantidades de dicho carbonato de

25

30

23.3.72

372685



28 MAR 1972

calcio y dicho nitrato amónico de 10 al 70% en peso de carbonato de calcio y del 90 al 30% en peso de nitrato amónico, estando dichos porcentajes en peso calculados con respecto al peso final de la mezcla de nitrato amónico y carbonato de calcio.

5

2.- Un método según la reivindicación 1 en el cual el nitrato amónico está fundido.

3.- Un método según la reivindicación 1 en el cual el nitrato amónico está en disolución acuosa.

10

4.- Método para producir abonos mixtos de nitrato amónico/carbonato cálcico, en partículas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,
P.A.

28 MAR 1972

Alberto de Ezaburu
For For... *[Handwritten signature]*

[Large handwritten signature]

23.3.72
MCM