

Case 23/74

Int. Cl.:	C05C	442930
-----------	------	--------

**CONCEDIDA**

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

17 DIC. 1976

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FERTILIZANTES NI-  
TROGENADOS DE EFECTO RETARDADO", a favor de la firma italia-  
na SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R., S.p.A., residente en 33,  
Via Grazioli, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de fertilizantes con una liberación controlada de nitrógeno, constituidos por condensados de urea con formaldehído.

5. Los productos obtenidos mediante la condensación controlada de urea con formaldehído se han estudiado ya para su empleo como fertilizantes.

10. Estos productos tienen, típicamente, un contenido de nitrógeno del orden de 38-40% y una relación molar de formaldehído/urea del orden de 0,5:1.

Las características fundamentales de los fertilizantes en cuestión consiste en la facultad de lenta liberación de nitrógeno bajo la acción de los microorganismos del terreno y, con respecto a los fertilizantes nitrogenados inorgánicos mas comunes, ofrecen las ventajas siguientes:

5. gánicos mas comunes, ofrecen las ventajas siguientes:
  - actividad duradera con una consiguiente alimentación regular y eficaz de las plantas. Según los estudios agronómicos, el nitrógeno contenido en el condensado de urea-formaldehído se transforma en nitrato con la acción de los microorganismos y dicha transformación se prolonga en el terreno de 6 a 12 meses. En particular, contra mayor es la relación formaldehído/urea menor es la liberación de nitrógeno nitrificable.
  - posibilidad de administrar el fertilizante en una sola aplicación y con fuertes dosis sin que exista peligro de quemar las raíces o las hojas de las plantas:
10.
  - ausencia de elevadas concentraciones de sales en el terreno;
  - ausencia o, cuando menos, fuerte reducción del fenómeno
20. eliminación de nitrógeno por lavado, debido a que un buen porcentaje (alrededor del 67%) del condensado de urea-formaldehído es insoluble en agua.

- Esta última característica es particularmente importante en los periodos invernales cuando es menos activa la flora microbica del terreno.
- 25.

Dicho de otro modo, la insolubilidad del condensado permite crear una reserva del fertilizante para las estaciones en que es mas activa la flora microbica.

En "Agricultural and Fodd Chemistry", Vol. 2, nº

2, enero de 1964, se exponen algunas correlaciones entre las características del condensado de urea-formaldehído y el tiempo de nitrificación correspondiente. Estas correlaciones, que se basan en rápidos análisis del condensado,

5. se exponen en cuanto sigue:

Estableciendo de antemano que por "Win" y "HWin" se entiende, respectivamente, el porcentaje de nitrógeno por peso del condensado insoluble en agua fría (25°C) y el porcentaje insoluble en agua caliente (100°C), el índice de actividad (IA) del condensado se expresa por la relación:

10.

$$IA = 100(Win - HWin) / Win.$$

Asimismo, estableciendo que por  $N_3$  se entiende el porcentaje en peso de nitrógeno del condensado transformado en nitrógeno nítrico después de tres semanas de incubación en un terreno estándar y por  $N_{15}$  el porcentaje transformado después de quince días, el índice de nitrificación (IN) se expresa según la relación:

15.

$$IN = 100 (N_{15} - N_3) / (100 - N_3).$$

Una correlación aproximada entre los valores de

20.

IA e IN es la siguiente:

$$IN = 0,9 IA.$$

Por consiguiente, se evidencia la estrecha correlación entre el índice de nitrificación y el índice de actividad y la posibilidad de su determinación mediante simples mediciones de insolubilidad Win y HWin.

25.

Luego, según lo establecido por la Asociación de Official Agricultural Chemists (AOAC), los condensados de urea-formaldehído que tienen valores de IA comprendidos en-

tre 48 y 58 y valores de Win y HWin respectivamente comprendidos entre 20-24 y 10-12, deben considerarse como fertilizantes óptimos para la mayor parte de terrenos y cultivos.

5. Los valores de Win y HWin están en relación directa con el peso molecular del condensado de urea-formaldehído y con la estructura de dicho condensado.

Como se sabe resulta extremadamente difícil el control de la estructura del condensado de urea-formaldehído y su peso molecular.

10. En efecto, se producen diversas reacciones colaterales en dicha condensación, especialmente cuando se lleva a cabo con relaciones bajas de formaldehído-urea.

Por consiguiente, resulta extremadamente arduo controlar los valores de IA y, por consiguiente de IN.

15. Así pues, por ejemplo, operando según los procedimientos convencionales de una etapa se producen condensados que tienen valores de IA indeseablemente elevados.

20. Se ha descubierto ahora que es posible eliminar o, cuando menos, reducir de forma sustancial los inconvenientes descritos, por medio del procedimiento del presente invento que permite establecer dentro de gamas muy restringidas los valores de Win y HWin del condensado de urea-formaldehído y producir fertilizantes con valores de IA y, por consiguiente de IN en el campo de valores deseado.

25. En particular, según el presente invento, los fertilizantes con reducida y controlada liberación de nitrógeno, constituidos por condensados de urea con formaldehído, con valores de IA, Win y HWin comprendidos entre 48 y 58, 20 y 24 y 10 y 12 respectivamente, se preparan siguiendo un

procedimiento que comprende:

- (a) poner en contacto formaldehído, urea y metanol en un medio reaccional acuoso en una relación molar de formaldehído/urea comprendida entre 2,0:1 y 2,5:1 y con una cantidad de metanol comprendida entre 4 y 10 moles por cada 100 moles de formaldehído y en condensar la mezcla en una primera etapa de condensación, a un pH del medio reaccional acuoso comprendido entre 8 y 9,5 y a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C, hasta obtenerse un producto con una viscosidad comprendida entre 15 y 30 segundos, medida a 25°C en una copa Ford n° 4;
5. 

(b) adicionar ácido fórmico al producto obtenido en (a) y condensar la mezcla acuosa resultante en una segunda etapa de condensación, a un pH comprendido entre 4,0 y 5,5 y a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C, hasta obtenerse un producto con una viscosidad comprendida entre 35 y 45 segundos medida a 25°C en una copa Ford del n° 4;
10. 

(c) neutralizar el producto obtenido en (b) hasta un pH comprendido entre 6,8 y 7,5;
15. 

(d) adicionar urea al producto obtenido en (c) hasta que se alcanza una relación molar formaldehído/urea comprendida entre 0,6:1 y 0,75:1 y condensar la mezcla acuosa, resultante en una tercera etapa de condensación, a un pH comprendido entre 5,7 y 6,8 y a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C hasta obtenerse un producto con una viscosidad comprendida entre 45 y 50 segundos medida a 25°C en una copa Ford del n° 4;
20. 

(e) Calentar el producto obtenido en (d) a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y durante un período compren-
- 25.

dido entre 0,5 y 5 minutos y recuperar los fertilizantes sólidos resultantes.

- Por consiguiente, el procedimiento del presente invento se basa, esencialmente, en llevar a cabo la condensación de formaldehído con úrea en varias etapas llevadas a cabo bajo condiciones controladas de temperatura, pH y relación de reactivos, en la adición de metanol en la primera de dichas etapas de condensación y en el tratamiento final del condensado con la doble finalidad de alcanzar el grado deseado de condensación de urea con formaldehído y de eliminar el agua.
- 5.
- 10.

- Además, los mejores resultantes se obtienen cuando la etapa de condensación (d) se lleva a cabo a través de varias etapas de condensación, en serie, por ejemplo, de 2 a 10 etapas y, de preferencia, de 3 a 6 etapas.
- 15.

- En esta modalidad cada etapa se lleva a cabo bajo las condiciones de temperatura y de pH de la etapa (d) y se adiciona urea en cada etapa independiente, manteniendo así valores decrecientes de la relación molar de formaldehído/urea entre cada etapa y la siguiente, hasta que se alcanzan los valores finales previamente indicados.
- 20.

- El hecho de subdividir la tercera etapa de condensación (d) en varias etapas facilitar el control de la estructura y del peso molecular del condensado de urea-formaldehído.
- 25.

Las condiciones preferidas, con las que se lleva a cabo el procedimiento del presente invento, son las siguientes:

- en (a) la operación se lleva a cabo a una temperatura

- comprendida entre 85 y 95°C, a un pH comprendido entre 8 y 8,5, con una relación molar de formaldehído/urea comprendida entre 2:1 y 2,2 :1 y con metanol en una cantidad de 6-7 moles por cada 100 moles de formaldehído. Además,
5. el formaldehído se alimenta en forma de los productos conocidos en el arte como "formurea" o "jarabe de urea", que normalmente tienen un contenido de formaldehído de 59-60% en peso y un contenido de urea del orden de 24-25% en peso. En este caso dicha formurea se alimenta junto con la urea,
  10. ajustándose siempre a la gama requerida de relaciones molares de formaldehído/urea que se ha indicado previamente. Por último, los tiempos de la reacción, apropiados para obtener las viscosidades deseadas (de 15 a 30 segundos) en el producto descargado, son por lo general de 15-50 minutos.
  15. - en (b) la operación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 85 y 95°C, a un pH de 5,1-5,2 y no se efectúa adición de urea. El ácido fórmico se adiciona ventajosamente en solución acuosa, por ejemplo en una solución que contenga el 10% en peso de ácido. Por último, los tiempos de
  20. la reacción está comprendidos, por lo general, entre 4 y 10 minutos.  
- en (c) el pH se lleva a 7-7,3, mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido sódico en solución acuosa diluida (típicamente 10% en peso).
  25. - en (d) la operación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 85 y 95°C y a un pH de 6,5-6,6 con una relación molar de formaldehído/urea del orden de 0,7:1. Según se ha indicado anteriormente, es preferible llevar a cabo la operación a través de varias etapas reaccionales y, en

cualquier caso, el tiempo de reacción total, es generalmente de 60-240 minutos para alcanzar el valor deseado de viscosidad en el producto final.

- en (e) la operación se lleva a cabo a una temperatura del

5. orden de 220°C con un breve tiempo de residencia bajo las condiciones de secado y típicamente de 1-2 minutos. Es posible utilizar técnicas de secado del tipo de película delgada o rociado (secado por pulverización) con una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y ésta como función del tiempo
10. de residencia del material bajo las condiciones de secado. Estas técnicas son bien conocidos por los expertos en el arte y, por consiguiente, no se ampliará su ilustración.

15. El condensado de urea-formaldehído que se descarga de (d) no tiene el grado de condensación suficiente para los fines del presente invento y además contiene agua en cantidades del orden de 3-4% en peso.

20. Por consiguiente es fundamental dicho tratamiento en (e) a la temperatura y durante el tiempo previamente indicados, que permite, por una parte obtener un producto seco sólido y por otra parte elevar el grado de condensación de urea con formaldehído a la gama de valores deseada apta para impartir al condensado seco las características deseadas de IA, Win y HWin.

25. Los valores de tiempo y de temperatura in (e) son críticos, debido a que por encima de los valores máximos y por debajo de los valores mínimos, se obtienen condensados que tienen valores IA, Win y HWin fuera de las gamas deseadas.

Con el fin de alimentar la condensación en (e) es

conveniente llevar a cabo la operación en presencia de substancias ácidas o, mejor, en presencia de substancias que liberen ácido bajo las condiciones de la operación.

5. Por consiguiente, el producto descargado de (d) puede acidificarse a un pH del orden de 2-4, con la adición de ácidos minerales u orgánicos tales como: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, etc.

10. Según una modalidad preferida se adicionan al producto descargado en (d) sales amónicas de ácidos inorgánicos, por ejemplo sulfato amónico. Estas sales, bajo las condiciones de (e) liberan amoníaco (que se combinará con formaldehído con formación de hexametilentetramina) y ácido (que promueve la condensación de urea con formaldehído).

15. La cantidad de estas sales de amonio se mantiene normalmente a valores de 4 a 8% en peso.

20. El procedimiento del presente invento puede llevarse a cabo en forma continua o discontinua. En cualquier caso, permite la obtención de condensados de formaldehído-urea útiles como fertilizantes con una baja y controlada liberación de nitrógeno y presentando la serie de características que se han descrito anteriormente.

25. Todo ello se evidenciará a partir de los ejemplos experimentales que siguen en donde las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

Se cargan en un reactor 1113 partes de jarabe de urea, 1588 partes de urea y 713 partes de agua.

El jarabe de urea tiene un contenido de formaldehído-

do igual a 59,6% y un contenido de urea de 24,4%.

Se calienta la mezcla a 90°C y se condensa a un pH 6,5-6,6 hasta una viscosidad igual a 45 segundos medida a 25°C en una copa Ford del N° 4.

5. Luego se enfría la masa y se adiciona hidróxido sódico acuoso (concentración de hidróxido sódico al 10%), hasta un pH de 8 aproximadamente.

Se acidifican 50 partes del producto resultante hasta un pH de 2 a 4 con 4 cc de una solución acuosa de ácido fosfórico al 42% y luego se seca calentándolo durante 1 minuto a 220°C en una película delgada,

Se obtiene un producto en polvo que tiene las características siguientes:

- Win = 18,31

15. - HWin = 6,48

- IN = 64,60.

#### EJEMPLO 2 (Comparativo)

Se cargan en un reactor 1113 partes de jarabe de urea (igual que en el ejemplo 1), 43,8 partes de alcohol metílico, 1588 partes de urea y 713 partes de agua.

Se calienta la mezcla a 90°C y se condensa a un pH de 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 45 segundos medido a 25°C en una copa Ford del N° 4.

25. Luego se enfría la mezcla y se adiciona hidróxido sódico acuoso al 10% hasta un pH de 8 aproximadamente.

Se acidifican 50 partes del producto así obtenido hasta pH 2, con 4 cc de una solución acuosa al 42% de ácido fosfórico y por último se seca el producto durante 1 minuto a 220°C en una película delgada.

Se obtiene de este modo un producto en polvo que tiene las características siguientes:

- Win = 24,50
- HWin = 13,90
- 5. - IN = 43,30.

EJEMPLO 3. (Comparativo)

Se cargan en un reactor 1113 partes de jarabe de urea (igual que en el ejemplo 1), 170,7 partes de alcohol metílico, 1588 partes de urea y 713 partes de agua. Se calienta la mezcla a 90°C y se condensa a un pH de 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 45 segundos medido a 25°C en una copa Ford del N° 4.

Por último se enfría la mezcla y se le adiciona hidróxido sódico acuoso al 10% hasta un pH de alrededor 8.

Se acidifican 50 partes del producto así obtenido hasta un pH de 2 por medio de 4 cc de una solución al 42% de ácido fosfórico y se seca el producto a 220°C durante un minuto, en una película delgada.

Se obtiene un producto en polvo que tiene las características siguientes:

- 20. - Win = 20,65
- HWin = 7,94
- IA = 61,60.

EJEMPLO 4.

Se cargan en un reactor 1.113 partes de jarabe de urea (igual a la del ejemplo 1), 43,8 partes de alcohol metílico, 335 partes de urea y 149 partes de agua.

Se condensa la mezcla a 85°C durante 25 minutos hasta una viscosidad de 25 segundos medido a 25°C en una copa

Ford del nº 4.

Luego se lleva el pH de la mezcla a 5,1-5,2 por medio de ácido fórmico acuoso (ácido fórmico al 10%) y se condensa la mezcla a 96°C hasta una viscosidad de 38 segundos medida a 25°C en una copa Ford del nº 4.

Se neutraliza la masa hasta un pH de 7-7,3, por medio de una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico y se adicionan 626,5 partes de urea y 282 partes de agua.

Se condensa la mezcla a 90°C y pH de 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 40 segundos medida en la forma usual.

Luego se adicionan 626,5 partes de urea y 282 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 45 segundos.

Por último se enfría la mezcla y se lleva a un pH de 8 aproximadamente por medio de una solución de hidróxido sódico al 10%.

Se acidifican 50 partes del producto así obtenido hasta pH 2 mediante la adición de 4 cc de solución acuosa de ácido fosfórico al 42% y por último se seca la mezcla durante 1 minuto a 220°C en capa delgada.

El producto en polvo así obtenido presenta las características siguientes:

- Win = 23,27
- HWin = 11,70
- IA = 49,65.

25.

#### EJEMPLO 5

Se cargan en un reactor 1.113 partes de jarabe de urea (igual que el del ejemplo 1), 43,8 partes de alcohol metílico, 333 partes de urea y 149 partes de agua.

Se condensa la mezcla a 85°C durante 25 minutos hasta una viscosidad de 25 segundos medida a 25°C en una copa Ford del nº 4.

5. Luego se ajusta el pH hasta 5,1-5,2 con ácido fórmico acuoso al 10% y se condensa la mezcla a 96°C hasta una viscosidad de 40 segundos medida a 25°C en una copa Ford del nº 4.

10. Se neutraliza la masa hasta un pH de 7-7,3, mediante la adición de solución acuosa al 10% de hidróxido sódico y se adicionan 92 partes de urea y 41 partes de agua.

Se condensa la mezcla de nuevo a 90°C y a un pH de 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 45 segundos medida en la forma usual.

15. Se adicionan 657 partes de urea y partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 50 segundos.

Se adicionan 505 partes de urea y 229 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH 6,5 hasta una viscosidad de 50 segundos.

20. Por último se enfría la mezcla y se lleva a un pH de 8 aproximadamente con una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%.

25. Se acidifican 50 partes del producto así obtenido hasta un pH de 2 con 4 cc de una solución de ácido fosfórico al 42% y por último se seca el producto durante 1 minuto a 220°C en capa delgada.

El producto en polvo así obtenido tiene las características siguientes:

- Win = 23,16

- HWin = 10,81

- IA = 53,52

EJEMPLO 6 (Comparativo)

5. Se cargan en un reactor 1.113 partes de jarabe de urea (igual que el del ejemplo 1), 333 partes de urea y 149 partes de agua.

Se calienta la mezcla a 85°C durante 25 minutos.

10. Se ajusta el pH a 5,1-5,2 con ácido fórmico acuoso al 10% y se condensa la mezcla a 90°C hasta una viscosidad de 40 segundos medida a 25°C en una copa Ford del nº 4.

15. Se neutraliza la mezcla a pH 7-7,3 con hidróxido sódico acuoso al 10% y se adicionan 92 partes de urea y 41 partes de agua y se condensa la mezcla siempre a 90°C y pH de 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 105 segundos medida en la forma usual.

Se adicionan 565 partes de urea y 255 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH de 6,5 hasta una viscosidad de 50 segundos.

20. Se adicionan 505 partes de urea y 229 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH de 6,5 hasta una viscosidad de 50 segundos.

Por último se enfría la mezcla y se lleva a un pH de 8, aproximadamente, con la adición de hidróxido sódico acuoso al 10%.

25. Se acidifican 50 partes del producto así obtenido a un pH de alrededor de 2 con 4 cc de una solución acuosa de ácido fosfórico al 42% y se seca el producto durante un minuto a 220°C en película delgada.

El producto en polvo así obtenido presenta las car-

racterísticas siguientes:

- Win = 18,36

- HWin = 7,40

- IA = 59,69.

5. EJEMPLO 7 (Comparativo)

Se cargan en un reactor 1.113 partes de jarabe de urea (igual al del ejemplo 1), 170,7 partes de alcohol metílico, 333 partes de urea y 149 partes de agua.

Se calienta la mezcla a 85°C durante 25 minutos.

10. Se ajusta el pH a 5,1-5,2 con una solución acuosa de ácido fórmico al 10% y se condensa la mezcla a 96°C hasta una viscosidad de 40 segundos medida a 25°C en una copa Ford del nº 4.

15. Se neutraliza la mezcla hasta pH 7-7,3 con hidróxido sódico acuoso al 10% y se adicionan 92 partes de urea y 41 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH 6-6,5 hasta una viscosidad de 45 segundos medida en la forma usual.

20. Se adicionan a la mezcla 92 partes de urea y 41 partes de agua y se condensa la mezcla siempre a 90°C y pH 6,5-6,6 hasta una viscosidad de 10 segundos.

Se adicionan 565 partes de urea y 229 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y pH 6,5 hasta una viscosidad de 50 segundos.

25. Se adicionan 565 partes de urea y 229 partes de agua y se condensa la mezcla a 90°C y un pH de 6,5 hasta una viscosidad de 50 segundos.

Por último se enfría la mezcla y se lleva el pH a 8, aproximadamente, con hidróxido sódico acuoso al 10%.

= 16 =

Se acidifican 50 partes del producto así obtenido hasta pH 2 con adición de 4 cc de ácido fosfórico acuoso al 42% y se seca la mezcla durante un minuto a 220°C en película delgada.

5. El producto en polvo así obtenido presenta las características siguientes:

- Win = 16,92
- HWin = 7,50
- IA = 55,62.

10.

= . =

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 30817 A/74 del 20 de Diciembre de 1974.

15.

1.- Procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados de efecto retardado, con una liberación lenta y controlada de nitrógeno, constituidos por condensados de urea con formaldehído, que tienen valores de índice de actividad, porcentaje en nitrógeno del condensado insoluble en agua fría y porcentaje en nitrógeno insoluble en agua caliente comprendidos entre 48 y 58, 20 y 24 y 10 a 12 respectivamente, caracterizado por

20.

(a) poner en contacto formaldehído, urea y metanol en un medio reaccional acuoso en una relación molar de formaldehído/urea comprendida entre 2,0:1 y 2,5:1 y con una cantidad de metanol comprendida entre 4 y 10 moles por cada 100 moles de formaldehído y en condensar la mezcla en una primera etapa de condensación, a un pH del medio reaccional acuoso

25.

- comprendido entre 8 y 9,5 y a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C, hasta obtenerse un producto con una viscosidad comprendida entre 15 y 30 segundos, medida a 25°C en una copa Ford del n° 4;
5. (b) adicionar ácido fórmico al producto obtenido en (a) y condensar la mezcla acuosa resultante en una segunda etapa de condensación, a un pH comprendido entre 4,0 y 5,5 y a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C, hasta obtenerse un producto con una viscosidad comprendida entre 35 y 45 segundos medida a 25°C en una copa Ford del n° 4;
10. (c) neutralizar el producto obtenido en (b) hasta un pH comprendido entre 6,8 y 7,5;
- (d) adicionar urea al producto obtenido en (c) hasta que se alcanza una relación molar de formaldehído/urea comprendida entre 0,6:1 y 0,75:1 y condensar la mezcla acuosa resultante en una tercera etapa de condensación, a un pH comprendido entre 5,7 y 6,8 y a una temperatura comprendida entre 60 y 98°C hasta obtenerse un producto con una viscosidad comprendida entre 45 y 50 segundos medida a 25°C en una copa Ford del n° 4;
15. (e) calentar el producto obtenido en (d) a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y durante un periodo comprendido entre 0,5 y 5 minutos y recuperar los fertilizantes sólidos resultantes.
- 20.
25. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en a), b) y d) se opera a una temperatura comprendida entre 85 y 95°C.
- 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en a) se opera a un pH

= 18 =

comprendido entre 8 y 8,5, en b) a un pH comprendido entre 5,1 y 5,2 y en d) a un pH comprendido entre 6,5 y 6,6.

- 4.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
5. en a) se opera con una relación molar de formaldehído/urea del orden de 2:1 a 2,2:1 y con metanol en una cantidad de 6-7 moles por cada 100 moles de formaldehído.
- 5.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
10. en c) se neutraliza el producto con una solución acuosa de hidróxido sódico hasta un pH de 7-7,3.
- 6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
15. en d) se opera con una relación molar de formaldehído/urea del orden de 0,7:1.
- 7.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en d) se opera a través de 2 a 10 etapas de condensación en serie entre sí, adicionándose urea en cada etapa y manteniéndose valores decrecientes de la relación molar de formaldehído/urea entre cada etapa y la etapa subsiguiente.
20. 8.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en e) se opera a una temperatura del orden de 220°C durante un tiempo de 1 a 2 minutos.
25. 9.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para el calentamiento de e) se utiliza un secado por pulverización o un secado de película delgada.

10.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto alimentado en e) se acidifica previamente hasta un pH del orden de 2-4.

5. 11.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el producto alimentado en e) se mezcla previamente con una sustancia capaz de liberar ácido bajo las condiciones de e).

10. 12.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque dicha sustancia es una sal amónica de un ácido inorgánico.

13.- Procedimiento para la preparación de fertilizantes nitrogenados de efecto retardado.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Noviembre de 1975

P. a. JAIME SERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA