



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00271**

(22) Data de depozit: **20/04/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/05/2020** BOPI nr. **5/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**28/10/2016** BOPI nr. **1 0/2016**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **NEAMȚU CONSTANTIN,  
STR. SÔLD. CROITORU VASILE NR. 5,  
BL. 3, SC. A, ET. 7, AP. 42, SECTOR 5,  
BUÇUREȘTI, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**NEAMȚU C., POPESCU M. DIMA ȘT.,  
"LEACHING AND IN VITRO  
AGROCHEMICAL SCREENING FOR NEW  
SLOW RELEASE FERTILIZERS  
CONTAINING N, P, Ca AND Mg",  
ACADEMIC RESEARCH JOURNAL  
OF AGRICULTURAL SCIENCE AND  
RESEARCH, VOL. 3 (3), PP. 45-53, 2015;  
EP 1714951 B1**

(54) **ÎNGRĂȘĂMÂNT CHIMIC COMPLEX ȘI PROCEDEU  
DE OBȚINERE**



# RO 131443 B1

1           Invenția se referă la un îngrășământ chimic complex, conținând macroelemente azot  
și fosfor, și mezoelemente calciu și magneziu, cu eliberare redusă, și la un procedeu de  
3           obținere a acestuia.

5           Evoluția producției și consumului de îngrășăminte chimice este corelată în prezent  
de problemele asigurării protecției mediului și diminuării deșeurilor periculoase din atmosferă,  
7           sol și apă, inclusiv a celor generate de o utilizare excesivă a produselor agrochimice. Astfel,  
din cauza utilizării incomplete a îngrășămintelor chimice aplicate și, în special, a celor cu  
9           azot în agricultură, are loc impurificarea apelor curgătoare, a apelor freatice și a solului. S-a  
demonstrat că, în urma denitrificării în cazul îngrășămintelor clasice cu azot (în special uree),  
11           circa 60% din azot este spălat în sol sau volatilizat, și doar 40% din azotul aplicat fertilizează  
culturile agricole.

13           Din acest motiv, tot mai numeroase cercetări de perspectivă întreprinse pe plan inter-  
național vizează creșterea eficienței aplicării îngrășămintelor chimice, în sensul îmbunătățirii  
15           proprietăților fizice și chimice ale acestora și, în special, al creșterii gradului de utilizare a  
acestora, elaborarea unor noi sortimente pentru creșterea eficienței agrochimice a îngrășă-  
17           mintelor, care să asigure o eliberare treptată a nutrienților (slow-release), în concordanță cu  
nevoile și posibilitățile de asimilare a acestora de către plantele de cultură.

19           În termeni larg acceptați pe plan internațional, fertilizanții cu eliberare lentă și  
fertilizanții cu eliberare controlată sunt fertilizanți conținând minimum un nutrient mineral într-  
o formă de aplicare care:

21           - întârzie disponibilitatea acestora în procesul de preluare și utilizare de către plante  
după aplicare, sau

23           - oferă disponibilitate pentru plante o perioadă de timp semnificativ mai lungă decât  
un etalon considerat „fertilizant cu nutrienți rapid disponibili”.

25           Conform Standardului SR EN 13266/2001, un fertilizant poate fi descris ca fiind cu  
eliberare redusă (slow-release) dacă nutrientul (nutrienții) pe care îi conține îndeplinesc, în  
27           condiții clar definite, incluzând și aceea a unei temperaturi de 25°C, următoarele criterii:

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

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

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

35           Cele mai importante tipuri de îngrășăminte cu eliberare lentă și/sau controlată sunt:

37           - produse de condensare ale ureei (cu eliberare lentă);

39           - îngrășăminte acoperite sau încapsulate (eliberare controlată); drept agenți de  
acoperire sunt utilizați: sulful topit (în special pentru uree) sau o serie de polimeri sau  
41           copolimeri organici.

43           Îngrășămintele cu eliberare redusă, constând în produse de condensare ureo-formal-  
dehidică, au cea mai mare răspândire pe piața fertilizanților cu eliberare lentă și controlată,  
45           reprezentând circa 40% din consumul mondial de fertilizanți slow-release. Structural, aceștia  
reprezintă un amestec complex de metilol uree și produși de policondensare metilen-ureici  
47           cu diferite mase moleculare și lungimi ale catenei polimerice. Aceștia conțin, de asemenea,  
diverse cantități de uree nereacționată.

În funcție de gradul de policondensare, rezultă amestecuri complexe de fracții de  
43           polimeri ureo-formaldehidici, având solubilități diferite în apă.

45           Din literatura de brevete sunt cunoscute unele brevete care descriu obținerea de  
îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată, în scopul diminuării efectelor secundare (arsuri,  
47           levigare, volatilizare) și al utilizării cât mai complete de către plante a macroelementelor din  
compoziție.

# RO 131443 B1

Marea majoritate dintre aceste brevete descriu obținerea de îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată (slow-release) prin filmarea (acoperirea) granulelor preformate de fertilizant, cu diverse compoziții chimice peliculare cu biodegradabilitate variabilă, constând în sulf topit, cum este descris în brevetul **US 5560768**, sau copolimeri etilenă-vinilacetat sau compuși parafinici, ca în brevetul **EP 0276179**. Dezavantajul acestor procedee este dat de faptul că, odată degradată pelicula de acoperire (mecanic, chimic sau biologic), îngrășământul revine la comportamentul unui fertilizant obișnuit. Pe de altă parte, unii dintre compușii utilizați pentru acoperirea granulelor de fertilizant, precum parafinele, copolimerii etilenă-vinilacetat, sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili, constituind un factor de poluare pentru mediul înconjurător.

Este cunoscut din literatură că unele metale bivalente formează fosfați micști de amoniu, cu formula generală  $\text{MeNH}_4 \text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , în care Me reprezintă metale în general bivalente, care sunt puțin solubile în apă și în soluțiile din sol, și sunt surse de azot, fosfor, și metale care nu ard plantele. Aceste produse cu eliberare lentă de nutrienți sunt cunoscute de o lungă perioadă de timp, și fosfatul mixt de amoniu-magneziu (MAP) este folosit eficient ca îngrășământ special, în cazul în care concentrațiile scăzute de azot nu constituie o problemă. Totuși, concentrațiile scăzute de azot în fosfatul mixt de amoniu-magneziu și în alți fosfați de amoniu de metale bivalente similare au limitat sever utilitățile practice ale acestor produse ca surse de substanțe nutritive pe bază de azot și metal. Eliberarea inițială de N din acești compuși este foarte scăzută. Fosfații micști de metal-amoniu au fost preparați din soluții apoase de amoniac, acid fosforic și oxizi sau hidroxizi metalici bivalenți, sau fosfați de amoniu și oxizi metalici bivalenți sau hidroxizi. Brevetul **US 5019148** descrie o metodă în etape de preparare a unor fertilizanți sub formă de granule minerale omogene, cum ar fi fosfații de metal-amoniu (metalul este, de exemplu, magneziu, calciu etc.), prin reacția dintre o serie de acizi și baze, pentru a forma un adeziv chimic cu proprietăți fluide tranzitorii, care este solidificat pentru a forma un compus granulat cu proprietăți coligative puternice. Produsul este ulterior mărunțit prin mijloace mecanice, pentru a forma granule cu proprietăți plastice care au fost laminate pentru a forma în final granule sferoidale. Compușii polimerici de alchilen-uree cunosc, de asemenea, o utilizare comercială largă ca îngrășăminte cu azot, și asigură o mare parte din sursa de azot cu eliberare controlată sau lentă, utilizate în prezent. Sunt produse și folosite ca îngrășăminte cu eliberare lentă de azot, în special cele bazate pe compuși de condensare uree-formaldehidă, alături de cantități reduse de izobutilidendiuree sau crotonilidendiuree. Îngrășămintele alchilen-ureice sunt folosite sub formă de pulberi sau sub formă de granule care, în general, au rezistență scăzută la abraziune sau strivire, și nu prezintă capacitate de a rezista la acidifiere, astfel încât azotul se mineralizează sub acțiunea microbilor din sol la nitrat.

Brevetul **US 3705794** descrie un procedeu de obținere a unui fertilizant ureo-formaldehidic ce constă din următoarele faze: prepararea soluției de bază ureo-formaldehidice într-un raport uree:formaldehidă de 1,3:1...2,4:1; ajustarea pH-ului soluției inițiale; inițierea reacției de condensare dintre uree și formaldehidă, prin adăugarea unui material acid, în timp ce soluția este menținută la o temperatură de 135°F; încălzirea materialului astfel obținut, pentru definitivarea reacției de condensare și reducerea umidității materialului; definitivarea materialului la forma finală de particule.

Are loc un proces de policondensare a ureei cu formaldehidă, și nu o microîncapsulare a produselor utile.

Se cunosc, de asemenea, unele procedee de microîncapsulare a unor compuși utili liposolubili (insolubili în apă, solubili în diverși solvenți organici). Aproape toate procedeele cunoscute descriu producerea de microcapsule din materiale hidrofobe conținute într-un material insolubil sau nemiscibil cu apa, la interfața dintre faza continuă apoasă și faza

# RO 131443 B1

1 dispersă organică, fiind denumite procedee de microîncapsulare "ulei-în-apă". Ca principiu,  
acestea constau, în general, în prepararea unei dispersii de picături de fază organică  
3 hidrofobă (liofilă sau "ulei"), sau de substanțe organice nemiscibile cu apa (faza discontinuă)  
într-un mediu apos (faza continuă). Faza dispersă de ulei conține unul sau mai mulți mono-  
5 meri sau prepolimeri, iar microîncapsularea are loc prin supunerea emulsiei astfel formate,  
la o serie de condiții prestabilite de temperatură, pH și/sau agitare, pentru a determina poli-  
7 merizarea sau policondensarea monomerilor sau a prepolimerilor prezenți, rezultând micro-  
capsule cu învelișul polimeric ce îmbracă picăturile organice nemiscibile cu apa. Aceste pro-  
9 cedee au fost revendicate, de exemplu, în brevetele **US 4285720** și **US 4956129**, care  
descriu producerea de microcapsule dintr-un material poliureic și din polimer eterificat pe  
11 bază de uree și formaldehidă.

Literatura de specialitate conține informații legate de producerea microcapsulelor care  
13 conțin materiale hidrosolubile prin procedeul de microîncapsulare "apă-în-ulei". Un ase-  
menea procedeu de microîncapsulare prin procedeul "apă-în-ulei" este descris în brevetul  
15 **US 4157983**. Conform procedului, se realizează un amestec format dintr-un emulsificator,  
un lichid nemiscibil în apă, un prepolimer de uree-formaldehidă, un material care este solubil  
17 sau dispersabil în apă și care trebuie încapsulat, și apă. Amestecul este supus agitării con-  
trollate, pentru a se obține emulsia apă-în-ulei. Amestecul este ulterior tratat pentru a obține  
19 microcapsule prin solidificarea rășinii prepolimerice ureo-formaldehidice, în vederea obținerii  
unei matrice care încapsulează picăturile conținând compusul util, permițând separarea  
21 microcapsulelor polimerice solide cu conținut variabil de material dispersabil în apă. Pro-  
cedeu revendică doar microîncapsularea pentru o serie de produse care sunt dispersabile  
23 în faza apoasă, precum coloranți, și nu descrie încapsularea de îngrășăminte.

Într-un procedeu similar, brevetul **US 6113935** descrie microîncapsularea unor  
25 pesticide hidrosolubile precum paraquat, printr-un procedeu de policondensare la interfața  
apă-solvent a unui prepolimer ureo-formaldehidic sau melamino-formaldehidic în prezența  
27 unui catalizator acid prezent în emulsia de tip apă-în-ulei ce conține prepolimerul. Acest  
brevet nu descrie și nu revendică microîncapsularea de compoziții de îngrășăminte.

Brevetul **RO 127014** descrie un procedeu de obținere a unui îngrășămintă chimic,  
microîncapsulat, cu eliberare controlată, conținând N, P și K, în două etape distincte, prin  
31 realizarea unui prepolimer din uree și soluție apoasă de formaldehidă 37% în pH bazic,  
urmat de policondensare în emulsie a unei faze apoase conținând materialele fertilizante,  
33 inclusiv prepolimerul de la prima etapă, și o fază organică ce conține catalizatorul acid  
necesar procesului de policondensare. Procedeul utilizează ca sursă de formaldehidă soluție  
35 apoasă 37%, și necesită distilarea azeotropă a unei cantități mari de apă.

Brevetul **EP1714951 B1** descrie un fertilizant cu eliberare redusă, fiind un condensat  
37 ureo-formaldehidic ce poate cuprinde nutrienți multipli: K,  $\text{NH}_4^+$ , Fe, Cu, Zn, Mn, Mg care se  
obține prin reacția acidului fosforic cu clorura, hidroxidul, carbonatul de potasiu sau amoniu,  
39 după care masa de reacție se adaugă peste metilen, ureea obținută într-un reactor separat  
din uree și formaldehidă, aduse la un pH de 8...9 și o temperatură de 80°C, și se amestecă  
41 în topitură, pentru obținerea produsului de condensare care, în final, se granulează.

În literatura de specialitate se regăsește un studiu, **Neamțu, C., Popescu, M., Dima, Șt.** -  
43 "*Leaching and in vitro agrochemical screening for new slow release fertilizers containing*  
*N, P, Ca and Mg*", Academic Research Journal of Agricultural Science and Research, vol.  
45 3(3), pp. 45-53, martie 2015, al proprietăților de eliberare lentă pentru noi fertilizanți cu elibe-  
rare lentă care conțin N, P, Ca, Mg ca nutrienți, obținuți prin încapsulare în sisteme uree-for-  
47 maldehidă. Au fost testate sisteme cu eliberare redusă N-P-Ca, respectiv, N-P-Mg pentru  
determinarea proprietăților fizice și chimice ale fertilizanților, pentru evaluarea vitezei de  
49 extracție a nutrienților și a proprietăților agrochimice.

# RO 131443 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asocierea materiilor prime și stabilirea rapoartelor de asociere ale componentelor unui îngrășământ complex, precum și asocierea acestora cu etapele de procedeu și condițiile de lucru pentru a obține un îngrășământ complex cu eliberare redusă, pe bază de azot, fosfor, calciu și magneziu.	1 3
Îngrășământul complex cu eliberare redusă, pe bază de azot, fosfor, calciu și magneziu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituit din 17...20% azot total, 26...30% fosfor exprimat ca P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4...5% calciu și 2,5...3% magneziu, și minimum 75% din acesta are o granulație cuprinsă în intervalul 1...5 mm, iar gradul de levigabilitate al nutrienților determinat la 28 de zile este de 55...65% pentru azot și fosfor, și de 15...21% pentru calciu și magneziu.	5 7 9
Procedeul de obținere a unui îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă, sub formă de microcapsule aglomerate în granule, conform invenției, constă în formarea <i>in situ</i> a unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu, și încapsularea acestui material fertilizant, prin policondensarea în suspo-emulsie, într-o singură etapă, a ureei tehnice cu un precondensat tehnic ureo-formaldehidic, prin următoarea succesiune de etape:	11 13 15
a. acidularea unei suspensii apoase de dolomită amorfă cu acid fosforic 85% până la un pH de 0,5...2, urmată de adăugarea de uree și fosfat de amoniu în soluția apoasă și cantități de 1...3% carboximetilceluloză;	17
b. formarea unei soluții organice din toluen și 0,5...1,5% cuplu de surfactanți neionici cu HLB-uri diferite, unul sub 3 și celălalt peste 8, și un antispumant specific poli-alchil-siloxanic;	19 21
c. realizarea unei suspo-emulsii stabile, prin adăugarea sub agitare a soluției apoase peste soluția organică;	23
d. adăugarea în amestec a unui precondensat ureo-formaldehidic, când are loc un proces exoterm de policondensare ureo-formaldehidică cu încapsularea materialului fertilizant, cu menținerea pH-ului în domeniul 0,5...2,5 timp de 2...3 h;	25
e. neutralizarea masei de reacție cu un amestec de dolomită și caolină măcinată, când are loc și un proces de granulare a masei de fertilizant, cu limpezirea soluției organice;	27
f. filtrarea și uscarea granulelor de îngrășământ.	29
Avantajele procedurii conform invenției sunt următoarele:	
- procedeul permite obținerea unor îngrășăminte complexe conținând macroelemente și mezoelemente, cu conținut ridicat în componentele active din materii prime ieftine, accesibile și cu consumuri energetice reduse;	31 33
- permite obținerea unor îngrășăminte simple sau complexe cu eliberare redusă, având un grad de levigabilitate la 28 de zile redus, corespunzătoare Standardului SR EN 13266/2001;	35
- învelișul polimeric ureo-aldehidic în care sunt cuprinși nutrienții este total biodegradabil, având el însuși proprietăți de îngrășământ;	37
- este un procedeu relativ simplu, ce nu necesită instalații complexe, care poate fi implementat pe foarte multe instalații existente pe platformele chimice din țara noastră;	39
- nu folosește substanțe cu impact eco-toxicologic ridicat, care să pună în pericol sănătatea personalului de utilizare sau exploatare.	41
Se dau în continuare 4 exemple nelimitative de realizare a invenției.	43
<b>Exemplul 1</b>	
Într-un balon de sinteză cu 4 gâturi, cu o capacitate de 1500 ml, prevăzut cu agitare electrică, se prepară o soluție organică (faza continuă), constând în 700 ml toluen + 3 g surfactant neionic SABOSORB MO (sorbitan monooleat) + 2 g surfactant neionic LAURETH 9 (alcooli grași C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> etoxilați cu 9 moli de etilenoxid) și 1,5 g antispumant neionic DTC1. Se pornește agitarea și se agită energic pentru omogenizare 15 min, la temperatura ambiantă (soluția 1).	45 47 49

# RO 131443 B1

1 Separat, într-un balon de 1000 ml, sub agitare energetică, se prepară o soluție apoasă  
2 constând în 500 ml apă deionizată conținând 3% caboximetilceluloză (CMC), în care se  
3 adaugă în ordinea descrisă următoarele cantități de materii prime: 50 g dolomită amorfă fin  
4 măcinată (30...150  $\mu\text{m}$ , cu un conținut de 30...32% CaO și 18...21% MgO); sub agitare ener-  
5 gică se adaugă 70 g acid fosforic 85%, în decurs de 30 min, până la atingerea unui pH de  
6 0,5...1,5 și solubilizarea totală a dolomitei; se adaugă apoi 128 g fosfat monoamoniacal  
7 tehnic (MAP 12-61-0) și 132 g uree granule (46% azot). Temperatura amestecului se men-  
8 ține în intervalul 60...70°C pentru solubilizarea integrală a componentelor, apoi se răcește  
9 la temperatura de 35...40°C.

10 Cantitatea totală de uree ce a fost introdusă a fost calculată astfel încât să se asigure  
11 în final un raport molar uree/formaldehidă de 1,65/1.

12 La temperatura ambiantă, sub agitare continuă și foarte energetică, se adaugă treptat,  
13 în decurs de 15 min, soluția apoasă 2 peste soluția organică 1. Se realizează astfel o suspo-  
14 emulsie inversă foarte fină (de tip "apă-în-ulei"), în care picăturile mici de fază apoasă  
15 (conținând și particule fine de săruri solide cristalizate) sunt înconjurate de o masă organică  
16 de solvent organic. Se reduce apoi intensitatea agitării și se adaugă în masa de reacție,  
17 treptat, o cantitate de 72 g precondensat ureo-formaldehidic UF80, produs tehnic comerciali-  
18 zat de SC Viromet SA Victoria, conținând 57% formaldehidă, 23% uree și 20% apă. Are loc  
19 o reacție exotermă, iar temperatura crește autoterm la 60...70°C. Datorită pH-ului scăzut, în  
20 același timp are loc o inițiere rapidă a procesului de policondensare ureo-formaldehidică și  
21 reticulare avansată, cu precipitare abundentă a produsului de reacție, care înglobează  
22 suspo-emulsia de nutrienți.

23 Se menține masa de reacție în intervalul de temperatură 60...75°C, timp de 2 h,  
24 corectând ocazional pH-ul masei de reacție care trebuie menținut în domeniul 0,5...3. După  
25 această perioadă de timp, se neutralizează aciditatea masei de reacție adăugând încă 50 g  
26 dolomită împreună cu 150 g caolină calcinată și măcinată (20...75  $\mu\text{m}$ ), sub agitare continuă,  
27 dar ușoară. Are loc un proces de aglomerare a masei de precipitat în granule preponderent  
28 sferice, iar masa organică de solvent se limpezește. Se menține masa de reacție încă 30 min  
29 la temperatura de 60...75°C, apoi se răcește la temperatura ambiantă, și se filtrează gra-  
30 nulele de fertilizant din masa de solvent organic. Granulele de fertilizant separate prin filtrare  
31 se usucă la greutate constantă într-o etuvă de vid, prin menținere timp de 3 h la temperatura  
32 de 80...85°C. Se obțin 630 g granule de fertilizant; analiza dimensională arătând că 73%  
33 dintre acestea au dimensiunea cuprinsă în intervalul 1...4 mm.

34 Compoziția chimică a fertilizantului s-a efectuat astfel:

35 - azotul s-a determinat ca azot total, prin metoda Kjeldal;  
36 - fosforul s-a determinat prin metoda gravimetrică, ca  $\text{P}_2\text{O}_5$  total (solubil în acizi  
37 minerali);

38 - calciul și magneziul s-au analizat utilizând un aparat ICP-OES.

39 S-au obținut următoarele compoziții ale fertilizantului:

40 -  $\text{N}_{\text{total}} = 18,65\%$ ;

41 -  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}} = 27,11\%$ ;

42 -  $\text{Ca} = 4,54\%$ ;

43 -  $\text{Mg} = 2,72\%$ .

44 Activitatea de eliberare redusă a fertilizantului obținut s-a determinat prin teste de  
45 levigabilitate, efectuate conform standardului SR EN 13266/2001. Testele au fost efectuate  
46 în coloane de sticlă cu diametrul de 60 mm, înălțimea de 300 mm, prevăzute la partea inferi-  
47 oră cu o placă filtrantă; înălțimea utilă a coloanelor este de 250 mm.

# RO 131443 B1

Pentru realizarea experiențelor de levigare a îngrășămintelor, coloanele sunt umplute cu sol uscat timp de 24 h la temperatura camerei, cu fracția granulometrică cuprinsă între 1 și 2 mm. Coloanele se încarcă alternativ, începând de jos în sus, cu nisip (strat tampon), sol, îngrășământul utilizat pentru determinarea gradului de levigare, iar sol și nisip (strat tampon). Raportul masic îngrășământ-sol a fost de 10 g îngrășământ la 750 g sol. În coloana de levigare este introdus un senzor multifuncțional care înregistrează temperatura, umiditatea și conductivitatea.

Coloanele cu diametrul de 60 mm sunt udate zilnic cu 50 ml apă distilată, iar levigatul este colectat și analizat zilnic timp de 28 zile.

Procentul de levigare la 28 de zile pentru cei patru nutrienți din fertilizantul obținut au fost: %N<sub>total</sub> levigat = 55,5%; %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> levigat = 57,94%; %Ca levigat = 17,28%; %Mg levigat = 18,11%.

## Exemplele 2-4

Utilizând același procedeu descris la exemplul 1, s-au realizat o serie de experimentări în condiții similare, modificând corespunzător rapoartele molare uree-formaldehidă și pH-ul la faza de policondensare, precum și raportul masic caolină/dolomită. Rezultatele exemplurilor sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Ex.	Rap. molar U/F*	pH faza de policond.	Rap. masic caolină/dolomită (g./g.)	Analiza produsului solid				
				% granule 1-4 mm	% g/g N <sub>total</sub>	% g/g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% g/g Ca	% g/g Mg
2	1,75/1	0,5-1	125/100	794	1857	2733	478	265
3	1,85/1	1,5-2	175/100	747	1905	2803	446	273
4	2,1/1	2-2,5	200/100	691	1798	2755	412	252

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele testelor de levigabilitate la 18 de zile pentru produsele conform exemplurilor 2...4.

Tabelul 2

Ex.	% Nutrient levigat la 28 zile (% g/g)			
	Ntotal	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca	Mg
2	6214	5918	1592	1844
3	5887	6255	1706	2017
4	5990	644	1770	2067

# RO 131443 B1

1

## Revendicări

3

1. Îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă, pe bază de azot, fosfor, calciu și magneziu, **caracterizat prin aceea că** va conține 17...20% azot total, 26...30% fosfor exprimat ca  $P_2O_5$ , 4...5% calciu și 2,5...3% magneziu, și minimum 75% din acesta are o granulație cuprinsă în intervalul 1...5 mm.

7

2. Îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** gradul de levigabilitate al nutrienților, determinat la 28 de zile, este de 55...65% pentru azot și fosfor, și de 15...21% pentru calciu și magneziu.

9

3. Procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic complex, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta constă din următoarea succesiune de etape consecutive:

13

a. acidularea unei suspensii apoase de dolomită amorfă măcinată, cu acid fosforic 85% până la un pH de 0,5...2, urmată de adăugarea de uree și fosfat de amoniu în soluția apoasă, și cantități de 1...3% carboximetilceluloză, când are loc formarea *in situ* a unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu;

15

17

b. formarea unei soluții organice din toluen și 0,5...1,5% cuplu de surfactanți neionici cu HLB-uri diferite, unul sub 3 și celălalt peste 8, și un antispumant specific poli-alchilsiloxanic;

19

21

c. realizarea unei suspo-emulsii stabile, prin adăugarea sub agitare a soluției apoase de la etapa a peste soluția organică de la etapa b;

23

d. adăugarea peste suspo-emulsia obținută la etapa c a unui precondensat ureo-formaldehidic conținând 57% formaldehidă, 23% uree și 20% apă, când are loc un proces exoterm de policondensare ureo-formaldehidică, încapsularea materialului fertilizant, cu menținerea pH-ului în domeniul 0,5...2,5 timp de 2...3 h;

25

27

e. neutralizarea masei de reacție cu un amestec de dolomită și caolină măcinată, când are loc un proces de granulare a masei de fertilizant, cu limpezirea soluției organice;

29

f. filtrarea și uscarea granulelor de îngrășământ.

31

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** raportul molar uree:formaldehidă este de 1,64...2,1:1, pH-ul etapelor a, c și d este cuprins în intervalul 0,5...2,5, iar dolomita amorfă are un conținut minim de CaO de 28% și MgO de 15%.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 218/2020