

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 378**

51 Int. Cl.:

**C05C 9/00** (2006.01)

**C05G 3/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2004 PCT/EP2004/006864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2005 WO05033046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2004 E 04740277 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 1663910**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dicianodiamida y 1,2,4-triazol como granulados de fertilizante a base de urea, que contienen inhibidores de la nitrificación**

30 Prioridad:

**15.09.2003 DE 10342551**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH  
(100.0%)  
MOLLENSDORFER STRASSE 13  
06886 LUTHERSTADT WITTENBERG, DE**

72 Inventor/es:

**RADICS, UTE;  
NICLAS, HANS-JOACHIM;  
REINHARDT, PETRA;  
LÖFFLER, RALPH;  
NIENDORF, KLAUS;  
WACHSMUTH, HANS-JOACHIM;  
FRIEDRICH, HANS-JÜRGEN y  
LANGE, HEINZ**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

**ES 2 618 378 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de dicianodiamida y 1,2,4-triazol como granulados de fertilizante a base de urea, que contienen inhibidores de la nitrificación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicianodiamida y 1,2,4-triazol como granulados de fertilizante a base de urea, que contienen inhibidores de la nitrificación.

10 Se sabe en general que los fertilizantes que contienen amida y/o amonio están sujetos en el suelo a la nitrificación para dar el nitrato. Por regla general discurre el proceso de nitrificación más rápidamente que la absorción de nutrientes por la planta, lo que mediante eliminación por lavado del nitrato en regiones del suelo más profundas, inaccesibles a las raíces de las plantas o una reducción, que se desarrolla en condiciones anaeróbicas, del nitrato y nitrato para dar  $N_2$  y/o  $N_2O$  conduce a pérdidas de fertilizante y alteraciones medioambientales.

15 Mediante el uso de inhibidores de la nitrificación resultan posibilidades de conseguir, mediante retraso y regulación del proceso de nitrificación, un aprovechamiento de N mejorado con retroceso simultáneo de cargas medioambientales por el abono con nitrógeno. Como inhibidores de la nitrificación eficaces se ha propuesto un gran número de distintas sustancias y mezclas de sustancias (véase entre otros M. E. TRENKEL, Improving Fertilizer Use Efficiency - Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture; International Fertilizer Industry Association (ifa), París, diciembre de 1997).

20 Para el uso práctico, en particular en fertilizantes sólidos, son adecuados sólo algunos pocos de los principios activos propuestos para la inhibición de la nitrificación debido a sus propiedades químicas y físicas, que se oponen a una formulación estable de fertilizante-principio activo. Un principio activo que inhibe la nitrificación eficaz en su uso con fertilizantes de urea sólidos es la dicianodiamida (véanse los documentos DE 27 14 601, DE 29 22 436, DD 159 988, DE 35 43 920, DE 32 37 905, US 4.309.206, EP-A 19881, EP 0 908 430). Las soluciones técnicas se basan en la granulación común de una mezcla de dicianodiamida para obtener una solución de urea acuosa concentrada o para obtener una masa fundida de urea, que a continuación se llevan a la forma de gránulos de manera distinta. Para garantizar una acción inhibidora de la nitrificación segura han de incorporarse sin embargo proporciones comparativamente altas de dicianodiamida en la urea. En el documento EP 0 908 430 se introducen por ejemplo del 3 % al 10 % en peso de dicianodiamida, con respecto al peso de la masa fundida de urea.

30 En el empeño de reducir las cantidades de uso de dicianodiamida altas y con ello costosas se propusieron combinaciones de la dicianodiamida con otros compuestos que inhiben la nitrificación. Así se protege en el documento DD 222 471 la combinación de acción sinérgica de dicianodiamida con pirazoles sustituidos, preferentemente con 3-metilpirazol. Dado que 3-metilpirazol es líquido y además tiene una alta presión de vapor, está limitado un uso de esta combinación en fertilizantes líquidos.

35 En el documento EP 0 746 537 se detecta entre otras cosas una acción inhibidora de la nitrificación sinérgica de los dos compuestos de por sí eficaces sólo de manera moderada dicianodiamida y 1,2,4-triazol. Mezclados en la proporción en peso 10 : 1, la combinación de principios activos dicianodiamida/1,2,4-triazol muestra en un quinto de la cantidad de uso con respecto a N de la dicianodiamida sólo ya la misma acción inhibidora de la nitrificación. Esto permite una dosificación más baja de la mezcla de principios activos a la urea, lo que es deseable por motivos de costes.

El documento US 2002/098983 A1 se refiere a un agente de absorción para la agricultura, que pueda liberar de manera retardada fertilizantes, insecticidas, herbicidas y fungicidas así como un procedimiento para su preparación.

40 El documento US-A-5 951 736 divulga combinaciones de principios activos para inhibir o controlar la nitrificación.

El documento EP 06 231 620 A divulga un procedimiento para la formulación de pastas de resina de PVC con triazol.

El documento US-A-5 914 104 describe el uso de alumbre para inhibir la volatilización del amoníaco y para reducir la solubilidad del fósforo en gallinaza.

45 Los fertilizantes sólidos con inhibidores de la nitrificación añadidos deben facilitarse - al igual que fertilizantes sin aditivos - como gránulos estables, resistentes a la abrasión y que van a almacenarse sueltos en almacenes no climatizados durante varios meses de manera libre de apelmazamiento. En el caso de los fertilizantes mezclados con inhibidores de la nitrificación se agrega aún que durante un almacenamiento de varios meses no pueden producirse pérdidas de principio activo.

50 El contenido de agua residual en los gránulos debe ser lo más bajo posible para garantizar un almacenamiento sin problemas. Además, en el caso de urea y fertilizantes que contienen urea es un contenido de biuret limitado, debido a su acción fitotóxica, un criterio de calidad predeterminado. En el caso de los fertilizantes estabilizados con N usando combinaciones de principios activos debe mantenerse la proporción en peso predeterminada de la composición sinérgica en límites comparativamente estrechos durante la preparación y debe conservarse durante el almacenamiento.

55

La preparación de fertilizantes granulados a base de urea, que se realiza usando soluciones concentradas, masa fundida de urea o suspensión de masa fundida, conduce con el uso de 1,2,4-triazol además de la dicianodiamida de acuerdo con lo esperado a pérdidas por sublimación del 1,2,4-triazol. Además resulta la necesidad de instalar dispositivos de retención costosos para proporciones de triazol en el aire de escape de la instalación de granulación.

5 Además se determinó que durante el almacenamiento abierto de los gránulos de fertilizante que contienen dicianodiamida y 1,2,4-triazol durante espacios de tiempo más largos se producen también ya a temperatura ambiente pérdidas de triazol mediante sublimación, lo que ha de contrarrestarse.

Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de desarrollar procedimientos para la preparación de granulados de fertilizante a base de urea que contienen dicianodiamida y 1,2,4-triazol como inhibidores de la nitrificación, que ya no presenten los inconvenientes mencionados de la sublimación del 1,2,4-triazol mediante retención mejorada en la granulación de fertilizantes y el almacenamiento abierto. Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante el procedimiento definido en la reivindicación 1 y el uso indicado en la reivindicación 10. Ciertas ventajas y/o formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención así como del uso indicado de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

15 Por ejemplo puede aplicarse 1,2,4-triazol o bien como mezcla con compuestos que inhiben su sublimación según la reivindicación 1, sobre la superficie de gránulos del fertilizante que contiene urea, que contiene ya dicianodiamida o puede granularse en presencia de compuestos que inhiben la sublimación de 1,2,4-triazol según la reivindicación 1 con masa fundida o suspensión de masa fundida de fertilizante que contiene dicianodiamida.

20 Sorprendentemente se encontró que poli(alcohol vinílico) soluble en agua, polietilenimina o también condensados previos de urea-formaldehído así como en una variante de procedimiento especial también hidratos de sulfato de aluminio son adecuados en interacción con la urea para suprimir la sublimación de 1,2,4-triazol. En las soluciones de polímero acuosas, pudiéndose usar también mezclas de los polímeros mencionados, se introduce mediante disolución 1,2,4-triazol. Tras separar por evaporación la proporción de agua permanece adherido el 1,2,4-triazol con el polímero de manera fija sobre la superficie de gránulos y falta la sublimación normalmente habitual del 1,2,4-triazol. Para la mejor distribución sobre los gránulos pueden añadirse a las soluciones de polímero acuosas de manera conveniente aún compuestos tensioactivos no iónicos.

A partir de los estudios con una serie de otras sustancias poliméricas, que se conocen como material de revestimiento para gránulos de fertilizantes, tal como por ejemplo poliuretanos, poliureas, polietileno, derivados de celulosa sustituidos y parafina, resulta que estos compuestos no son adecuados para aplicar y fijar triazol sobre la superficie de gránulos de modo que ni se producen pérdidas por abrasión ni por sublimación. Esto tiene su causa en la falta en la mayoría de los casos de solubilidad del triazol en los compuestos de polímero insolubles en agua. En una serie de casos, en particular en las envolturas de revestimiento de polímero preparadas *in situ* compuestas de los monómeros, tal como por ejemplo de los poliuretanos y poliureas, se une de manera fija el triazol añadido mediante introducción en la estructura de polímero de modo que se pierde la acción inhibidora de la nitrificación.

35 Al disolver el triazol en la solución de polímero acuosa ha de prestarse atención a que se disuelva la cantidad total sin residuos y exista una solución del compuesto polimérico determinada de manera exacta en el contenido de triazol y agua para una dosificación exacta de la cantidad de adición a los gránulos de urea que contienen dicianodiamida. La solución aplicada sobre los gránulos cumple dos funciones: ésta sirve por un lado para la dosificación y adhesión del triazol sobre los gránulos, por otro lado actúa la capa de polímero que se forma tras el secado de los gránulos sobre la superficie de los gránulos como agente anti-apelmazamiento.

40 Para la acción inhibidora de la nitrificación en la combinación de dicianodiamida/1,2,4-triazol ha de mantenerse el cumplimiento de un determinado intervalo establecido mediante estudios experimentales en la proporción en peso de los dos componentes. La proporción en peso de dicianodiamida con respecto a 1,2,4-triazol debe oscilar en los límites de 13 : 1 a 7 : 1, de manea óptima de 10 : 1, para poder volverse completamente eficaz el efecto sinérgico de la combinación.

45 De acuerdo con una forma de realización preferente para un fertilizante de urea mezclado con inhibidores de la nitrificación se añade a la masa fundida de urea con mezclado turbulento, para la preparación de los gránulos de urea que contienen dicianodiamida, del 0,9 % al 1,1 % en peso, preferentemente el 1,0 % en peso, de dicianodiamida, con respecto al peso de la masa fundida de urea. La masa fundida de urea debía contener a este respecto menos del 0,5 % en peso de agua y menos del 0,5 % en peso de biuret. La dicianodiamida añadida se disuelve rápidamente en la masa fundida mantenida en movimiento de manera turbulenta, caliente a de 135 °C a 145 °C, de modo que puedan mantenerse los tiempos de permanencia entre 10 y 120 segundos, hasta que se aplique por pulverización la masas fundida de urea que contiene dicianodiamida a través de una boquilla de una sola sustancia en el lecho fluidizado con un tamaño de gota promedio de 250 a 500 µm sobre los gránulos de urea que contienen dicianodiamida finamente divididos ya formados previamente y se realice a de 70 °C a 90 °C la formación de gránulos. Tras la descarga de los gránulos del granulador de lecho fluidizado y la separación de la fracción de grano nominal se trata ésta en un tambor mezclador a de 30 °C a 40 °C con la cantidad ajustada de la solución de polímero acuosa que contiene triazol.

Como solución de polímero acuosa se usa o bien una solución acuosa aproximadamente al 20 % en peso de poli(alcohol vinílico) (masa molar del poli(alcohol vinílico) de 10.000 a 90.000, preferentemente de 20.000 a 50.000), una solución acuosa aproximadamente al 70 % en peso de condensado previo de urea-formaldehído estabilizado eventualmente con adición de amoníaco o mezclas de las dos soluciones de polímero. El condensado previo de urea-formaldehído se prepara de manera habitual a partir de los componentes en la proporción molar 1 : 1 y se estabiliza con 0,8 mol de amoníaco. Cuando se usan mezclas de las dos soluciones de polímero, entonces pueden mezclarse éstas en la proporción en peso de 95 : 5 a 80 : 20, preferentemente de 90 : 10 a 85 : 15 (solución de poli(alcohol vinílico) : solución de condensado previo de urea-formaldehído) antes de que se disuelva el triazol en esto. En la solución de polímero acuosa- indiferentemente si ésta contiene sólo poli(alcohol vinílico), condensado previo de urea-formaldehído o mezclas de los dos- se añade 1,2,4-triazol a temperatura ambiente hasta conseguir una solución al 35 % en peso. Esta solución se aplica por pulverización igualmente a temperatura ambiente con respecto a la cantidad sobre la fracción de grano nominal que procede del granulador de lecho fluidizado de los granúlos de urea que contienen dicianodiamida. A este respecto se ajusta la dosificación de modo que se aplique del 0,05 % al 0,20 % en peso, preferentemente del 0,085 % al 0,15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,10 % al 0,11 % en peso, de triazol sobre los granúlos. Esto corresponde entonces a la cantidad de adición del 0,24 % al 0,43 % en peso, preferentemente del 0,29 % al 0,31 % en peso, de la solución de polímero que contiene triazol con respecto a la cantidad de granúlos alimentados. Con esta dosificación se mantiene la proporción en peso de acción sinérgica para la óptima acción inhibitoria de la nitrificación de los componentes de principio activo dicianodiamida y triazol. Para la reducción del contenido de agua de los granúlos hasta por debajo del 0,12 % en peso antes del almacenamiento está conectado un secado suave con aire caliente a como máximo 80 °C.

Con el uso de fertilizantes de mezcla de urea-sulfato de amonio, pudiendo variar la proporción en peso de urea-sulfato de amonio, se ajusta el contenido de inhibidores de la nitrificación al contenido de nitrógeno del fertilizante de mezcla. La cantidad de adición se mide de manera conveniente de modo que en una proporción en peso ajustada de dicianodiamida/1,2,4-triazol de 10 : 1, la proporción de inhibidor de la nitrificación en el fertilizante, con respecto al contenido de N, asciende a entre el 2,0 % y el 2,5 % en peso. En la variante de procedimiento de la aplicación en superficie del 1,2,4-triazol sobre los granúlos del fertilizante de mezcla de urea-sulfato de amonio, que contienen la dicianodiamida se aplica 1,2,4-triazol disuelto en el poli(alcohol vinílico) acuoso de la misma manera que en el fertilizante de urea, después se secan los granúlos y debido a la elevada higroscopicidad del fertilizante de mezcla se trata posteriormente de manera conveniente aún con un agente de hidrofobización parafínico.

Se encontró igualmente de manera sorprendente que determinados aditivos de granulación, añadidos a la masa fundida o suspensión de masa fundida de urea, reducen la sublimación del 1,2,4-triazol disuelto en la masa fundida de urea. En este sentido actúan los condensados previos de urea-formaldehído con combinaciones de fertilizante libres de sulfato de amonio y los hidratos de sulfato de aluminio con más de 6 moléculas de agua de cristalización en la molécula con urea y fertilizantes de mezcla de urea. La combinación de los dos aditivos de granulación no es posible, dado que el condensado previo de urea-formaldehído condensa de manera no controlada bajo la acción de hidratos de sulfato de aluminio.

En una forma de realización preferente para urea mezclada con inhibidores de la nitrificación se añade a la masa fundida de urea, que contiene disuelto del 0,5 % al 1,0 % en peso de un condensado previo de urea-formaldehído al 80 % en peso, del 0,9 % al 1,1 % en peso, preferentemente el 1,0 % en peso, de dicianodiamida y del 0,085 % al 0,15 % en peso, preferentemente del 0,10 % al 0,11 % en peso, de 1,2,4-triazol a de 135 °C a 145 °C con mezclado turbulento. Los dos componentes se disuelven muy rápidamente en la masa fundida de urea, de modo que el tiempo de permanencia hasta la granulación puede mantenerse de manera muy breve.

Si se añade triazol al aditivo de granulación condensado previo de urea-formaldehído directamente antes de su mezclado con la masa fundida de urea, existe el riesgo de una fijación del triazol como 1,2,4-triazol-1-ilmetilurea. En este compuesto, el 1,2,4-triazol no muestra acción inhibitoria de la nitrificación, lo que equivale por consiguiente a una inactivación del triazol añadido. En el caso de la adición del 1,2,4-triazol a la masa fundida de urea con el coadyuvante de granulación condensado de urea-formaldehído no tiene lugar la reacción perturbadora de la inactivación de triazol debido a la dilución de los dos componentes reactivos.

La forma de realización preferente con respecto al uso del hidrato de sulfato de aluminio, por ejemplo  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , se basa en que el 1,2,4-triazol se añade al hidrato de sulfato de aluminio ya antes de la adición a la masa fundida de urea, sin embargo a este respecto se mantiene corto el tiempo de permanencia hasta la entrada en la masa fundida de urea. En la masa fundida de urea se introduce una mezcla del 0,085 % al 0,15 % en peso, preferentemente del 0,10 % al 0,11 % en peso, de 1,2,4-triazol y del 0,5 % al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,7 % al 1,0 % en peso, de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . La masa fundida de urea puede contener ya disuelto a este respecto del 0,9 % al 1,1 % en peso, preferentemente el 1,0 % en peso, de dicianodiamida como componente inhibitorio de la nitrificación adicional. La adición posterior de la dicianodiamida tras la incorporación de la mezcla de triazol-sulfato de aluminio con mantenimiento de las cantidades de adición mencionadas es igualmente posible.

En una forma de realización especial se hace reaccionar el hidrato de sulfato de aluminio con una cantidad parcial de la urea en la proporción molar de 20 a 35 : 1 con agitación durante un espacio de tiempo de 10 a 30 minutos a de 130 °C a 150 °C, preferentemente a 140 °C. A este respecto se evapora la cantidad principal de agua de hidratación liberada de la masa fundida de urea enriquecida con el sulfato de Al, lo que es ventajoso para el mantenimiento de

bajos contenidos de agua residual en la urea procesada posteriormente. A este respecto se transforma una proporción del sulfato de Al en compuestos de aluminio insolubles en agua, lo que es importante para la elevada resistencia de los gránulos resultantes. Al final de la reacción previa ("masa fundida previa") entre urea e hidrato de sulfato de aluminio se añade 1,2,4-triazol. La cantidad de adición de 1,2,4-triazol resulta de la proporción de mezcla de la masa fundida previa con respecto a la cantidad principal de la masa fundida de urea que contiene ya dicianodiamida antes de la granulación en caso de tomar como base la proporción en peso de dicianodiamida-triazol de 10 : 1. Cuando por ejemplo 1 parte de la masa fundida previa de urea que contiene sulfato de aluminio-triazol se mezcla con 10 partes de la masa fundida de urea-dicianodiamida con el 1 % en peso de contenido de dicianodiamida, debe estar contenido el 1 % en peso de triazol en la masa fundida previa para garantizar el contenido deseado en el producto final de inhibidor de la nitrificación.

La granulación de las masas fundidas dotadas de los aditivos de granulación se realiza de manera análoga como en la preparación de los gránulos de urea que contienen sólo la dicianodiamida. Bajo la influencia de los coadyuvantes de granulación pueden conservarse sin embargo temperaturas reducidas en el lecho fluidizado para la formación de gránulos, lo que actúa favorablemente, de manera adicional a la acción de fijación de triazol de los aditivos mencionados, sobre la presión de sublimación en el triazol. La fracción de grano nominal del granulado se trata con del 0,20 % al 0,25 % en peso de un agente anti-apelmazamiento. El uso de agentes de unión a triazol como agentes anti-apelmazamiento, como las soluciones de polímero acuosas ya mencionadas, proporciona una seguridad adicional frente a las pérdidas por sublimación indeseadas del triazol contenido en el producto durante el almacenamiento abierto de los gránulos de fertilizante.

Con el uso de una suspensión de masa fundida de urea-sulfato de amonio pueden usarse hidratos de sulfato de aluminio de manera análoga como en caso de urea para evitar la sublimación de 1,2,4-triazol durante la granulación del fertilizante de mezcla.

En la forma de realización preferente para una fertilizante de mezcla de urea-sulfato de amonio dotado de inhibidor de la nitrificación con proporciones en peso iguales de los dos componentes de fertilizante se añade el triazol al hidrato de sulfato de aluminio anteriormente a su adición a la suspensión de masa fundida de urea-sulfato de amonio que contiene dicianodiamida, manteniéndose corto el tiempo de permanencia de la mezcla de triazol/hidrato de sulfato de aluminio hasta la adición a la suspensión de masa fundida. La dicianodiamida está contenida en la suspensión de masa fundida en una concentración del 0,5 % al 0,9 % en peso, preferentemente del 0,60 % al 0,70 % en peso. El triazol y  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$  se mezclan entre sí de modo que en la suspensión de masa fundida antes de la granulación está contenido del 0,05 - 0,09 % en peso, preferentemente del 0,06 % al 0,07 % en peso, de triazol y del 0,5 % al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,7 % al 0,9 % en peso, de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ . Los gránulos del intervalo de grano nominal dotados de estos aditivos se tratan con del 0,15 % al 0,30 % en peso, preferentemente del 0,20 % al 0,25 % en peso, de un agente de acondicionamiento de acción hidrófoba parafínico.

A continuación se describe la invención mediante ejemplos.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Granulación de masa fundida de urea que contiene dicianodiamida y triazol sin otros aditivos*

1. En una instalación de granulación de lecho fluidizado a escala piloto se granuló una masa fundida de urea, en la que estaban contenidos disueltos el 1,0 % en peso de dicianodiamida (DCD) y el 0,12 % en peso de triazol (TZ), usando una boquilla de una sola sustancia (VKD 0,29). La instalación trabaja con una presión de pulverización de 150 kPa con una velocidad de aire turbulento de 10 m/s. La temperatura de masa fundida ascendía a 140 °C, la temperatura del aire turbulento se mantuvo a 40 °C. Sobre 300 g de granulado base se aplicaron por pulverización 1,2 kg de la masa fundida.

De tres ensayos en paralelo para la determinación de las tasas de recuperación de la dicianodiamida y del triazol durante la granulación en lecho fluidizado sin otros aditivos se determinaron los siguientes valores.

Ensayo	Contenido de DCD (% en peso)	Contenido de TZ (% en peso)	Recuperación (% en peso)	
			DCD	TZ
1	0,95	0,09	95	75
2	0,96	0,10	96	83
3	1,00	0,08	100	67

El triazol muestra pérdidas por sublimación en las condiciones mencionadas de la granulación en lecho fluidizado de la masa fundida de urea.

2. Los resultados de laboratorio para la granulación de masa fundida de urea que contiene dicianodiamida y triazol con respecto a la recuperación de los componentes inhibidores de la nitrificación añadidos se comprobaron en un ensayo de producción. La instalación de producción para la granulación en lecho fluidizado trabaja igualmente con boquillas de una sola sustancia para la alimentación de masa fundida en el lecho fluidizado.

5 Las condiciones de ensayo eran:

- temperatura de masa fundida: <140 °C
  - caudal de masa fundida: aprox. 20 t/h
  - temperatura de aire burbujeante: <30 °C
  - temperatura de entrada de aire turbulento: <15 °C
- 10
- temperatura de aire de escape del granulador: <75 °C
  - dosificación de dicianodiamida: 185 kg/h (= 0,925 % en peso de DCD)
  - dosificación de triazol: 21,6 kg/h (= 0,108 % en peso de TZ)

15 En promedio de la carga de producción total se recuperaron el 0,9 % en peso de DCD y el 0,08 % en peso de TZ en los gránulos de urea. Con ello se comprobó en el ensayo de producción el resultado de la granulación en lecho fluidizado a escala piloto en cuanto a las tasas de recuperación de dicianodiamida y triazol.

### Ejemplo 2

*Granulación de suspensión de masa fundida de urea-sulfato de amonio que contiene dicianodiamida y triazol sin otros aditivos*

20 En la instalación de producción para la preparación de fertilizante de mezcla de urea-sulfato de amonio con una proporción de mezcla de aprox. 50 : 50 se añadió a modo de prueba la mezcla de inhibidores de la nitrificación dicianodiamida/triazol en la proporción en peso de 10 : 1 antes de la granulación en lecho fluidizado de la suspensión de masa fundida.

Las condiciones de ensayo eran las siguientes:

- 25
- temperatura de la suspensión de masa fundida: 139 °C
  - caudal: 20 t/h
  - temperatura de aire burbujeante: 70 °C
  - coadyuvante de granulación: 0,9 % en peso de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$
  - dosificación de dicianodiamida: 140 kg/h (= 0,7 % en peso de DCD)
  - dosificación de triazol: 18 kg/h (= 0,09 % en peso de TZ)

30 En promedio de la carga de producción total se recuperó la dicianodiamida con el 0,68 % en peso casi completamente, por el contrario el triazol con el 0,07 % en peso en los gránulos mostró una recuperación de sólo aprox. el 78 % en peso. Las cantidades residuales de triazol eran pérdidas por sublimación en el flujo de aire turbulento.

### Ejemplo 3

35 *Aplicación en superficie de triazol sobre gránulos de urea que contienen dicianodiamida*

1. Por medio de solución acuosa al 25 % en peso de poli(alcohol vinílico)

40 a) El producto de partida era gránulos de urea que contienen el 1,0 % en peso de dicianodiamida preparados en la instalación de granulación en lecho fluidizado a escala piloto. El componente triazol se aplicó superficialmente sobre los gránulos por medio de solución acuosa al 25 % en peso de poli(alcohol vinílico), en la que se había disuelto el 35 % en peso de triazol. Se trataron 500 g de gránulos de urea que contienen dicianodiamida a temperatura ambiente en un granulador de disco de laboratorio colocado de manera inclinada, giratorio, con aproximadamente 2 g de la solución de triazol al 35 % en peso en poli(alcohol vinílico) acuoso con pulverización fina por medio de una pistola de pulverización. Para la mejor distribución de la solución sobre las superficies de gránulos se añadió a ésta un aditivo tensioactivo. La cantidad aplicada de solución se determinó por medio de medición de peso diferencial. Inmediatamente tras el tratamiento de superficie se secaron los gránulos aún sobre el disco giratorio con aire caliente (secador). Los gránulos secados contenían en promedio el 0,1 % en peso de triazol además del 1,0 % en peso de dicianodiamida introducida de manera fundida.

50 b) En un ensayo de producción se trataron gránulos de urea que contienen el 0,93 % en peso de dicianodiamida directamente tras abandonar la instalación de granulación en lecho fluidizado con un caudal de 20 t/h en el tambor de acondicionamiento conectado posteriormente con 61,6 kg/h de una solución de triazol al 35 % en peso en poli(alcohol vinílico) acuoso (contenido de sólido de aprox. el 25 % en peso). A continuación llegaron los gránulos al secado, donde se redujo el contenido de agua con aire caliente a aprox. 80 °C hasta <0,15 % en peso. Los gránulos contenían el 0,91 % en peso de dicianodiamida y el 0,1 % en peso de triazol.

55

## 2. Por medio de condensado acuoso de urea-formaldehído

El producto de partida era también en este caso gránulos de urea mezclados con el 0,98 % en peso de dicianodiamida, sobre cuya superficie pudo aplicarse triazol. El condensado previo de urea-formaldehído se preparó de manera habitual mediante reacción de los componentes urea y formaldehído en la proporción molar 1 : 1, se estabilizó con 0,8 mol de amoníaco y se llevó a un contenido de sólidos de aprox. el 70 % en peso. En esta solución acuosa se añadió triazol hasta conseguir una solución al 35 % en peso.

De manera análoga como se ha descrito en 1a) en este ejemplo, se trataron 500 g de los gránulos de urea que contienen dicianodiamida en un granulador de disco de laboratorio con 2 g de la solución de triazol en el condensado previo de urea-formaldehído por medio de una pistola de pulverización y tras la aplicación de triazol se secaron con aire caliente. Los gránulos obtenidos tras el secado contenían en promedio el 0,95 % en peso de dicianodiamida y el 0,12 % en peso de Triazol.

## 3. Por medio de mezclas de las soluciones acuosas de poli(alcohol vinílico) y condensado previo de urea-formaldehído

Se mezclaron 8 g de solución acuosa de poli(alcohol vinílico) con aditivo tensioactivo con 2 g de solución aprox. al 70 % en peso de condensado previo de urea-formaldehído y en esto se disolvieron 3,5 g de triazol. De la manera descrita anteriormente se pulverizaron 500 g de gránulos de urea que contienen dicianodiamida (1,0 % en peso de dicianodiamida) con 2 g de la solución de mezcla de poli(alcohol vinílico) y condensado previo de urea-formaldehído con triazol disuelto y a continuación se secaron. Los gránulos obtenidos tras el secado contenían en promedio el 0,98 % en peso de dicianodiamida y el 0,10 % en peso de triazol.

20 **Ejemplo 4***Aplicación en superficie de triazol sobre gránulos de urea-sulfato de amonio que contienen dicianodiamida*

a) Sobre gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio con el 0,69 % en peso de contenido de dicianodiamida se aplicó superficialmente triazol, disuelto en poli(alcohol vinílico) acuoso. En la solución al 25 % en peso de poli(alcohol vinílico), que contenía aún un aditivo de tensioactivo, se había disuelto un 20 % en peso de triazol. Sobre 500 g de los gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio que contienen dicianodiamida se aplicaron a temperatura ambiente en un granulador de disco de laboratorio colocado de manera inclinada, giratorio, 1,9 g de la solución al 20 % en peso de triazol en poli(alcohol vinílico) acuoso con pulverización fina por medio de una pistola de pulverización. La cantidad aplicada se determinó por medio de medición del peso diferencial. Inmediatamente tras el tratamiento de superficie, que se controló en su acción mediante tinción de la solución, se realizó aún en el disco giratorio un secado con aire caliente (secador). Los gránulos secados contenían en promedio el 0,69 % en peso de dicianodiamida y el 0,071 % en peso de triazol.

b) En un ensayo de producción se trataron gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio con el 0,65 % en peso de contenido de dicianodiamida directamente tras abandonar la instalación de granulación en lecho fluidizado con un caudal de 20 t/h en el tambor mezclador conectado posteriormente con 56 kg/h de una solución al 25 % en peso de triazol en poli(alcohol vinílico) acuoso (contenido de sólidos de aprox. el 25 % en peso). A continuación llegaron los gránulos al secado, donde se redujo el contenido de agua con aire caliente a aprox. 80 °C hasta <0,15 % en peso. De manera habitual se trató entonces el granulado con el 0,20-0,25 % en peso de agente de hidrofobización parafínico. El granulado de mezcla de urea-sulfato de amonio estabilizado con N contenía en promedio de las muestras el 0,63 % en peso de dicianodiamida y el 0,070 % en peso de triazol.

40 **Ejemplo 5***Granulación de masa fundida de urea que contiene dicianodiamida y triazol con aditivos*

## 1. Aditivo de condensado de urea-formaldehído

En el granulador de lecho fluidizado a escala piloto se granuló masa fundida de urea, que contiene el 0,6 % en peso de condensado previo de urea-formaldehído (85 % en peso de proporción de sólidos), el 1,0 % en peso de dicianodiamida y el 0,1 % en peso de triazol - en cada caso con respecto a la cantidad de urea. El condensado previo de urea-formaldehído se había preparado, como en todos los ejemplos, a partir de los componentes urea, formaldehído y amoníaco en la proporción molar 1 : 1 : 0,8. La recuperación de la dicianodiamida y del triazol en los gránulos resultantes se encontraba en cuatro ensayos en respectivamente del 96 - 100 % en peso, con lo que se vuelve clara la acción de supresión de la sublimación en el triazol, por ejemplo con respecto a las tasas de recuperación en el ejemplo 1.

2. Aditivo de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ 

a) En una reacción previa se fundieron conjuntamente 13 g de urea y 4,8 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$  durante 10 minutos a 140 °C con agitación, después se añadieron 1,6 g de triazol a la masa fundida y se dejaron durante otros 5 minutos a 135 -140 °C. Tras el desarrollo de esta reacción previa se mezcló agitando la mezcla fundida

en 1000 g de masa fundida de urea, que contenía el 1 % en peso de dicianodiamida y se alimentó al granulador de lecho fluidizado a escala piloto. Los gránulos resultantes contenían además del 0,48 % en peso de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , el 0,98 % en peso de dicianodiamida y el 0,09 % en peso de triazol.

- 5 b) En el ensayo técnico se introdujeron en 711 kg/h de masa fundida de urea con agitación continuamente 289 kg/h de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  y se mantuvo la masa fundida a este respecto durante 15 minutos a 135 - 140 °C. Los vapores producidos por encima de la masa fundida se separaron por filtración con succión. Tras los 15 minutos se añaden 210 kg/h de dicianodiamida y 21 kg/h de triazol y se agitan durante otros 5 minutos a 135 °C. Después se dosifica esta masa fundida previa a 21 t/h de masa fundida de urea antes de su granulación para obtener un granulado con el 1,0 % en peso de dicianodiamida y el 0,1 % en peso de triazol, lo que se comprobó mediante valores de análisis.

### Ejemplo 6

#### *Granulación de suspensión de masa fundida de urea-sulfato de amonio que contiene dicianodiamida y triazol*

15 El aditivo de granulación  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  y triazol se mezclan antes de la adición a la suspensión de masa fundida de urea-sulfato de amonio en la proporción en peso de 13 : 1. Con respecto a la suspensión de masa fundida se usan el 0,9 % en peso de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  y el 0,07 % en peso de triazol. Esta mezcla de reacción se añade mezclando a la suspensión de masa fundida con agitación, estando contenido el 0,7 % en peso de dicianodiamida ya en la suspensión de masa fundida.

20 En el ensayo de producción con 20 t/h de caudal se mezclaron 180 kg/h de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  con 14 kg/h de triazol y a continuación se introdujeron en la suspensión de masa fundida con fuerte agitación. Anteriormente se habían añadido ya 140 kg/h de dicianodiamida a la suspensión de masa fundida de urea-sulfato de amonio en la proporción de 50 : 50. Los gránulos resultantes se trataron a continuación en un tambor mezclador con del 0,20 - 0,25 % en peso de un agente de hidrofobización parafínico. Los valores de análisis de las muestras promediadas mostraron el 0,7 % en peso de dicianodiamida y el 0,069 % en peso de triazol.

### Ejemplo 7

#### 25 *Ensayo de sublimación de triazol*

La supresión de la sublimación del triazol en la preparación de los gránulos de urea que contienen dicianodiamida y triazol se vuelve clara a través de las tasas de recuperación del triazol añadido. La supresión de la sublimación de triazol durante el almacenamiento abierto de los gránulos de urea que contienen triazol mediante los aditivos se comprobó en un ensayo rápido de reducción de tiempo y mediante ensayos de almacenamiento de cargas más grandes en el almacén de fertilizantes.

#### 1. Ensayo rápido de laboratorio

35 Cada 50 g de los gránulos de urea o gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio preparados según los ejemplos 3 a 6 con triazol aplicado superficialmente e introducido en los gránulos además de la dicianodiamida en cada caso introducida se expusieron en un recipiente cerrado a 40 °C durante 8 horas a un flujo de aire de aprox. 5 l/h. El aire que abandona el recipiente con la muestra se conduce por un frasco de lavado con ácido fosfórico al 10 % en peso para absorber triazol eventualmente sublimado. En cada caso se realizaron 3 muestras paralelas y se evaluaron. En ningún caso pudo detectarse triazol en la solución de absorción.

#### 2. Contenidos de triazol tras el almacenamiento en el almacén de fertilizantes

40 En apilamientos de ensayo con cantidades de almacenamiento entre 50 t y 450 t se determinó analíticamente el contenido de dicianodiamida y triazol en la urea granulada en distintas profundidades del apilamiento y con duración de almacenamiento creciente de la muestra extraída.

Contenido de triazol de gránulos de urea (dicianodiamida introducida mediante granulación, triazol superficialmente)

#### a) Agentes de formulación: poli(alcohol vinílico) acuoso + tensioactivo

Toma de muestras	Contenido inicial (% en peso)	Contenido tras 21 d (% en peso)
Superficie	0,10	0,09
5 cm de profundidad		0,10
50 cm de profundidad		0,10

45

b) Agentes de formulación: condensado previo de urea-formaldehído acuoso

Toma de muestras	Contenido inicial (% en peso)	Contenido tras 23 d (% en peso)
Superficie	0,09	0,07
5 cm de profundidad		0,08
50 cm de profundidad		0,09

5 Contenido de triazol de gránulos de urea (dicianodiamida + triazol introducido mediante granulación con adición de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ), aditivo de agente anti-apelmazamiento: 0,20 % en peso de poli(alcohol vinílico) acuoso + tensioactivo, secado con aire caliente

Toma de muestras	Contenido inicial (% en peso)	Contenido tras 21 d (% en peso)
Superficie	0,11	0,09
5 cm de profundidad		0,10
50 cm de profundidad		0,11

En dos apilamientos de ensayo con aprox. 50 t de producto se determinó analíticamente el contenido de triazol (además de dicianodiamida) en el fertilizante de mezcla de urea-sulfato de amonio almacenado en distintas profundidades de apilamiento y con duración de almacenamiento creciente de muestras extraídas.

10 Contenido de triazol de gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio (dicianodiamida introducida mediante granulación, triazol superficialmente)

Toma de muestras	Contenido inicial (% en peso)	Contenido tras 42 d (% en peso)
5 cm de profundidad	0,065	0,060
25 cm de profundidad		0,062
50 cm de profundidad		0,060

Contenido de triazol de gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio (dicianodiamida y triazol con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  introducidos mediante granulación)

Toma de muestras	Contenido inicial (% en peso)	Contenido tras 42 d (% en peso)
5 cm de profundidad	0,069	0,061
25 cm de profundidad		0,060
50 cm de profundidad		0,068

15

### Ejemplo 8

#### Ensayo de apelmazamiento

20 Sin medidas preventivas, los aditivos tales como dicianodiamida y triazol en los gránulos de urea o sobre su superficie elevan la tendencia al apelmazamiento durante el almacenamiento. Por tanto, en la preparación de gránulos de fertilizante a base de urea, que contienen dicianodiamida y triazol debe garantizarse, además de la supresión de la sublimación de triazol, una protección suficiente contra el apelmazamiento de los gránulos en el almacenamiento abierto. El ensayo de apelmazamiento comparativo en el laboratorio proporciona información sobre la tendencia al apelmazamiento de la formulación de fertilizante sometida a ensayo.

25 En el ensayo de apelmazamiento se exponen 50 g de cantidad de muestra durante 24 horas a presión de 600 kPa en una forma cilíndrica normalizada. A continuación se mide en el cuerpo moldeado extraído la fuerza en N que es necesaria para destruir la probeta. Altas aplicaciones de fuerza pueden concluir una alta tendencia al apelmazamiento.

En comparación resultan de 10 mediciones los siguientes valores de ensayo de apelmazamiento:

N.º de orden	Producto	Aplicación de fuerza (N)
1	urea granulada sin aditivos	30-50
2	urea + 5 % en peso de dicianodiamida fundida	95 - 115
3	urea + 1 % en peso de dicianodiamida fundida + 0,1 % en peso de triazol superficialmente	40 - 55
4	urea + 1 % en peso de dicianodiamida + 0,1 % en peso de triazol fundido	35-50
5	urea-sulfato de amonio (50 : 50) + 0,9 % en peso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	25-40
6	urea-sulfato de amonio (50 : 50) + 0,9 % en peso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ + 0,65 % en peso de dicianodiamida fundida + 0,065 % en peso de triazol superficialmente	30-45
7	como n.º 6, sin embargo dicianodiamida + triazol fundido	25-40

5 Los gránulos estaban tratados generalmente con poli(alcohol vinílico) acuoso + tensioactivo (0,2 % en peso) y secados hasta contenidos de  $\text{H}_2\text{O}$  <0,12 % en peso. Los gránulos de mezcla de urea-sulfato de amonio se habían mezclado adicionalmente con un agente de hidrofobización parafínico y anti-apelmazante.

### Ejemplo 9

#### Ensayo de abrasión

En el caso del triazol aplicado sobre la superficie de gránulos debe ser éste resistente a la abrasión para garantizar la composición del fertilizante caracterizado por el contenido de dicianodiamida y triazol.

10 En el ensayo de abrasión se dejan aprox. 150 g de granulado pesado hasta 0,1 mg de exactitud y previamente tamizado, en un tambor giratorio en condiciones estándar con alojamientos durante 1 hora a 80 revoluciones/minuto. Después se tamiza de nuevo la muestra y el residuo de tamizado >1 mm se pesa y se establece una relación con respecto a la cantidad de caudal. Cada medición se repite al menos tres veces y a partir de esto se forma el valor promedio. Se obtuvieron los siguientes resultados.

N.º de orden	Producto	Abrasión (% en peso)
1	urea granulada sin aditivos	0,31
2	urea + 1 % en peso de dicianodiamida fundida + 0,1 % en peso de triazol superficialmente	0,30
3	urea+ 1 % en peso de dicianodiamida + 0,1 % en peso de triazol fundido	0,22
4	urea-sulfato de amonio (50 : 50) + 0,9 % en peso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	0,43
5	urea-sulfato de amonio (50 : 50) + 0,9 % en peso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ + 0,65 % en peso de dicianodiamida fundida + 0,065 % en peso de triazol superficialmente	0,46
6	como n.º 5, sin embargo dicianodiamida + triazol fundidos	0,42

15

### Ejemplo 10

#### Resistencia de gránulos

20 La resistencia de gránulos es un criterio de calidad importante para el cambio y el almacenamiento en un apilamiento. La resistencia estática se determina en gránulos con 3,15 mm de diámetro mediante aplicación de presión en un aparato de prueba (empresa Zwick) y se mide en N/gránulo. El valor se promedia a partir de 20 mediciones individuales.

ES 2 618 378 T3

N.º de orden	Producto	Resistencia estática (N/gránulo)
1	urea granulada sin aditivos	32 - 35
2	urea + 5 % en peso de dicianodiamida fundida	39-43
3	urea + 1 % en peso de dicianodiamida fundida	30-33
4	urea + 1 % en peso de dicianodiamida fundida + 0,1 % en peso de triazol superficialmente	30-33
5	urea + 1 % en peso de dicianodiamida + 0,1 % en peso de triazol fundido con aditivo de hidrato de $Al_2(SO_4)_3$	35-39
6	urea-sulfato de amonio (50 : 50) + 0,9 % en peso de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	55-60
7	urea-sulfato de amonio (50 : 50) + 0,9 % en peso de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ + 0,65 % en peso de dicianodiamida fundida + 0,065 % en peso de triazol superficialmente	52-57
8	como n.º 7, sin embargo dicianodiamida + triazol fundidos	50-55

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de dicianodiamida y 1,2,4-triazol como granulados de fertilizante a base de urea, que contienen inhibidores de la nitrificación con retención mejorada de 1,2,4-triazol, **caracterizado porque**
  - 5 a) se aplica el 1,2,4-triazol en forma de una mezcla con al menos un compuesto que inhibe su sublimación, que se selecciona entre poli(alcohol vinílico), polietilenimina, condensados previos de urea-formaldehído o mezclas de los mismos, sobre granulado de fertilizante a base de urea que contiene dicianodiamida, o
  - b) se granula el 1,2,4-triazol en forma de una mezcla con condensados previos de urea-formaldehído o hidratos de sulfato de aluminio como compuestos que inhiben su sublimación con dicianodiamida y urea.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de la alternativa a) el granulado de fertilizante a base de urea que contiene dicianodiamida contiene además sulfato de amonio o en el caso de la alternativa b) la granulación se realiza además en presencia de sulfato de amonio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli(alcohol vinílico) tiene un peso molecular promedio de 10.000 a 90.000.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el poli(alcohol vinílico) tiene un peso molecular promedio de 20.000 a 50.000.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los condensados previos de urea-formaldehído se preparan mediante reacción de urea, formaldehído y dado el caso amoníaco en la proporción molar 1 : 1 : 0,8.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de los hidratos de sulfato de aluminio se trata de aquellos con más de 6 moléculas de agua de cristalización.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los granulados de fertilizante acabados a base de urea contienen del 2,0 % al 2,5 % en peso, con respecto al contenido de nitrógeno del fertilizante, dicianodiamida y 1,2,4-triazol.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los granulados de fertilizante a base de urea acabados presentan una proporción en peso de dicianodiamida/1,2,4-triazol en el intervalo de 13 : 1 a 7 : 1.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los granulados de fertilizante a base de urea acabados se tratan además con un agente de hidrofobización parafínico.
10. Uso de poli(alcohol vinílico), polietilenimina, condensados previos de urea-formaldehído o hidratos de sulfato de aluminio como inhibidores de sublimación para 1,2,4-triazol para granulados de fertilizante a base de urea que contienen dicianodiamida y 1,2,4-triazol como inhibidores de la nitrificación.
- 30 11. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** los condensados previos de urea-formaldehído se preparan mediante reacción de urea, formaldehído y dado el caso amoníaco en la proporción molar de 1 : 1 : 0,8.
12. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso de los hidratos de sulfato de aluminio se trata de aquellos con más de 6 moléculas de agua de cristalización.