



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

Division de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

[Handwritten signature]

PCT

05-52811

21 EXPEDIENTE No

54 TITULO

METODO PARA LA PRODUCCION DE PRODUCTOS QUE CONTIENEN

NITRATO A PARTIR DE COLADAS SUBENFRIADAS

51 CLASIFICACION INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE

YARA INTERNATIONAL ASA

DOMICILIO

Oslo, Noruega,

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

C C, 438,019 de Usaquén,

22 BOGOTA, D C ,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación: 1 de mayo de 2002
Fecha (Año): 2005-05-31 17:26:26
Trámite: 111 MC-FA ENT 379 Fase: NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo I ☒ Capítulo II			
2 SOLICITANTE (71)	Nombre YARA INTERNATIONAL ASA sociedad constituida y existente bajo las leyes de Noruega Dirección P O Box 2484 Solli N-0202 Oslo Noruega Domicilio Oslo Noruega	IDENTIFICACIÓN C C ☐ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Numero _____	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre EMILIO FERRERO Dirección Carrera 4ª No 72 35 Teléfono 347 36 11 Fax 211 86 50 E mail clientes@camvp.com. Domicilio Bogotá Colombia	IDENTIFICACIÓN C C ☒ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 438 019 T P 31 929	
4 INVENTOR (ES) (72)	1 Jan Birger ISAKSEN Steinringen 53 N-3931 Porsgrunn Noruega 2 Lars MOLAND Follidalslia 17B N-5239 Rådal Noruega 3 Torstein OBRESTAD Helgja N-3830 Ulefoss Noruega		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No <u>PCT/NO2002/000400</u> Fecha <u>01 de Noviembre de 2002</u> Publicación Internacional No <u>WO 2004/039722</u> Fecha <u>13 de Mayo de 2004</u>			
6 Título (54) MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS QUE CONTIENEN NITRATO A PARTIR DE COLADAS SUBENFRIADAS			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C01B 21/48, C01F 11/44, C05C 5/04, 5/00, 1/00</u>			
8 Proridad SI ☐ NO ☒	(33) País de Origen _____	(32) Fecha _____	(31) Numero de Solicitud _____
9 Comprobante de pago No <u>05 - 35.937</u> Fecha <u>16 de Mayo de 2005</u>			

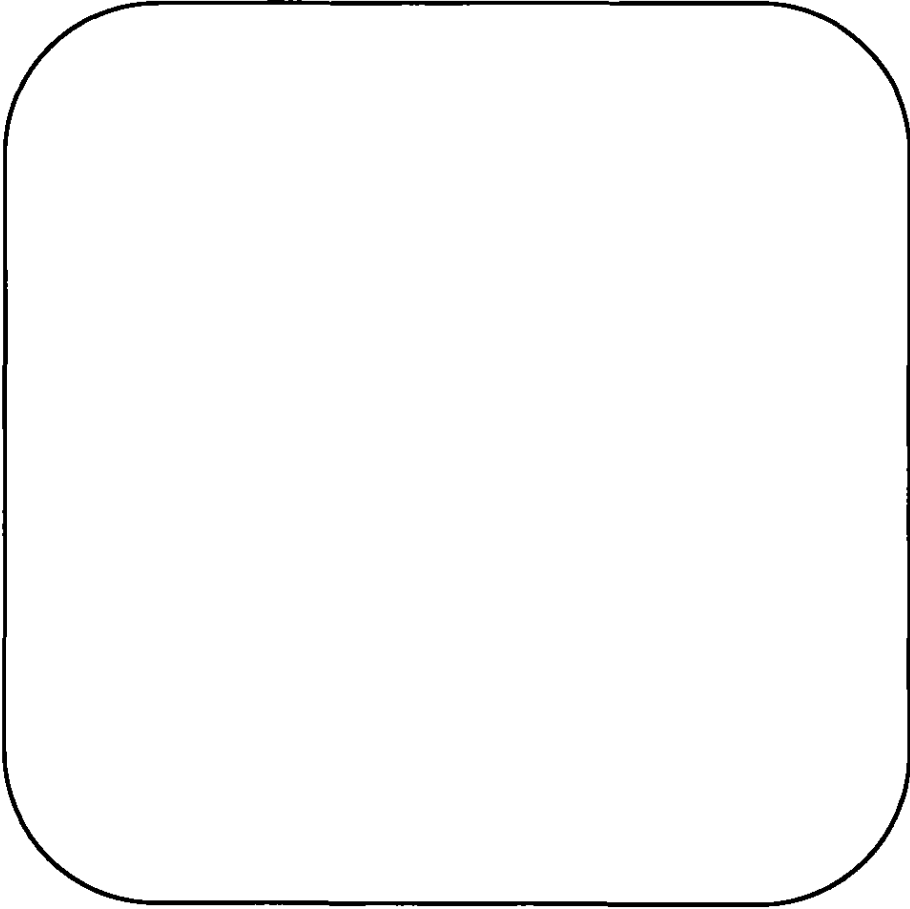
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443 000 oo
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen descripción reivindicaciones dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen descripción reivindicaciones dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☒ Otros VER HOJA ANEXA INDICANDO DOCUMENTOS PCT APORTADOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente

NOMBRE EMILIO FERRERO

FIRMA 
C C 438 019 de Usaquén T P 31 929

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

I (we) the undersigned Yara International ASA

14134
2002

of Oslo Norway

do hereby appoint EMILIO FERRERO T.P.A. N° 31929 GONZALO PERDOMO T.P.A. N° 831 LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A. N° 23 555 and GERMAN CAVELIER, T.P.A. N° 832 domiciled at Carrera 4a No 72 35 Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, the first as principal and the others as alternates in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters, with faculty to accept notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule shall apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public, or another Public Official or a Colombian Consul abroad and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal or of the first, or second alternates in their turn ceases, the representation can be taken again by the principal the first or second alternates depending on case, and the mere fact of its exercise shall suffice for the representation to be fully valid. The exercise of the representation by the first second or third alternates in their turn shall end at such time.

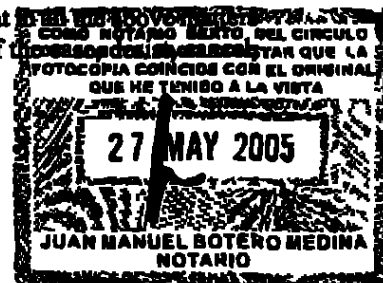
In addition we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following. a) Obtainment of patents utility models and industrial designs the registration of trademarks collective, defensive and service marks, logos, commercial names, trade emblems vegetal varieties and denominations of origin its renewal, assignment, change of name or domicile voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights b) Actions of unfair competition, protection to the consumer oppositions or observations administrative or Court cancellation, nullity infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets and in general the civil penal and administrative suits relating to those rights actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above mentioned they may substitute this Power of Attorney compromise conciliate admit the facts of receive, resign and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this _____

in Oslo, Norway

by K/T Wallace O I Biller

K/T Wallace O I Biller
Signature



The undersigned Notary Public hereby certifies
that Odd Ivar Biller and Kendrick T Wallace have signed this document
The signatures certified on the basis of the
signature deposited in our register of signatories
Oslo byfogd og notarius publicus, February 26th 2004


Notary Public
Marianne Ofstad
førsteaktulert



2
Marianne Ofstad
Notary Public
stamp of the Notary
Public in Oslo

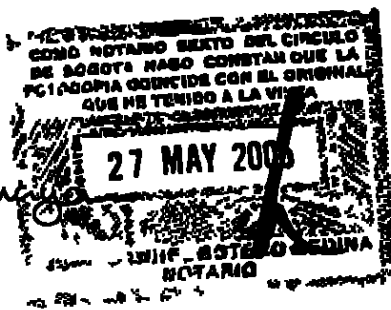
et

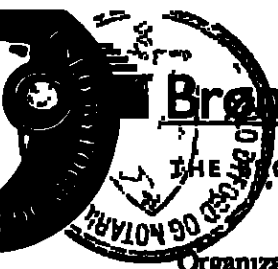
26 02 2004

1856/04



Toni Sch...





Organization number 986 228 608

Public Limited Company

Date of incorporation 2003 11 10

Registered in the Register of
Business Enterprises 2003 11 12

Name YARA INTERNATIONAL ASA

Business address Bygdøy Alle 2
0240 OSLO

Municipality 0301 OSLO

Country Norway

Share capital NOK 108 610,470 40

The capital is fully paid-up

General manager/Managing director
Eivind Kristofer Reiten

Board of Directors

Chairman of the Board

Egil Myklebust

Thomas Heftyes Gate 33 A

0264 OSLO

Deputy chairman

Borger Arildsson Lenth

Board member(s)

Anne Kathrine Høeg Rasmussen

Odd Semstrøm

Ingvild Ragna Myhre

Elisabeth Grieg

Håkan Mogren

Geir Nilsen

Steinar Skarstein

Signature

Two board members jointly

Power of procuration

Power of procuration jointly

Eivind Kristofer Reiten

Odd Ivar Biller

Jørgen Kristian Andersen

Thorleif Enger

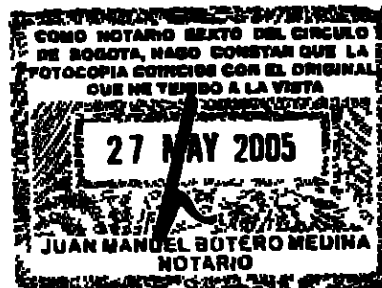
Daniel Roger Clauw

Hallgeir Storvik

Anne Grethe Dalane

Kendrick Taylor Wallace

Sven Ombudstvedt



THE BRØNNØYSUND REGISTER CENTRE

Tor Holba
Jon Reutz
Ida Hellesen

Two jointly

Auditor

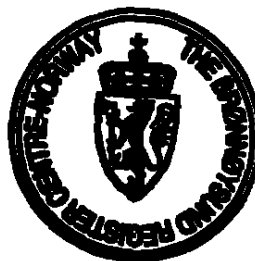
Auditor number 980 211 282
DELOITTE STATS-AUTORISERTE
REVISORER AS
Karenslyst Alle 20
0213 OSLO

Certified auditing company

BRØNNØYSUNDREGISTRENE
The Brønnøysund Register Centre

Foretaksregisteret, 2004-01 15
The Register of Business Enterprises

Torunn Meoshi
Torunn Meoshi
Head of Section

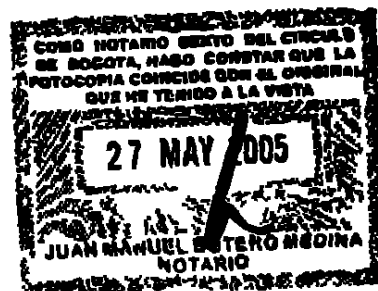


True copy certified
Oslo byfogd og notarius publicus.

3 March 2004

Margrethe Hermansen
Margrethe Hermansen
Notary Public

Margrethe Hermansen
Konsulent





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1 Country Norway

This public document

2 has been signed by

3 acting in the capacity of

4 bears the seal/stamp of

Public in Oslo

Certified

5 at Oslo

6 the 03 03 2004

7 by the Governor of the counties of

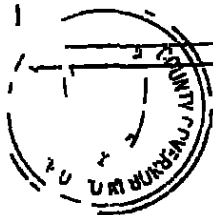
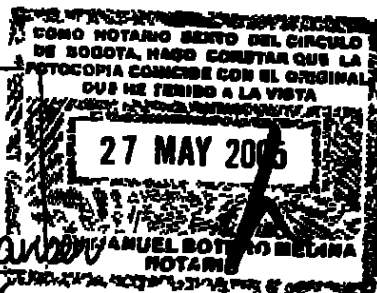
Oslo and Akershus

8 No 2034/04

9 Seal/Stamp

10 Signature

Unni Christensen



6

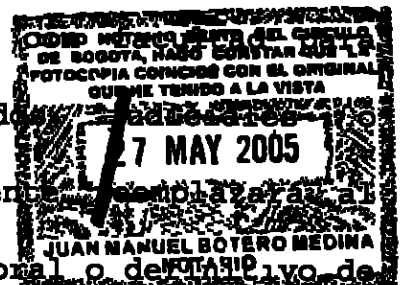
TRADUCCIÓN OFICIAL No 17 03/04 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 COLOMBIA

196 Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

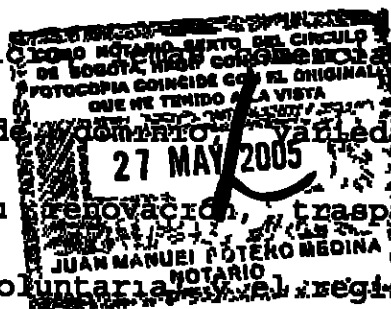
REPRESENTACIÓN Y PODER

Yo (nosotros), los suscritos Yara International ASA
domiciliado en Oslo, Noruega
por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, T P A 31 929, GONZALO PERDOMO, T P A 831, LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ T P A 23 555 y GERMÁN CAVELIER, T P A 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1 del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial recibir notificaciones y nombrar apoderadosos y apoderadasas extrajudiciales El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo En tales casos, el representante principal, o el primero o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público o Cónsul de Colombia, en el extranjero y si se tratare de



impedimento, con el certificado respectivo Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes en su caso, podrán ejercer la representación en su orden uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso

Además conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos a) Obtención de patentes de invención modelos de utilidad y diseños industriales, el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios, nombres comerciales, enseñas, nombres de variedades vegetales y denominaciones de origen su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos, b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan y



para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato transigir conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir cancelar recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos

Dado y firmado en Oslo, Noruega

por K T Wallace

O I Biller

Firma Ilegible

Firma ilegible

Filma

(Respaldo) El suscrito notario público por el presente certifica que

Odd Ivar Biller y Kendrick T Wallace han firmado este documento

Se certifican las firmas con base en las firmas depositadas en

nuestro registro de signatarios

Oslo por fogd og notarius publicus, febrero 26 de

Firma Ilegible

Notario Público

Sello Notarial

Marianne Otstad

MINISTERIO DE RELACIONES
EX-702153

423493
Mey X 11/29/92
COMPTON PARA ANALISIS
DE DISEÑO DE ESTOS
LAS FUNCIONES INGR. D.

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 oct 1954)

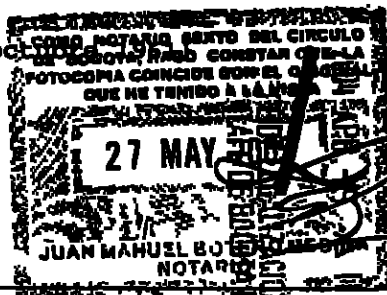
1	País	Noruega
---	------	---------

Este documento público

2 ha sido firmado por Marianne Ofstad

3 actuando en calidad de Notario Público

4 lleva el sello/estampilla de el Notario Público en Oslo



~~NO SE ASUMIR
RESPONSABILIDAD~~

CERTIFICADO

5 En Oslo

6 E1 26.02 2004

7 por el Gobernador de los Condados de Oslo y Akershus

8 No 1856/04

9 Sello/estampilla

10 Firma

Sello

Por *Firma ilegible*

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLÉS - INGLÉS ESPAÑOL
RES 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

C U NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SA

IT HAGO CONSTAR QUE LA

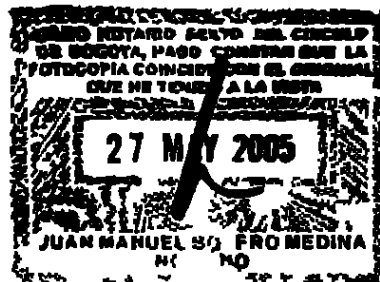
Diego F. Varg P

COPIA FRA REGISTRADA POR
LOS EN ESTA NOTARIA

VA

05 ABR 2005

LO MENDEZ
SAHAKS



Brønøysundregistren

CERTIFICADO DE REGISTRO

EL CENTRO DE REGISTRO DE BRØNHØYSUND

Número de organización 986 228 608

Compañía Pública Limitada

Fecha de constitución 2003-11-10

Inscrita en el Registro de
Empresas Comerciales el 2003-11-12

Nombre YARA INTERNATIONAL ASA

Domicilio Comercial Bygdøy Alle 2
0240 OSLO

Municipio 0301 OSLO

País Noruega

Capital accionario 108,610,470 40 Coronas Noruegas

El capital está totalmente pagado

Gerente General/Director Ejecutivo

Eivind Kristofer Reiten

Junta Directiva

Presidente de la Junta

Egil Myklebust

Thomas Heftyes Gate 33 A

0264 OSLO

Director Suplete

Borger Arildssøn Lenth

Miembro(s) de la Junta

Anne Kathrine Høeg Rasmussen

Odd Semstrøm

Ingvild Ragna Myhre

Elisabeth Grieg

Håkan Mogren

Geir Nilsen

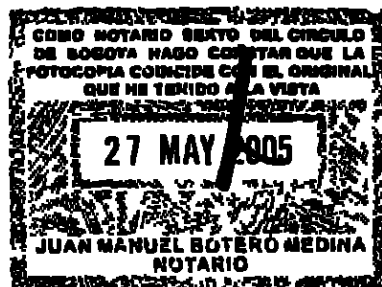
Steinar Skarstein

Firma

Conjunta de dos miembros de la junta

Poder de procuración

Poder de procuración



Eivind Kristofer Reiten
Odd Ivar Biller
Jørgen Kristian Andersen
Thorleif Enger
Daniel Roger Clauw
Hallgeir Storvik
Anne Grethe Dalane
Kendrick Taylor Wallace
Sven Ombudstvedt

Fecha de impresión 2004 01 15

Organización número 986 228 608

Página 1 de 2

Brønnøysundregistrene

CERTIFICADO DE REGISTRO

Tor Holba
Jon Reutz
Ida Helliessen

Dos de ellos conjuntamente

Auditor

Auditor Número 980 211 282
DELOITTE STATS
REVISORER AS
Karenslyst Alle 20
0213 OSLO

Compañía de Auditoría Certificada

BRØNNØYSUNDREGISTRENE

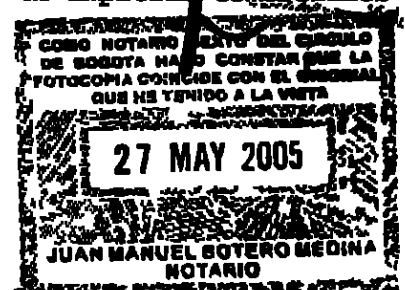
El Centro de Registro de brønnøysund

Foretaksregisteret, 2003-07-28

El Registro de Empresas Comerciales

Firma Ilegible
Torunn Moesli
Jefe de Sección

Sello



Copia fiel certificada

Oslo byfogd og notarius publicus 3 de marzo de 2004

Firma Ilegible

Notario Público

Margrethe Hermansen

Sello Público

Fecha de impresión 2004 01-15

Organización número 986 228 608

Página 2 de 2

(Respaldo)

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1 País Noruega

Este documento público

2 ha sido firmado por Margrethe Hermansen

3 actuando en calidad de Notario Público

4 lleva el sello/estampilla de el Notario Público de Oslo

CERTIFICADO

5 En Oslo

6 El 03-03-2004

7 por el Gobernador de los Condados de Oslo y Akershus

8 No 2034/04

9 Sello/estampilla

10 Firma

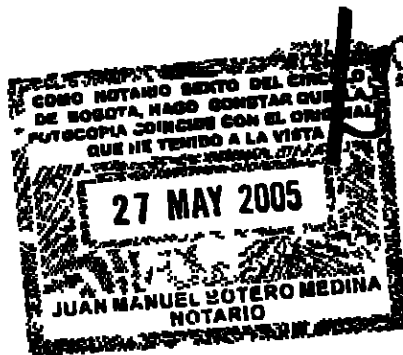
Sello

Por Firma ilegible

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación

DVZ/ID-5440/WPCL002G/COLO 14134-701-001-1

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLÉS - INGLÉS ESPAÑOL
RES 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA



MINISTERIO DE PELOS, ASES
E. J. L. S.

473490

Diego J. Vargol
CONFIRMA LA PUNTA DEL
DOCUMENTO QUE
LAS FUNCIONES MI

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

JUN 1985 A 11 28

RELEG. LIZ. C. C. H. F.
TAF. DE GOCOTA D C

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA

Diego J. Vargol
3

REF. 15. RADA PON
S, EN ESTA JUZGADA

05 ABR 1985

RIA SEXTA
MENDEZ
AJAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
COT. ONA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
27 MAY 1985
JUAN MANUEL SOTERO MEDINA
NOTARIO

12

DOCUMENTOS ANEXOS

- 1 ☒ **Publicación Internacional WO 2004/039722 A1**

Descripción

Páginas 1 - 7 en el idioma original

Páginas 1 - 12 en español

Reivindicaciones Numero (s) 11

Figuras Número (s) 1

- 2 ☒ **Forma PCT/RO/101 PCT Request**
- 3 ☐ **Forma PCT/RO/106 Invitation to Correct Defects**
- 4 ☒ **Forma PCT/ISA/210 Informe de Búsqueda Internacional**
- 5 ☐ **Forma PCT/ISA/220 Notificación De La Transmisión Del Informe De Búsqueda Internacional Y De La Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional O De La Declaración**
- 6 ☐ **Forma PCT/ISA/237 Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional**
- 7 ☐ **Forma PCT/IB/304. Notrfication Concerning Submission Or Transmittal Of Priority Document**
- 8 ☒ **Forma PCT/IB/306 Notrfication Of The Recoding Of A Change**
Descripción De Modificación
- 9 ☐ **Forma PCT/IB/308 Notice Informing The Applicant Of The Communication Of The International Application To The Designated Offices**
- 10 ☐ **Forma PCT/IB/332 Information Concerning Elected Offices Notrfied Of Their Election**
- 11 ☐ **Forma PCT/IPEA/401 PCT Demand**
- 12 ☐ **Forma PCT/IPEA/402 Notrfication Of Receipt Of Demand By Competent International Preliminary Examining Authority**
- 13 ☐ **Forma PCT/IPEA/408 Written Opinion**
- 14 ☐ **Forma PCT/IPEA/416 Notrfication Of Transmittal Of The International Preliminary Examination Report**
- 15 ☒ **Forma PCT/IPEA/409 Informe Del Examen Preliminar Internacional**
- 16 ☒ **Traducción Al Español Del Informe Del Examen Preliminar Internacional**
- 17 ☒ **Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional**

PATENT COOPERATION TREATY

13

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis 1 and
Administrative Instructions Section 422)

To

ANDERSON Elin
Yara International ASA
Bygdøy allé 2
P O Box 2464
N-0202 Oslo
Norway

Date of mailing (day/month/year)

09 December 2004 (09 12 2004)

Applicant's or agent's file reference

P02053

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/NO2002/000400

International filing date (day/month/year)

01 November 2002 (01 11 2002)

1 The following indications appeared on record concerning

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

NORSK HYDRO ASA
N-0240 Oslo
Norway

State of Nationality

NO

State of Residence

NO

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

YARA INTERNATIONAL ASA
Bygdøy allé 2
P O Box 2464 Solli
N-0202 Oslo
Norway

State of Nationality

NO

State of Residence

NO

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary

SAME CHANGE OF ADDRESS FOR THE AGENT

4. A copy of this notification has been sent to

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ otherThe International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Peggy Steunenberg

Facsimile No. (41 22) 338.87 20

Telephone No. (41 22) 338 8482

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
13 May 2004 (13.05 2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/039722 A1

(51) International Patent Classification⁷ C01B 21/48
C01F 11/44 C05C 5/04, 5/00 I/00

(21) International Application Number
PCT/NO2002/000400

(22) International Filing Date.
1 November 2002 (01 11 2002)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language. English

(71) Applicant (for all designated States except US) NORSK
HYDRO ASA [NO/NO] N-0240 Oslo (NO)

(72) Inventors, and

(75) Inventors/Applicants (for US only) ISAKSEN Jan,
Birger [NO/NO] Steinringen 53 N-3931 Porsgrunn
(NO). MOLAND, Lars [NO/NO] Follidalsia 17B
N 5239 Rådal (NO) OBRESTAD, Torstein [NO/NO]
Helga N 3830 Ulefoss (NO)

(74) Agent ANDERSON Elin Norsk Hydro ASA N-0240
Oslo (NO)

(81) Designated States (national) AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations refer to the
Guide Notes on Codes and Abbreviations appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title METHOD FOR PRODUCTION OF NITRATE-CONTAINING PRODUCTS FROM UNDERCOOLING MELTS

(57) Abstract The invention concerns a method for the production of nitrate containing products (fertilizers, technical products) from undercooling melts wherein a XN water solution is evaporated up to a content of 50-99.8 weight % XN where X is one or more selected from Ca, Mg, NH₄, Na and K, and N means nitrate. The preferred range of XN is 70-99.5 weight %. The melt is cooled down to and kept at a temperature at or below the crystallisation point and finely divided solid XN powder consisting of the equilibrium phases is added to the melt. Melt drops are then formed and allowed to cool and solidify during up to 70 seconds. It is preferred to use a cooling belt for solidification of the particles. The belt is cooled by air, water, oil or another medium.

WO 2004/039722 A1

(3)

"Method for production of nitrate-containing products from undercooling melts"

- 5 The invention concerns production of nitrate-containing products (fertilizers technical products) from undercooling melts

Pure CN ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) melts at 560°C and this very high temperature is inconvenient for
particulation. In order to use devices like centrifugal or nozzle prilling equipment or pan/
10 drum granulators, the CN melt has to have compositions that contain 5-8 weight
ammonium nitrate (AN). Today all prilled or granulated CN contains this amount of AN
in addition to 14-16 weight % water (crystal water). If the ammonium nitrate content is
removed from the melt, the composition undercools to such an extent that prilling/
granulation is not possible

15

There is still a need for CN without AN and it is desirable to find methods to produce CN-
water solid easily, in large quantities

From British Patent No 392 531 it is known a process for production of distributable and
20 non-caking fertilizers containing calcium nitrate. According to this patent, a calcium
nitrate/water solution is evaporated to a sandy-pasty consistency in which it contains
about 90-95 weight % calcium nitrate (calculated as anhydrous calcium nitrate).
Thereafter the concentrated product is converted without any substantial further
concentration into granular form by mechanical disaggregation in bulk at a temperature
25 of $50-100^\circ\text{C}$. This method gives salt deposits on equipment and a flaked, dusty product.
The method is therefore considered not well suited for large-scale production of CN.

From a CN -water solution $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals can be obtained in crystallization
processes well described in the literature. Such crystals are available in the markets. Such
30 crystals contain 69-70 weight % CN but normally they have a high caking tendency and
over time they become hard and difficult to handle. Thus, it is not desirable to make a
crystalline material.

By mapping the phase diagram (from Gmelin) of the system CN-AN -Water it has been possible to find a rather narrow melt composition region that can be particulated with ordinary plant equipment and today granulated or prilled CN contains 77-80 weight
 5 CN, 5-8 weight % AN and 15-17 weight % water

By studying the phase diagram of CN -water (Fig. 1) it can be seen that the following solid compounds can be formed in the system.

- 10 $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

15 Further, it can be realized that according to the CN- water system, all CN concentrations above 70 weight % should solidify, meaning that all liquid should have disappeared at equilibrium if temperature is below 40-43°C Further, it can be seen that by cooling a CN-water solution with CN less than 70 weight %, $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals will be formed

20 ~~The object~~ The object of the invention is to obtain a method to produce high quality solid CN-water particles easily in large quantities Another object is to obtain a production method that could be applied generally for nitrate containing salts that very often tend to form super cooling melts

25 These and other objects of the invention are obtained with the method as described below, and the invention is further defined and characterised by the accompanying patent claims

The invention thus concerns a method for the production of nitrate containing products (fertilizers, technical products) from undercooling melts, wherein a XN - water solution is
 30 evaporated up to a content of 50-99.8 weight % XN, where X is one or more selected from Ca, Mg, NH_4 , Na and K, and N means nitrate. The preferred range of XN is 70-99.5 weight % The melt is cooled down to and kept at a temperature at or below the crystallisation point and finely divided solid XN powder consisting of the equilibrium

1.2

phases is added to the melt. Melt drops are then formed and allowed to cool and solidify during up to 70 seconds preferably 20-70 seconds. It is preferred to use a cooling belt for solidification of the particles. The belt is cooled by air, water, oil or another medium.

The melt temperature is preferably kept 0-10°C below the crystallization point of the melt. When calcium nitrate particles are produced, $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are used as seed particles. The particles formed have a particle size between 0,2 and 0,8 mm, preferably between 0,4 and 0,6 mm. Particles could be made from a melt consisting of 74 weight % calcium nitrate, 14 weight % potassium nitrate and 12 weight % water. Solid particles can also be produced consisting of a homogenous mixture of nitrates, chlorides and crystal water. An example of this is particles made from a melt consisting essentially of 50 weight % calcium nitrate, 4 weight % ammonium nitrate, 26,5 weight % calcium chloride and 18-20 weight % water.

Several experiments were carried out in order to try to make particles of the melts.

Example 1 - Granules (Campenon)

CN-water solutions were evaporated to above 70, 75 and 78 weight % CN.

The various melts were sprayed onto a rotating laboratory pan granulator containing solid NH-CN (calcium nitrate from Norak Hydro ASA) in various ratios and at various temperatures.

None of the trials succeeded as the liquid/melt did not solidify. The whole matrix (solid CN+melt) turned into a sticky slurry that could not be processed with liquid/solid ratios within acceptable limits.

Example 2 - Prills (Campenon)

Melts with the CN concentrations mentioned above were kept at temperatures close to the crystallization point given by the literature. Finely crushed NH-CN were mixed into the melt subsequent to pumping the melt at high pressure to nozzles where drops were formed and allowed to cool down to 20°C for 5-10 seconds.

As cooling medium oil and air were tried Solid particles did not form due to under-cooling.

5 **Example 3 - Making pastilles**

Trial 1 *Comparison*

Droplets of CN-melts with CN concentrations above 70, 75 and 78 weight % pure ~~CN~~ were allowed to cool on a chilled metal plate down to 10°C for several minutes

10 The melt-drops turned into viscous, sticky liquid, solid particles did not form

Trial 2 *Comparison*

Same procedure as above but now finely divided solid CN powder was added to the melt before setting the droplets on the plate Solids of NH-CN and crushed $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals
15 were applied

The melt-droplets turned into slurries with no particle strength as they cooled down

Trial 3 *Comparison*

20 CN melt having 23 weight % water and 77 weight % CN were allowed to cool on a plate for 48 hours at 20°C A white solid material was formed during this time

Now clearly the melt had turned into a strong solid material over these hours and X-ray analysis showed that the material consisted of $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

25

However the solidifying time was too long for a convenient particulation process

Trial 4a *According to the invention*

Same procedure as in trial 1 but now a CN-melt consisting of 23 weight % water and 77
30 weight % CN was cooled down to 50-55°C and 2 weight % crushed material from trial 3 was thoroughly mixed into the melt.

As the drops cooled, crystals were formed and during 30-70 second hard pastilles were formed with particle strength above 1 kg. As time passed, particle strength became substantially higher

5

Particles did form with this procedure and the crucial part of this procedure was obviously to add finely divided solid material consisting of the equilibrium phases of the system at room temperature ($\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

10 **Trial 4b** *Invent on*

Same procedure as trial 4a but now melt composition was 25 weight %/ 75 weight % and 21.5 weight %/ 78.5 weight % ($\text{H}_2\text{O}/\text{CaN}$)

Trial 5 *Invention*

15 Same procedure as in Trial 4, after reducing the temperature of the melt (23% weight $\text{H}_2\text{O}/77\%$ weight % CN) to approximately 45°C the finely divided solid material was mixed in as seeding particles. As crystals started to form in the beaker drops were allowed to fall on the cooling plate and simultaneously pure melt (23 weight %/ 77 weight %) with temperature below 50°C was added to the beaker while stirring.

20

In this way drops containing solid crystals with the right composition were continuously formed and solidified on the metal plate just by adding one portion of solid material to make the crystallization start.

25 However 40-70 seconds are too long time for using a granulation or prilling technique with an acceptable recycling ratio

To use procedure 5 for producing large quantities of particles, a way of obtaining 40-70 second crystallization time was looked for

30

Example 4 – Making CN pastilles in industrial scale *inv.*

Experiments were carried out on a moving steel cooling belt (as described in US patent No 5326541) that is kept at a low temperature by using water as cooling agent. On this belt a rotating drum with nozzles, supply drops that can solidify on the belt. A plant test was carried out with CN melt (23 weight %/ 77 weight %)

By using procedure described in "Trial 5" several hundred kg of CN particles (pastilles) were produced on the cooling belt.

Example 5 – Making MgN pastilles

Trial 5 in Example 3 was repeated by replacing CN melt with 1 MgN-water melt having composition 67 weight % MgN and 33 weight % H₂O (boiling point 180 °C) and 2 MgN-water melt with composition 58 weight % MgN and 42 weight % (boiling point 155°C) Both melt 1 and 2 were cooled down to 30°C by procedure mentioned in trial 5 (Example 3) Letting composition 1 and 2 solidify in an exsiccator for 3 days and then crush the solids formed into a fine powder made seeding material

With melt 1 and 2 and the procedure described we obtained MgN*4H₂O and MgN *6H₂O respectively MgN*6H₂O was made also without seeding material as the MgN*6H₂O melt very easily solidified

Example 6 – Making pastilles of MgN-AN and CN

A melt consisting of 67 weight % CN 40 weight % AN, 10 weight % MgN and 20 weight % water was held at 110°C The melt was cooled down to 65°C and seeding material thoroughly mixed in as drops were allowed to fall on a cold metal plate

During 60 seconds on the plate hard pastilles were formed Letting the melt composition crystallize in an exsiccator for 2-3 days and then grinding to a fine powder made seeding material

Example 7 - Mixture of CN, AN and CaCl₂

A melt consisting of 50 weight % CN, 4 weight % AN, 26.5 weight % CaCl₂ and 18-20 weight % water was made by melting a mixture of NH₄CN and CaCl₂·2H₂O (130-140°C)

5

By using procedure described in 4 b (seeding material added at 120°C) nice particles were formed within 30 seconds on a cold steel plate. The particles consisted of homogeneously solidified CaN-AN CaCl₂ particles.

Example 8 – Mixture of CN and KN

A melt consisting of 74 weight % CN, 14 weight % KN and 12 weight % water was made by evaporating water from a CN-KN-H₂O solution. The melt temperature was reduced to 86°C, approx. 5-6°C above crystallization point. 3 weight % finely grained seed material was thoroughly mixed in and droplets allowed falling on to a cold metal plate (23°C)

15

During 50-60 seconds hard pastilles/particles formed on the plate.

The right seeding material was made by letting the melt composition crystallize in an exsiccator over 2-3 days and then grind to powder the solid formed.

20

Thus, by applying

- correct melt or CN-water composition
- correct temperature of the melt (at or below cryst. point)
- correct seeding material (consists of equilibrium phases of the solidifying material)
- a cooling belt or a similar system that allows 20-70 seconds or more for crystallization

25

it has been possible to find a procedure for producing solid CN particles (CN+crystal water) without AN. The procedure can be applied for making solids of several nitrate systems containing Ca, Mg, K, Na, NH₄ or mixtures of these nitrates or mixtures of nitrates and chlorides.

30

Patent claims

- 5 1 Method for the production of nitrate containing products (fertilizers technical products) from undercooling melts, wherein a XN – water solution is evaporated up to a content of 50-99.8 weight % XN where X is one or more selected from Ca, Mg, NH₄, Na and K, N is nitrate, the melt is cooled down to and kept at a temperature at or below the crystallisation point, finely divided solid XN powder consisting of the
10 equilibrium phases is added to the melt, where after melt drops are formed and allowed to cool and solidify during up to 70 seconds
- 2 Method according to claim 1 wherein the content of XN is 70-99.5 weight %
- 15 3 Method according to claim 1, wherein a cooling belt is used for solidification of the particles
- 4 Method according to claim 3 wherein the belt is cooled by air, water oil or another medium.
20
- 5 Method according to claim 1 wherein the melt drops are cooled and solidified during 20-70 seconds
- 6 Method according to claim 1 wherein the temperature is kept preferably 0-10°C
25 below starting crystallization point of the melt.
- 7 Method according to claim 1 wherein calcium nitrate is produced and CN*2H₂O and CN *3H₂O are used as seed particles
- 30 8 Method according to claim 1 wherein particles are formed with particle size between 0.2 and 0.8 mm preferably between 0.4 and 0.6 mm

- 9 Method according to claim 1, wherein particles are made from a melt consisting of
74 weight % calcium nitrate, 14 weight % potassium nitrate and 12 weight % water
- 5 10 Method according to claim 1, wherein solid particles consisting of a homogenous
chemical mixture of nitrates, chlorides and crystal water were produced.
- 11 Method according to claim 10, wherein solid particles are made from a melt
consisting essentially of 50 weight % calcium nitrate 4 weight % ammonium
10 nitrate 26.5 weight % calcium chloride and 18-20 weight % water

15

20

25

30

35

1/1

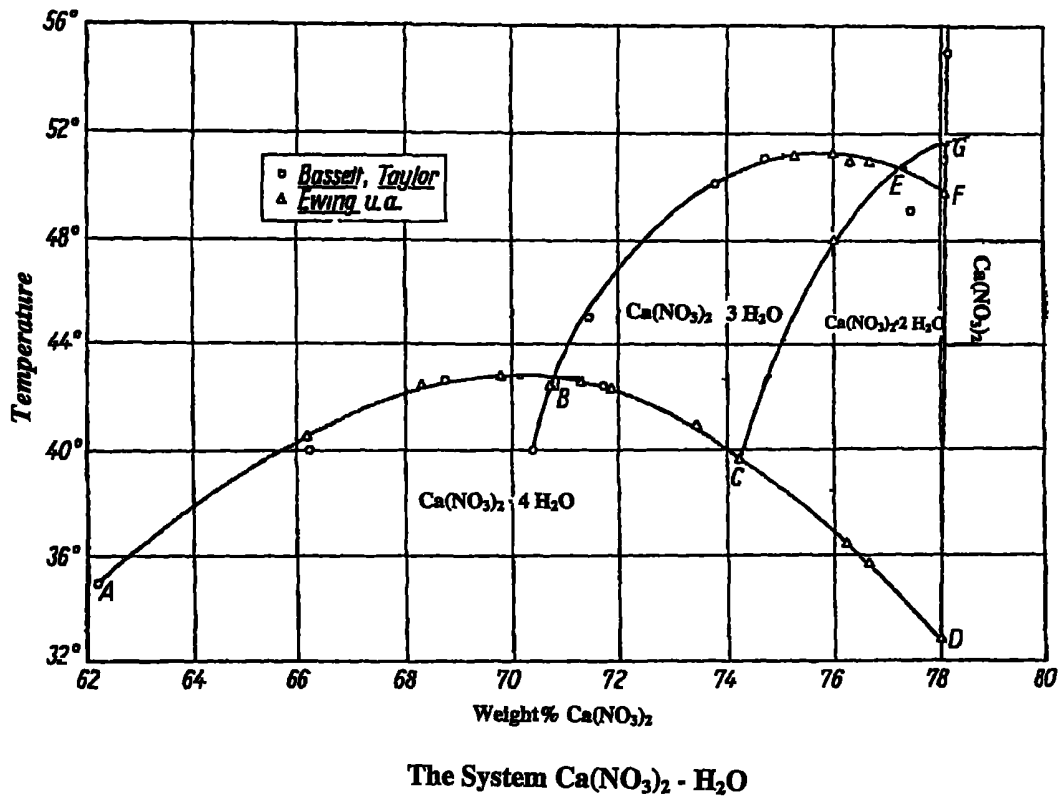


Fig 1

KOPI til orientering

PCT
REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty

For receiving Office use only

International Application No. **PCT/NO02 00460**

International Filing Date **01 NOV. 2002 (01102)**

 **PATENTSTYRET**
Bureau for the Industrial Property of Norway
PCT International application

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) **P02053**

Box No. I TITLE OF INVENTION "Method for production of nitrate-containing products from undercooling melts"	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) NORSK HYDRO ASA N-0240 Oslo Norway	Telephone No. +47 22538100 Facsimile No. +47 22532308 Teleprinter No. Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality NO	State (that is, country) of residence NO
This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) ISAKSEN, Jan Birger Steinringen 53 N-3931 Porsgrunn Norway	This person is ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality NO	State (that is, country) of residence NO
This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as ☒ agent ☐ common representative	
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) ANDERSON Elin Norsk Hydro ASA N 0240 Oslo Norway	Telephone No. +47 22532918 Facsimile No. +47 22532308 Teleprinter No. Agent's registration No. with the Office
☐ Address for correspondence. Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) <i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address. (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.) MOLAND Lars Folldalslia 17B N-5239 Rådal Norway	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: NO	State (that is, country) of residence: NO
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address. (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.) OBRESTAD, Torstein Helga N-3830 Ulefoss Norway	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: NO	State (that is, country) of residence: NO
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address. (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.) 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address. (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.) 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

Box No. V DESIGNATION OF STATES

Mark the applicable check-boxes below at least one must be marked.

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a)

Regional Patent

- ☒ **AP** ARIPO Patent GH Ghana GM Gambia KE Kenya LS Lesotho MW Malawi MZ Mozambique SD Sudan SL Sierra Leone SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZM Zambia, ZW Zimbabwe and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)
- ☒ **EA** Eurasian Patent AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent AT Austria, BE Belgium, CH & LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, TR Turkey and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ **OA** OAPI Patent. BF Burkina Faso BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GQ Equatorial Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

- | | | |
|---|--|--|
| ☒ AE United Arab Emirates | ☒ GM Gambia | ☒ NZ New Zealand |
| ☒ AG Antigua and Barbuda | ☒ HR Croatia | ☒ OM Oman |
| ☒ AL Albania | ☒ HU Hungary | ☒ PH Philippines |
| ☒ AM Armenia | ☒ ID Indonesia | ☒ PL Poland |
| ☒ AT Austria | ☒ IL Israel | ☒ PT Portugal |
| ☒ AU Australia | ☒ IN India | ☒ RO Romania |
| ☒ AZ Azerbaijan | ☒ IS Iceland | ☒ RU Russian Federation |
| ☒ BA Bosnia and Herzegovina | ☒ JP Japan | |
| ☒ BB Barbados | ☒ KE Kenya | ☒ SD Sudan |
| ☒ BG Bulgaria | ☒ KG Kyrgyzstan | ☒ SE Sweden |
| ☒ BR Brazil | ☒ KP Democratic People's Republic of Korea | ☒ SG Singapore |
| ☒ BY Belarus | ☒ KR Republic of Korea | ☒ SI Slovenia |
| ☒ BZ Belize | ☒ KZ Kazakhstan | ☒ SK Slovakia |
| ☒ CA Canada | ☒ LC Saint Lucia | ☒ SL Sierra Leone |
| ☒ CH & LI Switzerland and Liechtenstein | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tajikistan |
| ☒ CN China | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CO Colombia | ☒ LS Lesotho | ☒ TN Tunisia |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LT Lithuania | ☒ TR Turkey |
| ☒ CU Cuba | ☒ LU Luxembourg | ☒ TT Trinidad and Tobago |
| ☒ CZ Czech Republic | ☒ LV Latvia | |
| ☒ DE Germany | ☒ MA Morocco | ☒ TZ United Republic of Tanzania |
| ☒ DK Denmark | ☒ MD Republic of Moldova | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | | ☒ UG Uganda |
| ☒ DZ Algeria | ☒ MG Madagascar | ☒ US United States of America |
| ☒ EC Ecuador | ☒ MK The former Yugoslav Republic of Macedonia | |
| ☒ EE Estonia | ☒ MN Mongolia | ☒ UZ Uzbekistan |
| ☒ ES Spain | ☒ MW Malawi | ☒ VN Viet Nam |
| ☒ FI Finland | ☒ MX Mexico | ☒ YU Yugoslavia |
| ☒ GB United Kingdom | ☒ MZ Mozambique | ☒ ZA South Africa |
| ☒ GD Grenada | ☒ NO Norway | ☒ ZM Zambia |
| ☒ GE Georgia | | ☒ ZW Zimbabwe |
| ☒ GH Ghana | | |

Check-boxes below reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

☐	☐	☐
☐	☐	☐

Precautionary Designation Statement In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed.

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is		
		national application country	regional application.* regional Office	international application. receiving Office
item (1)				
item (2)				
item (3)				
item (4)				
item (5)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

☐ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ item (4) ☐ item (5) ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(iv))

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen, the two-letter code may be used)

ISA / SE

Request to use results of earlier search, reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority)

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

Number of
declarations

- | | | |
|---|--|--|
| ☐ Box No. VIII (i) | Declaration as to the identity of the inventor | |
| ☐ Box No. VIII (ii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent | |
| ☐ Box No. VIII (iii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application | |
| ☐ Box No. VIII (iv) | Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) | |
| ☐ Box No. VIII (v) | Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty | |

Box No. IX CHECK LIST LANGUAGE OF FILING

This international application contains		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item)	Number of items
(a) the following number of sheets in paper form		1 ☒ fee calculation sheet	
request (including declaration sheets)	5	2 ☐ original separate power of attorney	
description (excluding sequence listing part)	7	3 ☐ original general power of attorney	
claims	2	4 ☐ copy of general power of attorney reference number if any	
abstract	1	5 ☐ statement explaining lack of signature	
drawings	1	6 ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s)	
Sub-total number of sheets	16	7 ☐ translation of international application into (language)	
sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form, see (b) below)		8 ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	
Total number of sheets	16	9 ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other))	
(b) sequence listing part of description filed in computer readable form		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)	
(i) ☐ only (under Section 801(a)(i))		(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter	
(ii) ☐ in addition to being filed in paper form (under Section 801(a)(ii))		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column	
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in right column)		10. ☐ other (specify)	
Figure of the drawings which should accompany the abstract: -		Language of filing of the international application. English	

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

Elln Anderson
Elln Anderson

For receiving Office use only		2. Drawings. ☒ received. ☐ not received.
1. Date of actual receipt of the purported international application. 01 NOV 2002 (01.11.02)	3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application.	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	5. International Searching Authority (if two or more are competent) ISA / SE	
6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid		

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference P02053	FOR FURTHER ACTION	see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below
International application No PCT/NO 02/00400	International filing date (day/month/year) 1 November 2002	(Earliest) Priority Date (day/month/year)
Applicant Norsk Hydro ASA et al		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b))

b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing.

☐ contained in the international application in written form

☐ filed together with the international application in computer readable form

☐ furnished subsequently to this Authority in written form

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box II).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention

☒ None of the figures

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NO 02/00400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C01B 21/48, C01F 11/44, C05C 5/04, C05C 5/00, C05C 1/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C01B, C01F, C05C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and where practicable search terms used)

EPO-INTERNAL, WPI DATA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 4569677 A (CALIS, G H M ET AL), 11 February 1986 (11 02 86) --	1-11
A	GB 768040 A (NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVÆLSTOFAKTIESELSKAB), 13 February 1957 (13 02 57) --	1-11
A	GB 510053 A (AZOGENO SOCIETE ANONIMA), 26 July 1939 (26 07 39) --	1-11
A	WO 0183374 A2 (OMNIA FERTILIZER LIMITED), 8 November 2001 (08 11 01) --	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
E earlier application or patent but published on or after the international filing date
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2003

Date of mailing of the international search report

30 -05- 2003

Name and mailing address of the ISA/
Swedish Patent Office
Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM
Facsimile No +46 8 666 02 86

Authorized officer

Bertil Dahl /OGU
Telephone No +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NO 02/00400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WO 0002831 A1 (NORSK HYDRO ASA), 20 January 2000 (20 01 00) --	1-11
A	GB 392531 A (LONZA ELEKTRIZITÄTSWERKE UND CHEMISCHE FABRIKEN AKTIENGESELLSCHAFT), 16 May 1933 (16 05 33) -- -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

29/04/03

International application No
PCT/NO 02/00400

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US	4569677	A	11/02/86	AT	36305 T	15/08/88
				BR	8400977 A	09/10/84
				CA	1244627 A	15/11/88
				DE	3473264 D	00/00/00
				EG	16429 A	30/04/87
				EP	0122646 A,B	24/10/84
				SE	0122646 T3	
				ES	530319 A	01/11/84
				ES	8500868 A	01/02/85
				GR	82642 A	07/02/85
				HU	34362 A	28/03/85
				IN	159653 A	30/05/87
				JP	59174524 A	03/10/84
				NL	8300816 A	01/10/84
				NO	840855 A	10/09/84
				OA	7675 A	23/05/85
				RO	89118 A	30/04/86
				YU	40584 A	30/06/86
				ZA	8401678 A	31/10/84
GB	768040	A	13/02/57	BE	533101 A	00/00/00
				DE	953977 C	13/12/56
				FR	1111495 A	27/02/56
GB	510053	A	26/07/39	FR	841729 A	25/05/39
WO	0183374	A2	08/11/01	AU	7435701 A	12/11/01
				BR	0110986 A	11/03/03
				EP	1280736 A	05/02/03
				NO	20025225 A	12/12/02
WO	0002831	A1	20/01/00	AU	751804 B	29/08/02
				AU	4399599 A	01/02/00
				CA	2336607 A	20/01/00
				CN	1308594 T	15/08/01
				NO	313695 B	18/11/02
				NO	983156 A	10/01/00
GB	392531	A	16/05/33	NONE		

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

34

Applicant's or agent's file reference P02053		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEAA16)	
International application No PCT/NO 02/00400	International filing date (day/month/year) 01 11 2002	Priority date (day/month/year) 01 11 2002	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C01B21/48			
Applicant NORSK HYDRO ASA et al			
1 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36 2 This REPORT consists of a total of 4 sheets including this cover sheet. ☒ This report is also accompanied by ANNEXES i.e. sheets of the description claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70 16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT) These annexes consist of a total of 5 sheets.			
3 This report contains indications relating to the following items I ☒ Basis of the opinion II ☐ Priority III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty inventive step and industrial applicability IV ☐ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Rule 66 2(a)(II) with regard to novelty inventive step or industrial applicability citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☐ Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 30 09 2003		Date of completion of this report 02 11 2004	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority  European Patent Office D-80298 Munich Tel +49 89 2399 0 Tx. 523656 apmu d Fax +49 89 2399 4465		Authorized Officer Grundke H Telephone No +49 89 2399-8584 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No **PCT/NO 02/00400**

I Basis of the report

1 With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as originally filed and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70 16 and 70 17)*)

Description Pages

1 2 as published
3-7 received on 15 10 2004 with letter of 12 10 2004

Claims, Numbers

1 11 as published

Drawings Sheets

1/1 as published

2 With regard to the language all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed unless otherwise indicated under this item

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23 1(b))
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48 3(b))
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55 2 and/or 55 3)

3 With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing

- ☐ contained in the international application in written form
- ☐ filed together with the international application in computer readable form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

4 The amendments have resulted in the cancellation of

- ☐ the description pages
- ☐ the claims Nos
- ☐ the drawings sheets

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No **PCT/NO 02/00400**

5 ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70 2(c))
(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report)

6 Additional observations if necessary

V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability citations and explanations supporting such statement

1 Statement

Novelty (N)	Yes	Claims	1 11
	No	Claims	
Inventive step (IS)	Yes	Claims	1 11
	No	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes	Claims	1 11
	No	Claims	

2 Citations and explanations

see separate sheet

Item V

Reference is made to the following document

D1 GB 510 053 A

D1 describes a method for crystallisation of alkaline earth metal nitrates D1 addresses the problem related to the solidification of melts containing calcium nitrate and magnesium nitrate which salts tend to remain in a liquid viscous condition instead of solidifying In order to overcome this problem an ammonium salt is admixed

The present claimed invention is able to produce ammonium free calcium nitrate that easily solidifies Industrial production of solid non crystalline nitrates without ammonium has been impossible prior to the claimed invention

Thus the invention surprisingly enables the production of all kind of nitrates or mixtures of nitrates that are difficult to solidify

Therefore present claims 1-11 meet the requirements of N, IS and IA

phases is added to the melt. Melt drops are then formed and allowed to cool and solidify during up to 70 seconds, preferably 20-70 seconds. It is preferred to use a cooling belt for solidification of the particles. The belt is cooled by air, water, oil or another medium.

- 5 The melt temperature is preferably kept 0-10 °C below the crystallization point of the melt. When calcium nitrate particles are produced, $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are used as seed particles. The particles formed have a particle size between 0,2 and 0,8 mm, preferably between 0,4 and 0,6 mm. Particles could be made from a melt consisting of 74 weight % calcium nitrate, 14 weight % potassium nitrate and 12 weight % water. Solid
- 10 particles can also be produced consisting of a homogenous mixture of nitrates, chlorides and crystal water. An example of this is particles made from a melt consisting essentially of 50 weight % calcium nitrate, 4 weight % ammonium nitrate, 26,5 weight % calcium chloride and 18-20 weight % water.
- 15 Several experiments were carried out in order to try to make particles of the melts.

Example 1 – Granules (For comparison)

CN-water solutions were evaporated to above 70, 75 and 78 weight % CN.

- The various melts were sprayed onto a rotating laboratory pan granulator containing
- 20 solid NH-CN (calcium nitrate from Norsk Hydro ASA) in various ratios and at various temperatures.

- None of the trials succeeded as the liquid/melt did not solidify. The whole matrix (solid CN+melt) turned into a sticky slurry that could not be processed with liquid/solid ratios
- 25 within acceptable limits.

Example 2 – Prills (For comparison)

- Melts with the CN concentrations mentioned above, were kept at temperatures close to the
- 30 crystallization point given by the literature. Finely crushed NH-CN were mixed into the melt subsequent to pumping the melt at high pressure to nozzles where drops were formed and allowed to cool down to 20 °C for 5-10 seconds.

AMENDED SHEET

As cooling medium oil and air were tried Solid particles did not form due to under-cooling.

5 Example 3 Making pastilles

Trial 1 (For comparison)

Droplets of CN-melts with CN concentrations above 70, 75 and 78 weight % pure CN where allowed to cool on a chilled metal plate down to 10°C for several minutes

10 The melt-drops turned into viscous, sticky liquid, solid particles did not form

Trial 2 (For comparison)

15 Same procedure as above but now finely divided solid CN powder was added to the melt before setting the droplets on the plate. Solids of NH CN and crushed $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals were applied

The melt-droplets turned into slurries with no particle strength as they cooled down.

20 Trial 3 (according to the invention)

CN melt having 23 weight % water and 77 weight % CN were allowed to cool on a plate for 48 hours at 20°C A white solid material was formed during this time

Now clearly the melt had turned into a strong solid material over these

25 hours and X-ray analysis showed that the material consisted of $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

However, the solidifying time was too long for a convenient particulation process

Trial 4a (according to the invention)

30 Same procedure as in trial 1, but now a CN-melt consisting of 23 weight % water and 77 weight % CN was cooled down to 50-55°C and 2 weight % crushed material from trial 3 was thoroughly mixed into the melt.

AMENDED SHEET

As the drops cooled, crystals were formed and during 30-70 second hard pastilles were formed with particle strength above 1 kg. As time passed, particle strength became substantially higher

- 5 Particles did form with this procedure and the crucial part of this procedure was obviously to add finely divided solid material consisting of the equilibrium phases of the system at room temperature. ($\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Trial 4b (according to the invention)

- 10 Same procedure as trial 4a but now melt composition was 25 weight %/ 75 weight % and 21.5 weight %/ 78.5 weight % ($\text{H}_2\text{O}/\text{CaN}$)

Trial 5 (according to the invention)

- 15 Same procedure as in Trial 4, after reducing the temperature of the melt (23% weight % $\text{H}_2\text{O}/77\%$ weight % CN) to approximately 45°C the finely divided solid material was mixed in as seeding particles. As crystals started to form in the beaker, drops were allowed to fall on the cooling plate and simultaneously pure melt (23 weight %/ 77 weight %) with temperature below 50°C was added to the beaker, while stirring.

20

In this way drops containing solid crystals with the right composition were continuously formed and solidified on the metal plate just by adding one portion of solid material to make the crystallization start.

- 25 However, 40-70 seconds are too long time for using a granulation or prilling technique with an acceptable recycling ratio

To use procedure 5 for producing large quantities of particles, a way of obtaining 40-70 second crystallization time was looked for

30

AMENDED SHEET

Example 4 – Making CN pastilles in industrial scale (according to the invention)

Experiments were carried out on a moving steel cooling belt (as described in US patent No 5326541) that is kept at a low temperature by using water as cooling agent. On this belt a rotating drum with nozzles, supply drops that can solidify on the belt. A plant test was carried out with CN melt (23 weight %/ 77 weight %)

By using procedure described in "Trial 5", several hundred kg of CN particles (pastilles) were produced on the cooling belt.

Example 5 – Making MgN pastilles (according to the invention)

Trial 5 in Example 3 was repeated by replacing CN melt with 1 MgN-water melt having composition 67 weight % MgN and 33 weight % H₂O (boiling point 180 °C) and 2 MgN-water melt with composition 58 weight % MgN and 42 weight % (boiling point 155°C). Both melt 1 and 2 were cooled down to 30 °C by procedure mentioned in trial 5 (Example 3). Letting composition 1 and 2 solidify in an exsiccator for 3 days, and then crush the solids formed into a fine powder made seeding material.

With melt 1 and 2 and the procedure described we obtained MgN*4H₂O and MgN *6H₂O respectively. MgN*6H₂O was made also without seeding material as the MgN*6H₂O melt very easily solidified.

Example 6- Making pastilles of MgN-AN and CN (according to the invention)

A melt consisting of 67 weight % CN, 40 weight % AN, 10 weight % MgN and 20 weight % water was held at 110°C. The melt was cooled down to 65°C and seeding material thoroughly mixed in as drops were allowed to fall on a cold metal plate.

During 60 seconds on the plate hard pastilles were formed. Letting the melt composition crystallize in an exsiccator for 2-3 days and then grinding to a fine powder made seeding material.

AMENDED SHEET

Example 7 Mixture of CN, AN and CaCl₂ (according to the invention)

A melt consisting of 50 weight % CN, 4 weight % AN, 26.5 weight % CaCl₂ and 18-20 weight % water was made by melting a mixture of NH₄CN and CaCl₂·2H₂O (130-140°C)

- 5 By using procedure described in 4 b (seeding material added at 120 °C) nice particles were formed within 30 seconds on a cold steel plate. The particles consisted of homogeneously solidified CaN/AN/CaCl₂ particles

10 **Example 8 – Mixture of CN and KN (according to the invention)**

A melt consisting of 74 weight % CN, 14 weight % KN and 12 weight % water was made by evaporating water from a CN-KN-H₂O solution. The melt temperature was reduced to 86°C approx. 5-6 °C above crystallization point. 3 weight % finely grained seed material was thoroughly mixed in and droplets allowed falling on to a cold metal plate

15 (23°C)

During 50-60 seconds hard pastilles/particles formed on the plate.

- 20 The right seeding material was made by letting the melt composition crystallise in an exsiccator over 2-3 days and then grind to powder the solid formed.

Thus, by applying.

- correct melt or CN-water composition
25 -correct temperature of the melt (at or below cryst. point)
-correct seeding material (consists of equilibrium phases of the solidifying material)
- a cooling belt or a similar system that allows 20-70 seconds or more for crystallization

- 30 it has been possible to find a procedure for producing solid CN particles (CN+crystal water) without AN. The procedure can be applied for making solids of several nitrate systems containing Ca, Mg, K, Na, NH₄ or mixtures of these nitrates or mixtures of nitrates and chlorides.

AMENDED SHEET

Traducción

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES
PCT
INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

43

Referencia del expediente del agente o solicitante P02053	PARA ACTUACIONES ADICIONALES	Ver notificación de Transmisión del Reporte de Examen Preliminar (Formato PCT/IPEA416)
Solicitud internacional No PCT/NO02/00400	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 01/11/2002	Fecha de prioridad (día/mes/año) 01/11/2002
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional a IPC C01B 21/48		
Solicitante NORSK HYDRO ASA et al		

1 Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Administración encargada del Examen Preliminar Internacional y se envía al solicitante en concordancia con el artículo 36

2 Este INFORME consta de una total de 4 hojas incluyendo la portada

☐ Este informe también se acompaña de ANEXOS esto es documentos de la descripción reivindicaciones y/o dibujos que han sido corregidos y que son la base de este informe y/o documentos que contienen rectificaciones realizadas ante esta Administración (Ver Regla 70 16 y Sección 807 de las Instrucciones Administrativas según el PCT)

Estos anexos constan de un total de 5 hojas

3 Este informe contiene indicaciones relativas a los siguientes aspectos

I ☒ Fundamentos del Informe

II ☐ Prioridad

III ☐ No se establece concepto relativo a la novedad nivel inventivo y aplicación industrial

IV ☐ Carencia de unidad de la invención

V ☒ Declaración razonada según el artículo 35(2) en relación con la novedad nivel inventivo o aplicación industrial citaciones y explicaciones que soportan dicha declaración

VI ☐ Ciertos documentos citados

VII ☐ Ciertos defectos de la solicitud internacional

VIII ☐ Ciertas observaciones respecto a la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda 30/09/2003	Fecha de terminación de este reporte 02/11/2004
Nombre y dirección de correo de la autoridad encargada del examen preliminar Oficina de Patentes Europeas D-80298 Munich Tel. +49 89 2399-0 Tlx 523858 epmu d Fax. +49 89 2399-4465	Funcionario Autorizado Grundke H Teléfono No +49 89 2399-8564

Formato PCT/IPEA409 (portada) (enero 2004)

24

I **Base del Informe**

- 1 **Respecto a los elementos de la solicitud internacional** *(Las hojas de reemplazo que han sido entregadas a la Oficina receptora en respuesta a la invitación bajo el Artículo 14 se refieren en este informe como "originalmente presentadas" y no se anexan a este informe ya que ellas no contienen modificaciones (Regla 70 16 y 70 17))*

La descripción, páginas

1 2 como se presentaron originalmente
3 – 7 recibidas el 15/10/2004 junto con la carta de 12/10/2004

Las reivindicaciones, números

1-11 como se presentaron originalmente

Los dibujos, hojas

1/1 como se presentaron originalmente

- 2 **Respecto al lenguaje** todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron enviados a la Administración en el lenguaje en que se presentó la solicitud internacional a menos que se indique otra cosa en este punto

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron enviados a esta Administración en el siguiente lenguaje _____ el cual es

- ☐ el lenguaje de la traducción enviada para propósitos de la búsqueda internacional (bajo Regla 23 1 (b))
☐ el lenguaje de la publicación de la solicitud internacional (bajo Regla 48 3(b))
☐ el lenguaje de la traducción entregada con propósitos del examen preliminar internacional (bajo Regla 55 2 y/o 55 3)

- 3 **Respecto a cualquier secuencia de nucleótido y/o amino ácidos divulgada en la solicitud internacional** el examen preliminar internacional se llevó a cabo con base en el listado de secuencias

- ☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita
☐ presentado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador
☐ entregado posteriormente a esta Administración en forma legible por computador
☐ La declaración de que el listado de secuencias posteriormente entregado no va más allá de lo divulgado en la solicitud internacional originalmente presentada ha sido entregada
☐ La declaración de que la información grabada en la forma legible por computador es idéntica al listado de secuencias escrito que se ha entregado

- 4 ☐ Las modificaciones han dado como resultado la cancelación de

- ☐ la descripción páginas _____
☐ las reivindicaciones Nos _____
☐ los dibujos página _____

✓

5 ☐ Este reporte ha sido establecido como si (parte de) las modificaciones no se hubieran realizado ya que éstas han sido consideradas como una ampliación de lo inicialmente divulgado como se indica en la Casilla Suplementaria (Regla 70 2(c))

(Cualquier hoja de reemplazo que contenga dichas modificaciones deberá ser refrenda bajo el punto 1 y anexada a este informe)

6 Cualquier observación adicional

V Declaración motivada según el Artículo 35(2) en cuanto a la novedad el nivel inventivo y la aplicación Industrial citas y explicaciones que apoyan esta declaración

1 Declaración

Novedad (N)	Reivindicaciones	1 11	SI
	Reivindicaciones		NO
Nivel inventivo (NI)	Reivindicaciones	1 11	SI
	Reivindicaciones		NO
Aplicación Industrial (AI)	Reivindicaciones	1 11	SI
	Reivindicaciones		NO

2 Citas y explicaciones

Ver hoja separada

Punto V

Se hace referencia al siguiente documento

D1 GB 510 053 A

El documento D1 describe un método para la cristalización de nitratos metálicos de tierra alcalinos. El documento D1 hace referencia al problema relacionado con la solidificación de fusiones que contienen nitrato de calcio y nitrato de magnesio, cuyas sales tienden a quedarse en una condición de líquido viscoso en vez de solidificarse. Para sobrepasar este problema se mezcla una sal de amonio.

La invención que se reivindica en la presente es capaz de producir nitrato de calcio libre de amonio que solidifica fácilmente. La producción industrial de nitratos no-cristalinos sólidos sin amonio ha sido imposible antes de la invención reivindicada.

Por lo tanto, la invención de manera sorprendente posibilita la producción de todo tipo de nitratos o mezclas de nitratos que son difíciles de solidificar.

Por ende, las presentes reivindicaciones 1 a 11 cumplen con los requerimientos de N (novedad), NI (nivel inventivo) y AI (aplicabilidad industrial).

prefiere utilizar una banda de enfriamiento para la solidificación de las partículas. La banda es enfriada mediante aire, agua, aceite u otro medio.

La temperatura de colada está preferiblemente mantenida de 0-10 °C por debajo del punto de cristalización de la colada. Cuando las partículas de nitrato de calcio son producidas, $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ son utilizados como partículas de semilla. Las partículas formadas tienen un tamaño de partícula entre 0.2 y 0.8 mm, preferiblemente entre 0.4 y 0.6 mm. Las partículas pueden ser hechas de un material de colada de 74% en peso de nitrato de calcio, 14% en peso de nitrato de potasio y 12% en peso de agua. Las partículas sólidas también pueden ser producidas consistentes de una mezcla homogénea de nitratos, cloruros y agua cristal. Un ejemplo de esto son las partículas hechas de una colada que consiste esencialmente de 50% en peso de nitrato de calcio, 4% en peso de nitrato de amonio, 26.5% de cloruro de calcio y 18-20% en peso de agua.

Varios experimentos se llevaron a cabo con el fin de ensayar la fabricación de partículas de las coladas.

Ejemplo 1 - Gránulos (Comparación)

Soluciones de CN-agua fueron evaporadas sobre 70, 75 y 78% en peso de CN. Las varias coladas fueron rociadas en un granulador de cubo de laboratorio giratorio que contiene NH-CN sólido (nitrato de calcio de Norsk Hydro ASA) en varias proporciones y a varias temperaturas.

Ninguno de los ensayos ha tenido éxito ya que no solidificó el líquido/colada. La matriz completa (sólido CN + colada) se convirtió en una pasta viscosa que no pudo ser procesada con las proporciones líquido/sólido dentro de límites aceptables.

Ejemplo 2 - Microcápsulas (Comparación)

Las coladas con concentraciones de CN mencionadas anteriormente se mantuvieron a temperaturas cercanas al punto de cristalización dado por la literatura. NH-CN finamente dividido se mezcló dentro de la posterior colada para bombear la colada a alta presión a boquillas en donde se formaron las gotas y se les permitió enfriarse a 20 °C durante 5-10 segundos.

Como medio de enfriamiento se trató con aceite y aire No se formaron partículas sólidas debido al subenfriamiento

Ejemplo 3 - Fabricación de Pastillas

Ensayo 1: Comparación

Gotitas de CN-colada con concentraciones de CN sobre 70 75 y 78% en peso de CN puro en donde se les permitió enfriarse sobre una placa de metal enfriada a 10 C durante varios minutos Las gotas de colada se convirtieron en un líquido viscoso y pegajoso no se formaron partículas sólidas

Ensayo 2: Comparación

El mismo procedimiento como el anterior pero ahora con polvo de CN sólido finamente dividido se agregó a la colada antes de la colocación de las gotitas en la placa Los sólidos de NH-CN y los cristales de $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comprimidos se aplicaron

Las gotitas de colada se volvieron lechadas sin resistencia de partícula en la medida en que ellas se enfriaron

Ensayo 3: De acuerdo con la invención

Colada de CN que tiene 23% en peso de agua y 77% en peso de CN se le permitió enfriarse sobre una placa durante 48 horas a 20 C Un material sólido blanco se formó durante este tiempo

Ahora claramente la colada se ha convertido en un material sólido fuerte durante estas horas y el análisis de rayos X mostró que el material consistía de $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Sin embargo el tiempo de solidificación fue muy largo para un proceso de particulación conveniente

Ensayo 4a: De acuerdo con la invención

HOJA C RREGIDA

El mismo procedimiento como en el ensayo 1 pero ahora un CN-colada que consiste de 23% en peso de agua y 77% en peso de CN se enfrió a 50-55 °C y 2% en peso de material comprimido del ensayo 3 fue mezclado a fondo dentro de la colada

En la medida en que se formaron las gotas los cristales se formaron y durante 30-70 segundos se formaron pastillas duras con resistencia de partícula arriba de 1 kg. A medida que pasa el tiempo la resistencia de la partícula llega a ser sustancialmente mayor

Las partículas formadas con este procedimiento y la parte crucial de este procedimiento fue obviamente agregar material sólido finamente dividido que consiste de las fases de equilibrio del sistema a temperatura ambiente ($\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Ensayo 4b: De acuerdo con la invención

El mismo procedimiento como en el ensayo 4a pero ahora la composición de la colada es 25% en peso/75% en peso y 21.5% en peso/78.5% en peso ($\text{H}_2\text{O}/\text{CaN}$)

Ensayo 5: De acuerdo con la invención

El mismo procedimiento como en el ensayo 4 después de reducir la temperatura de la colada (23% en peso de H_2O /77% en peso de CN) a aproximadamente 45 °C el material sólido finamente dividido se mezcló en partículas de semillas. Como empezaron a formar cristales en el baker a las gotas se les permitió caer dentro de la placa de enfriamiento y la colada pura simultáneamente (23% en peso/77% en peso) con temperatura por debajo de 50 °C se agregó al baker con agitación

De esta forma las gotas que contienen cristales sólidos con la composición correcta fueron formadas continuamente y solidificadas en la placa de metal al agregar una porción de material sólido para iniciar la cristalización

Sin embargo 40-70 segundos son un tiempo muy largo para utilizar una técnica de granulación o microencapsulado con una proporción de reciclaje aceptable

HOJA CORREGIDA

Para usar el procedimiento 5 para producir grandes cantidades de partículas una forma de obtener tiempos de cristalización de 40-70 segundos se buscó

Ejemplo 4 - Fabricación de pastillas CN a escala industrial (de acuerdo con la invención)

Se llevaron a cabo experimentos en una banda movable de enfriamiento de acero (como se describió en la Patente US No 5326541) que se mantiene a temperatura ambiente al utilizar agua como agente de enfriamiento. En esta banda un tambor de rotación con boquillas suministra gotas que pueden solidificarse sobre la banda. Un ensayo de planta se llevó a cabo con colada CN (23% en peso/77% en peso)

Al utilizar el procedimiento descrito en el "ensayo 5" varios cientos de kg de partículas CN (pastillas) se produjeron en la banda de enfriamiento

Ejemplo 5 - Fabricación de pastillas MgN (de acuerdo con la invención)

El ensayo 5 en el ejemplo 3 se repitió al reemplazar la colada CN con 1 colada MgN-agua que tiene composición de 67% en peso de MgN y 33% en peso H₂O (punto de ebullición 180 °C) y 2 colada MgN-agua con composición de 58% en peso de MgN y 42% en peso (punto de ebullición 155 °C). Ambas coladas 1 y 2 fueron enfriadas a 30 °C mediante el procedimiento mencionado en el ensayo 5 (Ejemplo 3). Se le permitió a la composición 1 y 2 solidificarse en un deshidratador durante 3 días y luego los sólidos formados comprimidos en un polvo fino hecho de material de semilla.

Con las coladas 1 y 2 y el procedimiento descrito obtuvimos MgN·4H₂O y MgN·6H₂O respectivamente. MgN·6H₂O también fue hecho sin material de semilla como la colada MgN·6H₂O muy fácilmente solidificado.

Ejemplo 6 - Fabricación de pastillas de MgN-AN y CN (de acuerdo con la invención)

Una colada que consiste de 67% en peso de CN, 40% en peso de AN, 10% en peso de MgN y 20% en peso de agua fue mantenida a 110 °C. La colada fue enfriada a

65 °C y el material de semilla mezclado a fondo en gotas se le permitió caer sobre una placa de metal fría

Durante 60 segundos en la placa se formaron las pastillas duras. Se le permitió a la composición de colada cristalizar en un deshidratador durante 2-3 días y luego moler hasta un polvo fino hecho de material de semilla

Ejemplo 7 - Mezcla de CN, AN y CaCl₂ (de acuerdo con la invención)

Una colada que consiste de 50% en peso de CN, 4% en peso de AN, 26.5% en peso de CaCl₂ y 18-20% en peso de agua fue hecha al mezclar una mezcla de NH-CN y CaCl₂·2H₂O (130-140 °C)

Al utilizar el procedimiento descrito en 4b (material de semilla agregado a 120 °C) partículas pequeñas se formaron a los 30 segundos sobre una placa de acero fría. Las partículas consistieron de partículas de CaN-AN, CaCl₂, solidificadas homogéneamente.

Ejemplo 8 - Mezcla de CN y KN (de acuerdo con la invención)

Una colada que consiste de 74% en peso de CN, 14% en peso de KN y 12% en peso de agua fue hecha al evaporar agua de una solución de CN-KN-H₂O. La temperatura de la colada se redujo a 86 °C, app. 5-6 °C arriba del punto de cristalización. 3% en peso de material de semilla en forma de granos finos se mezcló y se permitió que gotitas cayeran dentro de la placa de material frío (23 °C).

Durante 50-60 segundos pastillas duras/partículas se formaron en la placa.

El material de semilla se hizo al permitir que la composición de colada cristalizará en un deshidratador durante 2-3 días y entonces el sólido formado molido hasta convertirse en polvo.

**"MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS QUE CONTIENEN NITRATO
A PARTIR DE COLADAS SUBENFRIADAS"**

La invención se refiere a la producción de productos que contienen nitrato (fertilizantes, productos técnicos) a partir de coladas subenfriadas

Los coladas puras de CN ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) a 560°C y su muy alta temperatura son inconvenientes para la particulación. Con el fin de utilizar dispositivos como centrifugas o equipamiento de microencapsulado por boquilla o granuladores cubo/tambor, la colada CN tiene que tener composiciones que contienen 5-8% en peso de nitrato de amonio (AN). Hoy, todos los microencapsulados o granulados CN contienen esta cantidad de AN en adición al 14-16% en peso de agua (agua cristal). Si el contenido de nitrato de amonio se remueve de la colada, la composición subenfria para tal un alcance que el microencapsulado/granulación no es posible.

Subsiste la necesidad para el CN sin AN y es deseable encontrar métodos para producir sólido CN-agua fácilmente en grandes cantidades.

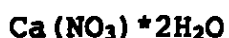
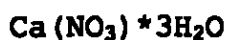
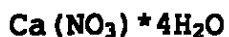
De la Patente Británica No 392 531 se conoce un proceso para la producción de fertilizantes no aglomerables y distribuibles que contienen nitrato de calcio. De acuerdo con esta patente, una solución de nitrato de calcio/agua se evapora hasta una consistencia arenosa-pastosa en la que esta

contiene cerca de 90-95% en peso de nitrato de calcio (calculado como nitrato de calcio anhidro) Con lo cual el producto concentrado se convierte sin cualquier concentración adicional sustancial, en forma granular mediante desagregación mecánica en masa a una temperatura de 50-100° C Este método da depósitos de sal en el equipamiento y un producto escamado y pulverulento El método por lo tanto se considera no bien adecuado para la producción a gran escala de CN

De una solución CN-agua se pueden obtener cristales $CN \cdot 4H_2O$ en procesos de cristalización bien descritos en la literatura Tales cristales están disponibles en los mercados Tales cristales contienen 60-70% en peso de CN, pero normalmente ellos tienen una tendencia alta al aglomeramiento y durante el tiempo ellos llegan a ser duros y difíciles de manejar Así, no es deseable hacer un material cristalino

Mediante la aplicación del diagrama de fase (de Gmelin) del sistema CN-AN-agua, ha sido posible hallar una región de composición de colada más estrecha que puede ser particulada con equipo de planta ordinario y hoy granulada o microencapsulada que contiene CN 77-80% en peso de CN, 5-8% en peso de AN y 15-17% en peso de agua

Al estudiar el diagrama de fase de CN-agua (Fig 1) se puede ver que los siguientes compuestos sólidos se pueden formar en el sistema



Además, se puede realizar de acuerdo con el sistema CN-agua, todas las concentraciones CN sobre el 70% en peso que pueden solidificar, significa que todos los líquidos deben tener un equilibrio en desaparición si la temperatura está por debajo de 40-43° C. Además, se puede ver que el enfriar una solución de CN-agua con CN menor del 70% en peso, se formarán cristales de $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El objeto de la invención es obtener un método para producir partículas de CN-agua sólidas de alta calidad fácilmente, en grandes cantidades. Otro objeto es obtener un método de producción que pueda ser aplicado generalmente para sales que contienen nitrato que a menudo tienden a formar subenfriados.

Estos y otros objetos de la invención se obtienen con los métodos descritos adelante, y la invención se define además y se caracteriza mediante las reivindicaciones de patente que las acompañan. La invención concierne así a un método para la producción de productos que contienen nitrato (fertilizantes,

productos técnicos) de coladas subenfriadas, en donde una solución XN-agua se evapora hasta un contenido de 50-99,8% en peso de XN, en donde X es uno o más seleccionado de Ca, Mg, NH_4 , Na y K, y N significa nitrato. El rango preferido de XN es 70-99,5% en peso. La colada es enfriada a y mantenida en una temperatura en o por debajo del punto de cristalización y el polvo XN sólido finamente dividido que consiste de las fases de equilibrio se agrega a la colada. Gotas de la colada son entonces formadas y se les permite enfriarse y solidificarse durante hasta 70 segundos, preferiblemente 20-70 segundos. Se prefiere utilizar una banda de enfriamiento para la solidificación de las partículas. La banda es enfriada mediante aire, agua, aceite u otro medio.

La temperatura de colada está preferiblemente mantenida de 0-10° C por debajo del punto de cristalización de la colada. Cuando las partículas de nitrato de calcio son producidas, $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ son utilizados como partículas de semilla. Las partículas formadas tienen un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm, preferiblemente entre 0,4 y 0,6 mm. Las partículas pueden ser hechas de un material de colada de 74% en peso de nitrato de calcio, 14% en peso de nitrato de potasio y 12% en peso de agua. Las partículas sólidas también pueden ser producidas consistentes de una mezcla homogénea de nitratos, cloruros y agua cristal. Un ejemplo de esto son las partículas hechas de una colada que consiste esencialmente de 50% en peso de nitrato de calcio, 4% en peso de nitrato de amonio, 26,5% de cloruro de calcio y 18-20% en peso de agua.

Varios experimentos se llevaron a cabo con el fin de ensayar la fabricación de partículas de las coladas

Ejemplo 1 - Gránulos (Comparación)

Soluciones de CN-agua fueron evaporadas sobre 70, 75 y 78% en peso de CN. Las varias coladas fueron rociadas en un granulador de cubo de laboratorio giratorio que contiene NH-CN sólido (nitrato de calcio de Norsk Hydro ASA) en varias proporciones y a varias temperaturas.

Ninguno de los ensayos ha tenido éxito ya que no solidificó el líquido/colada. La matriz completa (sólido CN + colada) se convirtió en una pasta viscosa que no pudo ser procesada con las proporciones líquido/sólido dentro de límites aceptables.

Ejemplo 2 - Microcápsulas (Comparación)

Las coladas con concentraciones de CN mencionadas anteriormente, se mantuvieron a temperaturas cercanas al punto de cristalización dado por la literatura. NH-CN finamente dividido se mezcló dentro de la posterior colada para bombear la colada a alta presión a boquillas en donde se formaron las gotas y se les permitió enfriarse a 20° C durante 5-10 segundos.

57
52

Como medio de enfriamiento se trató con aceite y aire No se formaron partículas sólidas debido al subenfriamiento

Ejemplo 3 - Fabricación de Pastillas

Ensayo 1 *Comparación*

Gotitas de CN-colada con concentraciones de CN sobre 70, 75 y 78% en peso de CN puro en donde se les permitió enfriarse sobre una placa de metal enfriada a 10° C durante varios minutos Las gotas de colada se convirtieron en un líquido viscoso y pegajoso, no se formaron partículas sólidas

Ensayo 2 *Comparación*

El mismo procedimiento como el anterior pero ahora con polvo de CN sólido finamente dividido se agregó a la colada antes de la colocación de las gotitas en la placa Los sólidos de NH-CN y los cristales de $\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comprimidos se aplicaron

Las gotitas de colada se volvieron lechadas sin resistencia de partícula en la medida en que ellas se enfriaron

Ensayo 3 *Comparación*

Colada de CN que tiene 23% en peso de agua y 77% en peso de CN se le permitió enfriarse sobre una placa durante 48 horas

a 20° C Un material sólido blanco se formó durante este tiempo

Ahora claramente la colada se ha convertido en un material sólido fuerte durante estas horas y el análisis de rayos X mostró que el material consistía de $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Sin embargo, el tiempo de solidificación fue muy largo para un proceso de particulación conveniente

Ensayo 4a *De acuerdo con la invención*

El mismo procedimiento como en el ensayo 1, pero ahora un CN-colada que consiste de 23% en peso de agua y 77% en peso de CN se enfrió a 50-55° C y 2% en peso de material comprimido del ensayo 3 fue mezclado a fondo dentro de la colada

En la medida en que se formaron las gotas, los cristales se formaron y durante 30-70 segundos se formaron pastillas duras con resistencia de partícula arriba de 1 kg A medida que pasa el tiempo, la resistencia de la partícula llega a ser sustancialmente mayor

Las partículas formadas con este procedimiento y la parte crucial de este procedimiento fue obviamente agregar material sólido finamente dividido que consiste de las fases de

equilibrio del sistema a temperatura ambiente ($\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Ensayo 4b *Invención*

El mismo procedimiento como en el ensayo 4a pero ahora la composición de la colada es 25% en peso/75% en peso y 21,5% en peso/78,5% en peso ($\text{H}_2\text{O}/\text{CaN}$)

Ensayo 5 *Invención*

El mismo procedimiento como en el ensayo 4, después de reducir la temperatura de la colada (23% en peso de $\text{H}_2\text{O}/77\%$ en peso de CN) a aproximadamente 45°C el material sólido finamente dividido se mezcló en partículas de semillas. Como empezaron a formar cristales en el baker, a las gotas se les permitió caer dentro de la placa de enfriamiento y la colada pura simultáneamente (23% en peso/77% en peso) con temperatura por debajo de 50°C se agregó al baker, con agitación.

De esta forma las gotas que contienen cristales sólidos con la composición correcta fueron formadas continuamente y solidificadas en la placa de metal al agregar una porción de material sólido para iniciar la cristalización.

Sin embargo, 40-70 segundos son un tiempo muy largo para utilizar una técnica de granulación o microencapsulado con una proporción de reciclaje aceptable

Para usar el procedimiento 5 para producir grandes cantidades de partículas, una forma de obtener tiempos de cristalización de 40-70 segundos se buscó

Ejemplo 4 - Fabricación de pastillas CN a escala industrial

Se llevaron a cabo experimentos en una banda movable de enfriamiento de acero (como se describió en la Patente US No 5326541) que se mantiene a temperatura ambiente al utilizar agua como agente de enfriamiento. En esta banda un tambor de rotación con boquillas, suministra gotas que pueden solidificarse sobre la banda. Un ensayo de planta se llevó a cabo con colada CN (23% en peso/77% en peso)

Al utilizar el procedimiento descrito en el "ensayo 5", varios cientos de kg de partículas CN (pastillas) se produjeron en la banda de enfriamiento

Ejemplo 5 - Fabricación de pastillas MgN

El ensayo 5 en el ejemplo 3 se repitió al reemplazar la colada CN con 1 colada MgN-agua que tiene composición de 67% en peso de MgN y 33% en peso H₂O (punto de ebullición 180° C) y 2 colada MgN-agua con composición de 58% en peso de MgN y

42% en peso (punto de ebullición 155° C) Ambas coladas 1 y 2 fueron enfriadas a 30° C mediante el procedimiento mencionado en el ensayo 5 (Ejemplo 3) Se le permitió a la composición 1 y 2 solidificar en un deshidratador durante 3 días, y luego los sólidos formados comprimidos en un polvo fino hecho de material de semilla

Con las coladas 1 y 2 y el procedimiento descrito obtuvimos $MgN \cdot 4H_2O$ y $MgN \cdot 6H_2O$ respectivamente $MgN \cdot 6H_2O$ también fue hecho sin material de semilla como la colada $MgN \cdot 6H_2O$ muy fácilmente solidificado

Ejemplo 6 - Fabricación de pastillas de MgN -AN y CN

Una colada que consiste de 67% en peso de CN, 4,0% en peso de AN, 10% en peso de MgN y 20% en peso de agua fue mantenida a 110° C La colada fue enfriada a 65° C y el material de semilla mezclado a fondo en gotas se le permitió caer sobre una placa de metal fría

Durante 60 segundos en la placa se formaron las pastillas duras Se le permitió a la composición de colada cristalizar en un deshidratador durante 2-3 días y luego moler hasta un polvo fino hecho de material de semilla

Ejemplo 7 - Mezcla de CN, AN y $CaCl_2$

Una colada que consiste de 50% en peso de CN, 4% en peso de AN, 26,5% en peso de CaCl_2 y 18-20% en peso de agua fue hecha al mezclar una mezcla de NH-CN y $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (130-140° C)

Al utilizar el procedimiento descrito en 4b (material de semilla agregado a 120° C) partículas pequeñas se formaron a los 30 segundos sobre una placa de acero fría. Las partículas consistieron de partículas de CaN-AN CaCl_2 solidificadas homogéneamente.

Ejemplo 8 - Mezcla de CN y KN

Una colada que consiste de 74% en peso de CN, 14% en peso de KN y 12% en peso de agua fue hecha al evaporar agua de una solución de CN-KN- H_2O . La temperatura de la colada se redujo a 86° C, app 5-6° C arriba del punto de cristalización. 3% en peso de material de semilla en forma de granos finos se mezcló y se permitió que gotitas cayeran dentro de la placa de material frío (23° C).

Durante 50-60 segundos pastillas duras/partículas se formaron en la placa.

El material de semilla se hizo al permitir que la composición de colada cristalice en un deshidratador durante 2-3 días y entonces el sólido formado molido hasta convertirse en polvo.

Así, al aplicar

- colada correcta o composición CN-agua
- temperatura correcta de la colada (en o por debajo del punto de cristalización)
- material de semilla correcto (consiste de fases de equilibrio del material de solidificación)
- una banda de enfriamiento o un sistema similar que permita 20-70 segundos o más de cristalización,

ha sido posible hallar un procedimiento para producir partículas de CN sólido (CN + agua cristal) sin AN. El procedimiento puede ser aplicado para fabricar sólidos de varios sistemas de nitrato que contienen Ca, Mg, K, Na, NH_4 o mezclas de estos nitratos o mezclas de nitratos y cloruros.

REIVINDICACIONES

- 1 Método para la producción de productos que contienen nitrato (fertilizantes, productos técnicos) de coladas subenfriadas, en donde una solución XN-agua se evapora hasta un contenido de 50-99,8% en peso de XN, en donde X es uno o más seleccionados de Ca, Mg, NH₄, Na y K, N es nitrato, la colada es enfriada a y mantenida en una temperatura en o por debajo del punto de cristalización, el polvo de XN sólido finamente dividido que consiste de las fases de equilibrio se agregó a la colada, en donde después gotas de colada se formaron y se les permitió enfriarse y solidificarse durante hasta 70 segundos
- 2 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de XN es 70-99,5% en peso
- 3 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la banda de enfriamiento se utiliza para solidificación de las partículas
- 4 El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la banda se enfría por aire, agua, aceite u otro medio



- 5 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las gotas de colada se enfrían y solidifican durante 20-70 segundos
- 6 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura se mantiene preferiblemente 0-10° C por debajo del punto de cristalización de partida de la colada
- 7 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se produce nitrato de calcio y $\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se utilizan como partículas de semilla
- 8 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas se forman con tamaños de partícula entre 0,2 y 0,8 mm, preferiblemente entre 0,4 y 0,6 mm
- 9 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas están hechas de colada que consiste de 74% en peso de nitrato de calcio, 14% en peso de nitrato de potasio y 12% en peso de agua
- 10 El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de sólido que consisten de una mezcla química homogénea de nitratos, cloruros y agua cristal se producen

- 11 El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde las partículas sólidas están hechas de una colada que consiste esencialmente de 50% en peso de nitrato de calcio, 4% en peso de nitrato de amonio, 26,5% en peso de cloruro de calcio y 18-20% en peso de agua

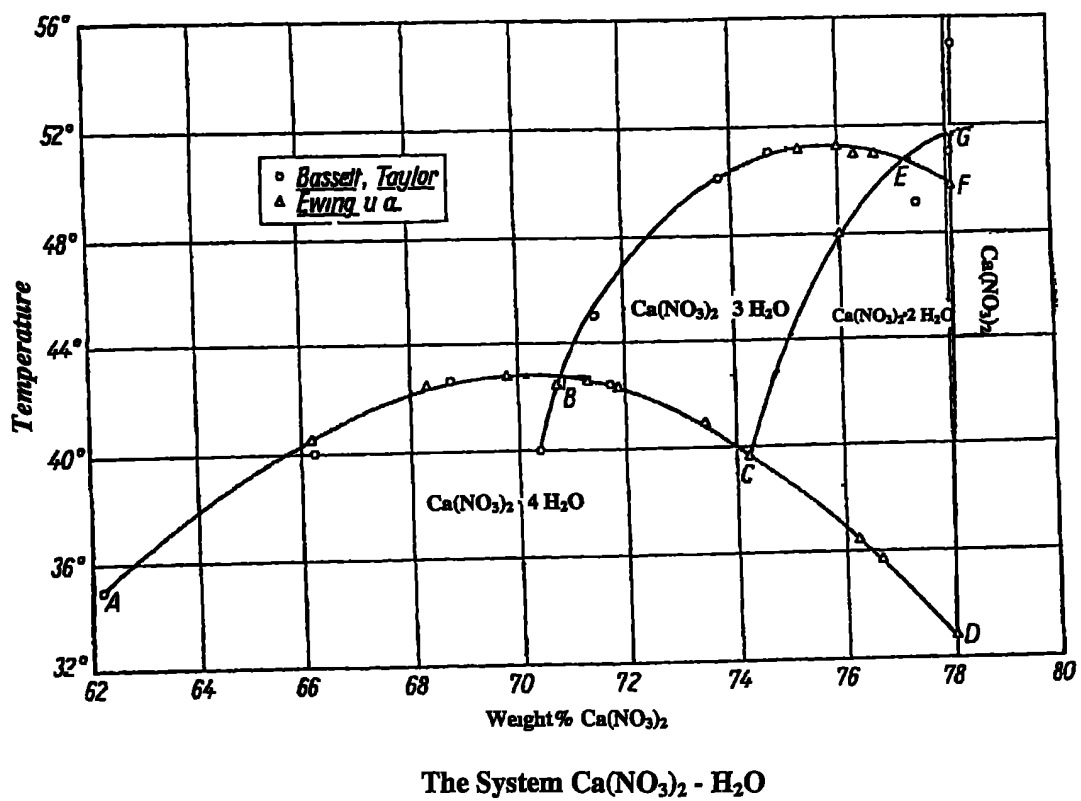


Fig 1

1/1

W/O 2004/039722

PCT/N/O2002/000400

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05052811 00000000 Folios: 68
Fecha (AND): 2005-05-31 17:28:28
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 35.937
FECHA : MAYO 16 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40116714	16/05/2005	39,471,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SOM: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. Blo 14134-841-00a-2

69

COMPLETA () **INCOMPLETA** () ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- | | | | |
|---|---|-----|-----|
| - | Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial | () | () |
| - | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud | () | () |
| - | Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño | () | () |
| - | Comprobante de pago de las tasas establecidas | () | () |

COMPLETA () **INCOMPLETA** () ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- | | | |
|---|-----|-----|
| - Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado | () | () |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud | () | () |
| Representación gráfica del esquema de trazado | () | () |
| Comprobante de pago de las tasas establecidas | () | () |

COMPLETA ☒ INCOMPLETA ☐ ☐

Firma Responsable

Fecha: SUPERINTENDENCIA Y LICENCIATURA
Radicación: 004-2811 00030006
Fecha (Año): 2005-05-31 17:40:28
Tramite: 011 F T-PATE-T 75 FASE HAC 411 radscm76
Dependencia: 2020 DIRECCION DE HACIENDAS CUAL CUAL

70



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá D C

Doctor
EMILIO FERRERO
YARA INTERNATIONAL ASA
Solicitante

Oficio N° , 05593

ASUNTO	Radicación N°	05 52811
	Solicitud internacional	PCT/NO2002/000400
	Fecha inicio fase nacional	02/05/2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT) regla 51 bis del Reglamento y Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio se le comunica que

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art 26-k) Decisión 486)

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486 se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente of) complete los requisitos anteriormente enunciados En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5 2 literal e) del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica N° 10 de 2001


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 8 JUL 2005

202030

Carrera 13 No 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador 534 12 21 2-5-4
Fax 281 31 25 e-mail info@dic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. Colombia