

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 30213 B1** (51) Cl. internationale : **C05C 1/02**

(43) Date de publication :  
**02.02.2009**

---

(21) N° Dépôt :  
**31165**

(22) Date de Dépôt :  
**08.08.2008**

(30) Données de Priorité :  
**13.01.2006 US 60/758,642 ; 12.01.2007 US 11/622,878**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/US2007/060535 13.01.2007**

(71) Demandeur(s) :  
**HONEYWELL INTERNATIONAL INC., 101 COLUMBIA ROAD, LAW DEPARTMENT,  
P.O. Box 2245 Morristown, NJ 07962-2245 (US)**

(72) Inventeur(s) :  
**KWEEDER, James, A. ; WILLIAMS, Richard, J.**

(74) Mandataire :  
**ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **COMPOSITIONS STABILISÉES CONTENANT DU NITRATE D'AMMONIUM**

(57) Abrégé : Les aspect préférés de l'invention concernent des compositions de nitrate d'ammonium contenant du nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisateur, et de préférence un troisième composé. Dans certaines formes de réalisation préférées, l'agent stabilisateur combiné au troisième composé est présent dans des conditions et en quantités permettant de réduire de manière importante la sensibilité de la composition à la détonation et/ou d'améliorer d'une autre manière une propriété souhaitable de la composition.

RESUME

Les aspect préférés de l'invention concernent des compositions de nitrate d'ammonium contenant du nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisateur, et de préférence un troisième composé. Dans certaines formes de réalisation préférées, l'agent stabilisateur combiné au troisième composé est présent dans des conditions et en quantités permettant de réduire de manière importante la sensibilité de la composition à la détonation et/ou d'améliorer d'une autre manière une propriété souhaitable de la composition.

## COMPOSITIONS STABILISÉES CONTENANT DU NITRATE D'AMMONIUM.

3 0 2 1 3

02 FEV 2009

## DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des compositions en nitrate d'ammonium, et plus particulièrement des compositions stabilisées ou désensibilisées contenant le nitrate d'ammonium, aussi bien que des procédés pour les produire. Les compositions de la présente invention sont généralement utiles comme engrais et ont de préférence des niveaux souhaitables des ions de nitrate et une résistance à la détonation relativement élevés.

## CONTEXTE DE L'INVENTION

Il est bien connu qu'en raison de sa concentration élevée des ions de nitrate, le nitrate d'ammonium a des utilisations importantes dans le domaine de l'agriculture en général et la fertilisation en particulier. Cependant, il est également bien connu que le nitrate d'ammonium, dans plusieurs des formes dans lesquelles il a jusqu'ici été généralement utilisé, est relativement difficile et potentiellement dangereux à manipuler commercialement en de grandes quantités, et/ou à entreposer en de grandes masses (comme se produit dans les entrepôts et les bennes de stockage commerciaux), particulièrement pendant des périodes relativement longues. En outre, il est connu que plusieurs des formes de nitrate d'ammonium jusqu'ici généralement utilisées ont eu une tendance à détoner dans des conditions relativement modérées, et donc ont été mal utilisées et abusées comme matériau explosif.

Plusieurs solutions potentielles au problème de l'explosivité et/ou de la détonabilité de compositions contenant le nitrate d'ammonium ont été proposées. Par exemple, l'utilisation du nitrate d'ammonium sous forme de sel double avec du sulfate d'ammonium afin de réduire les propriétés dangereuses du nitrate d'ammonium a été suggérée dans le brevet des Etats-Unis 6.689.181, qui est intégré aux présentes par référence. D'autre part, l'utilisation du nitrate d'ammonium sous forme de trinitrate de diéthylènetriamine de sel double a été suggérée pour l'usage en raison de ses propriétés explosives et ses tendances de détonation accrues. Voir, par exemple, le brevet des Etats-Unis n° 4,481,048. Ainsi, il est difficile de prévoir à l'avance avec n'importe quel degré de précision quel impact, le cas échéant, une forme particulière du nitrate d'ammonium, en particulier le nitrate d'ammonium sous forme de sel double, aura sur les propriétés explosives du matériau ou la tendance du matériau à détoner. Ainsi, alors que les solutions mentionnées ci-dessus et d'autres solutions ont fourni des résultats améliorés au moins dans certaines circonstances, les demandeurs sont arrivés à identifier qu'un avantage substantiel et inattendu peut être réalisé en intégrant certains matériaux ou agents dans de telles compositions et des compositions semblables. En plus, les demandeurs sont arrivés à apprécier que certains agents stabilisants qui pourraient autrement être considérés pour l'usage en liaison avec des compositions, et en particulier des compositions en engrais, peuvent avoir un effet néfaste sur les caractéristiques de composition pour son but indépendant. Par exemple, certaines compositions peuvent ne pas être aussi efficaces comme désiré en ce qui concerne fournir la nutrition et/ou d'autres ingrédients salutaires au sol ou à la plante dessus.

## DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION PREFERES DE L'INVENTION

A

Les aspects préférés de la présente invention fournissent des compositions comportant le nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisant. L'expression "nitrate d'ammonium", telle qu'elle est utilisée dans les présentes, est prévu signifier et englober dans sa portée le nitrate d'ammonium dans n'importe laquelle de ses formes, y compris en tant que nitrate d'ammonium libre et le nitrate d'ammonium sous n'importe quelle forme de sel qu'il est capable de prendre, y compris les formulations de sel double révélées dans le brevet des Etats-Unis 6,689,181 et notre demande temporaire conjointement en instance 60/758,652 et la demande régulière correspondante déposée concurremment et identifié par le numéro H00010921 du dossier du représentant, dont chacun est intégré aux présentes par référence. Il est préféré que l'agent stabilisant, qui est désigné parfois également sous le nom de d'agent désensibilisé, soit présent dans des conditions et en des quantités efficaces pour réduire sensiblement la sensibilité de détonation de la composition et/ou autrement améliore une propriété désirée de la composition, et également de préférence en même temps n'ayant pas un effet négatif substantiel sur l'utilisation ou les propriétés des compositions, en particulier l'utilité de compositions d'engrais pour leur objectif prévu.

Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, les compositions actuelles incluent, en plus du nitrate d'ammonium et l'agent stabilisant, un troisième composant choisi dans le groupe se composant du sulfate d'ammonium, phosphate d'ammonium, nitrate de calcium, nitrate de potassium, nitrate de magnésium, molybdénate d'ammonium, hexafluoroarséniate d'ammonium, hydroxynitrate de néodyme, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers. Dans des modes de réalisation préférés, au moins une partie substantielle du nitrate d'ammonium dans la composition est sous forme de sel double avec un ou plusieurs desdits troisièmes composés ou composants. Dans les modes de réalisation fortement préférés, les compositions actuelles consistent essentiellement en un ou plusieurs sels doubles de nitrate d'ammonium et en un agent stabilisant selon la présente invention.

Un autre aspect de la présente invention fournit des méthodes pour réduire la sensibilité à la détonation de compositions contenant le nitrate d'ammonium en incluant en de telles compositions un ou plusieurs composés additionnels efficaces pour réduire sensiblement ou maintenir à un niveau bas la sensibilité de détonation de composition. Selon certains modes de réalisation préférés, les compositions et les méthodes produisent la sensibilité réduite à la détonation comme mesurée par au moins un, et de préférence les deux de : a) l'augmentation de la température de début ; ou b) l'augmentation du taux de chauffage DTA, chacun relativement à la valeur lui étant indiquée présenté par le nitrate de sulfate d'ammonium 2:1 sel double (2:1 ASN).

Par exemple, un analyseur gravimétrique thermique (TGA), modèle numéro RT6220 vendu par Seiko Instruments a été utilisé pour évaluer AN de sel simple et 2:1 ASN pour la température de début, la perte de poids (pour indiquer la présence d'une réaction), et la baisse maximale approximative dans le taux de chauffage. Les personnes expérimenté en la matière apprécieront que les résultats particuliers rapporté ici pour ces matériaux, tout en étant généralement indicatif des propriétés de ces matériaux, sont utilisés dans les présentes principalement pour la comparaison afin d'illustrer l'amélioration relative de performance réalisée par des compositions et des méthodes de la présente invention.

Echantillon	Début (c)	Perte (% pds)	DTA (uV)
2:1 ASN	222.4	38.3	2.29
	222.9	41.5	2.08
	222.4	39.5	1.12
	220.7	38.8	1.74
	224.1	41.2	1.44
	223.2	39.6	1.30
	223.5	38.4	2.10
Moyenne 2:1 ASN	222.7	39.6	1.72
Déviatation standard 2:1 ASN	1.1	1.3	0.45

Dans certains modes de réalisation préférés, les compositions et les méthodes de la présente invention produisent une température de début, de préférence comme mesuré selon l'utilisation connue du TGA modèle numéro RT6220 vendu par Seiko Instruments, qui n'est pas sensiblement au-dessous d'environ la température de début de 2:1 ASN, et mieux au moins environ 1°C au-dessus de la température de début de 2:1 ASN, dans certains modes de réalisation préférés, la température de début des compositions actuelles est au moins environ 220°C, et plus préférentiellement au moins environ 223°C.

Dans certains modes de réalisation préférés, les compositions et les méthodes de la présente invention produisent une baisse maximale dans le taux de chauffage (PDHR), de préférence comme mesuré par l'analyse thermique différentielle (DTA) selon l'utilisation connue du modèle numéro RT6220 de TGA vendu par Seiko Instruments, qui n'est pas sensiblement au-dessous d'environ le PDHR de 2:1 ASN, plus préférentiellement au moins environ 15 pour cent plus grand relativement, et plus préférentiellement au moins environ 50 pour cent plus grand relativement que le PDHR de 2:1 ASN. Dans certains modes de réalisation préférés, les compositions et les méthodes de la présente invention produisent une baisse maximale dans le taux de chauffage (PDHR), de préférence comme mesuré par l'analyse thermique différentielle (DTA) selon l'utilisation connue du modèle numéro RT6220 de TGA vendu par Seiko Instruments, qui est d'au moins environ 0,5 uV plus grand, plus préférentiellement d'au moins environ 1 uV plus grand, et encore plus préférentiellement d'au moins environ 2 uV plus grands que le PDHR de 2:1 ASN.

Bien qu'il soit contemplé que de nombreux agents stabilisants peuvent avoir des résultats bénéfiques, et en particulier les résultats bénéfiques inattendus et fortement souhaitables décrits ci-dessus, néanmoins, on préfère généralement que les compositions de la présente invention incluent un agent stabilisant qui est caractérisé comme ayant une tendance à supprimer la tendance de décomposition de la composition. Dans des modes de réalisation préférés, un tel agent stabilisant comporte au moins un composé choisi parmi les groupes se composant de désoxydants (y compris ceux qui se combinent et empêchent davantage d'oxydation de l'ammoniaque), et des agents produisant l'ammonium.

Les exemples des agents stabilisants qui sont contemplés pour l'usage en liaison avec la présente invention, qu'ils soient seuls ou en combinaison avec d'autres agents dans la liste suivante ou d'autres agents non mentionnés ici, comprennent : la silice active, le nitrate de magnésium, le sulfate de magnésium, le chlorure de

potassium, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'eau, la dolomite, l'acide oxalique, l'acide formique, le sel (s) d'acide tartrique, les carbodiamides, les biguanides, le diamide di-cyan, le carbonate de calcium, l'urée de thio, l'urée, le semicarbazide, la centralite, l'uréthane, le diphényle, le diphénylamine, la naphthylamine, l'aminophénol, l'acide benzoïque, la pyrocatéchine, le phénylènediamine, l'héxamine,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{LiF}$ , et les combinaisons de ces derniers.

Dans certains modes de réalisation préférés, l'agent stabilisant comporte un ou plusieurs sels métalliques, y compris ceux qui peuvent être caractérisés comme désoxydants, en particulier les halogénures métalliques, les sulfates métalliques, les carbonates métalliques, les nitrates métalliques, et les mélanges de ces derniers. Dans certaines modes de réalisation, on préfère que le métal qui forme le sel métallique soit choisi parmi les métaux alcali et alcali de terre, plus préférablement les métaux alcali et alcali de terre de la période 3 ou de la période 4 du tableau périodique, et même plus particulièrement le potassium, le magnésium, le calcium et les combinaisons de ces derniers. Particulièrement préférables sont les halogénures de potassium (en particulier  $\text{KCl}$ ),  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgGO}_3$ , la dolomite ( $\text{CaMgCO}_3$ ),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers. Les demandeurs ont trouvé que dans certains modes de réalisation préférés, le groupe à partir duquel le stabilisateur est choisi ne comporte pas les halogénures de lithium, et en particulier le fluorure de lithium.

Dans certains modes de réalisation préférés, l'agent stabilisant comporte un ou plusieurs de la thio-urée, les oxydes de silicium (y compris en particulier  $\text{SiO}_2$ ), les sels d'ammonium (y compris en particulier le tartarate d'ammonium, l'oxalate d'ammonium, le sulfamate d'ammonium et les ions de combinat de ces derniers, mais dans certains modes de réalisation préférés à l'exclusion de benzoate d'ammonium), et les combinaisons de ces derniers. Les demandeurs ont trouvé que dans certains modes de réalisation préférés, le groupe à partir duquel le stabilisateur est choisi ne comporte pas l'urée, le diphényle, la diphénylamine, le 2-aminophthalène, le 4-aminophénol, le 1,3-diéthyl-1, le 3-diphénylurée, la tétramine de l'héxaméthylène, le benzoate d'ammonium, le 1,4-phénylènediamine, l'uréthane, ou le catécol.

Bien qu'on contemple également que la quantité particulière d'agent stabilisant utilisée dans n'importe quelle composition particulière peut considérablement changer, selon de nombreux facteurs comprenant les composants particuliers utilisés dans la composition, il est généralement préféré que l'agent stabilisant de la présente invention soit présent dans la composition dans une quantité d'environ 0,1 % du poids à environ 20 % du poids, plus préférablement d'environ 0,1 % du poids à environ 10 % du poids de la composition, et plus même plus préférablement d'environ 0,1 % du poids à environ 2 % du poids.

Un autre aspect de la présente invention concerne une composition, et de préférence un engrais, comportant le nitrate d'ammonium en combinaison avec au moins un troisième composé choisi dans le groupe se composant du sulfate d'ammonium, du phosphate d'ammonium, du nitrate de calcium, du nitrate de potassium, du nitrate de magnésium, du molybdénate d'ammonium, de l'héxafluorsilicate d'ammonium, de l'hydroxynitrate de néodyme, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers. Dans des modes de réalisation préférés, ladite combinaison de nitrate d'ammonium et ledit au moins troisième composé comporte un sel double du nitrate d'ammonium

et au moins un desdits troisièmes composés. Dans certains modes de réalisation préférés, le troisième composant est un sel double choisi parmi le groupe se composant du nitrate de potassium d'ammonium, le nitrate de phosphate d'ammonium, et les combinaisons de ces derniers. Dans certains modes de réalisation préférés le groupe à partir duquel le troisième composant est choisi ne comporte pas le nitrate d'ammonium de calcium, ou le nitrate de phosphate de mon-hydrogène ammonium. Il est contemplé que le troisième composant peut être présent dans des quantités s'étendant largement dans la portée de la présente invention. Dans des modes de réalisation préférés le troisième composant est présent dans un rapport molaire d'environ 0,5:1 à environ 2:1, sur la base du rapport du taux du troisième composant aux moles du nitrate d'ammonium, plus préférablement d'environ 0,75:1 à environ 1,25:1, et plus préférablement d'environ 1:1. Les compositions préférées présentent une sensibilité réduite à la détonation relativement aux compositions consistant essentiellement en nitrate d'ammonium.

Un autre aspect de la présente invention concerne des méthodes de manipuler des compositions d'engrais comportant fournir une composition essentiellement non-détonable d'engrais comportant le nitrate d'ammonium en combinaison avec un tel agent stabilisant, et sur option mais de préférence aussi en combinaison avec au moins un troisième composé. Dans certains modes de réalisation préférés, le troisième composé est choisi dans le groupe de sulfate d'ammonium, phosphate d'ammonium, nitrate de calcium, nitrate de potassium, nitrate de magnésium, molybdénate d'ammonium, hexafluoroarséniate d'ammonium, hydroxynitrate de néodyme, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers. Dans certains modes de réalisation préférés au moins une partie, plus préférablement au moins une partie substantielle, et même plus préférablement presque tout le ledit nitrate d'ammonium dans ladite composition est présent sous forme de sel double avec un ou plusieurs desdits deuxièmes composés. Les présentes méthodes de manipulation comprennent des méthodes de transporter l'engrais, des méthodes de stocker l'engrais et des méthodes d'appliquer l'engrais au sol ou toute autre matériau de culture.

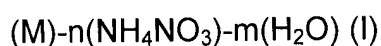
Comme utilisée ci-dessus, l'expression "composition de nitrate d'ammonium" se réfère largement aux compositions qui contiennent le nitrate d'ammonium sous n'importe quelle forme, y compris en tant que sel double avec d'autres composés.

Comme utilisée ci-dessus, l'expression "sel double" se rapporte à un sel composé au moins de deux types différents de cations et d'un type d'anion ou au moins de deux types différents d'anions et un type de cations. Ainsi, on comprend que l'expression "sel double du nitrate d'ammonium" signifie une combinaison d'un nitrate d'ammonium et d'un composé différent de manière à former le nouveau composé qui est crystallographiquement distinct de l'un ou l'autre des constituants.

Dans certains modes de réalisation préférés, les compositions, y compris certains modes de réalisation impliquant les engrais et d'autres matériaux de la présente invention, les compositions ont une concentration relativement basse de sel AN simple. Comme utilisée dans les présentes l'expression "sel AN" se rapporte à un sel dans lequel presque tous les cations sont ammonium et presque tous les anions sont nitrate. Dans certains modes de réalisation hautement préférés, les compositions et les matériaux de la présente invention n'ont aucune quantité substantielle de sel AN simple, et dans certains modes de réalisation les compositions ne contiennent pas plus que des traces de sel AN simple.

De préférence les compositions actuelles, en particulier sous forme d'engrais et une fois utilisées en liaison avec des méthodes impliquant la manipulation des engrais, ne sont pas considérées des matériaux dangereux sous le Titre 49 du Code des Règlements Fédéraux, "Transport", Partie 172, "Tableau de Matériaux Dangereux", 1 octobre 2000, et de préférence ne sont pas également classifiés comme oxydants en vertu des Recommandations des Nations Unies concernant le Transport des Marchandises Dangereuses, Manuel des Essais et des Critères, 1995", de la "Section 34, des Procédures de Classification, Méthodes d'Essai et des Critères Concernant les Substances d'Oxydation de la Division 5.1".

Un aspect de la présente invention fournit des compositions ayant de préférence les propriétés agricoles souhaitables, comme serait exigé pour des engrais et semblables, et une résistance élevée de détonation par rapport au sel AN simple. Dans des modes de réalisation préférés, la présente invention fournit des compositions en engrais comportant un ou plusieurs sels doubles de la formule (I):



où M est une paire de cation-anion choisie dans le groupe se composant du phosphate d'ammonium, du nitrate de calcium, du nitrate de potassium, du nitrate de magnésium, du molybdénate d'ammonium, de l'héxafluoroaluminat d'ammonium et de l'hydroxynitrate de néodyme,

n est d'environ 0,2 à environ 3, et

m est d'environ 0 à environ 10.

Dans des modes de réalisation préférés, les compositions actuelles sont caractérisées comme étant composé, et de préférence consistant essentiellement, de composants (de préférence sels doubles) qui sont des composants à faible exotherme et/ou qui sont résistants à la perte de cohésion.

Il est également préféré dans beaucoup de modes de réalisation que les compositions actuelles soient caractérisées comme étant composé de, et de préférence consistant essentiellement en, des composants, et en particulier des sels doubles, qui présentent une température cohésive de stabilité d'au moins environ 500°K, et plus préféablement au moins environ 600°K. Comme utilisée dans les présentes, la température de stabilité de cohésion se réfère à la température à laquelle les composants du sel double commencent à présenter une perte significative de cohésion. Il est également préférable que les compositions actuelles soient caractérisées comme étant composées de, et de préférence consistant essentiellement en, des composants, et en particulier des sels doubles, qui présentent une stabilité plus élevée de cohésion que celle du nitrate d'ammonium, où la différence de stabilité cohésive est déterminée par la comparaison des exothermes cohésifs du composé de la formule (I) à celle du nitrate d'ammonium de sel simple. Dans un mode de réalisation préféré, l'amélioration de la stabilité de cohésion est une double augmentation de la stabilité par rapport au nitrate d'ammonium à sel simple. Comme utilisé ci-dessus, l'exotherme cohésif signifie l'énergie thermo-dynamique libérée comme matériau en bloc représenté par  $[(M)-n(NH_4NO_3)-m(H_2O)]_n(II)$ , se décompose en parties composantes représentées par la Formule (I) et où un composé instable du point de vue de cohésion a une valeur négative d'énergie libre et un composé plus stable a une valeur positive à une



température d'environ 600°K. De préférence, l'exotherme cohésif des sels doubles préférés de la présente invention, comme utilisé dans la composition et les engrais actuels, est essentiellement plus grand qu'environ l'exotherme cohésif du sel simple, et est de préférence sensiblement plus grand que l'exotherme cohésif du sel double de 3:1 ASN.

De préférence, les compositions actuelles contiennent un total combiné de sel double  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  et de nitrate d'ammonium  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  d'environ 0 à environ 3 % du poids, et plus préférablement le nitrate d'ammonium est présent dans toute quantité d'environ 0 à 1 % du poids de la composition, et plus préférablement dans pas plus qu'une trace.

## EXEMPLES

Les exemples suivants sont à titre d'illustration de certains modes de réalisation de l'invention mais ne sont pas nécessairement restrictifs de sa large portée.

### EXEMPLES 1A et 1B – Stabilisateurs de sel métallique

Plusieurs compositions sont préparées. Chaque composition est préparée en combinant dans une composition essentiellement homogène environ 99,5 % du poids de sel simple de nitrate d'ammonium et environ 0,5 % du poids d'un agent stabilisant. Chaque agent stabilisant a consisté en le composé indiqué dans le tableau 1 ci-dessous. Chaque composition est alors examinée pour la température de début et DTA conformément aux procédures indiquées ci-dessus. En outre, la perte de poids dans la composition est surveillée et enregistrée. La perte de poids est un indicateur de l'occurrence d'une réaction.

Tableau 1

Echantillon	Agent stabilisateur	Température de début (°C)	Perte de poids (% pds)	DTA (uV)
A	CaCO <sub>3</sub>	223,0	39,6	-0,10
B	LiF	219,7	38,8	0,90

Comme peut être vu des résultats ci-dessus, l'utilisation de CaCO<sub>3</sub> et de LiF en tant qu'agent stabilisant dans une quantité d'environ 0,5 % de poids produit un DTA moins qu'environ de 1,0 uV, qui n'est pas préféré dans certains modes de réalisation de la présente invention. En outre, LiF produit une température de début qui est moins que certains modes de réalisation préférés de la présente invention.

### EXEMPLES 2A - 2D – Stabilisateur de sel métallique

Plusieurs compositions sont préparées. Chaque composition est préparée en combinant dans une composition essentiellement homogène environ 99,5 % de poids de sel simple de nitrate d'ammonium et environ 0,5 % du poids d'un agent stabilisant. Chaque agent stabilisant a consisté en le composé indiqué dans le tableau 2 ci-dessous (à noter que l'évaluation de l'échantillon B a été répétée). Chaque composition est alors examinée pour la température de début et DTA conformément aux procédures indiquées ci-dessus. En outre, la perte de poids dans la composition est surveillée et enregistrée. La perte de poids est un indicateur de l'occurrence d'une réaction.

Tableau 2

Echantillon	Agent stabilisateur	Température de début (°C)	Perte de poids (% pds)	DTA (uV)
A	KCl	222,5	37,4	2,00
B1	MgSO <sub>4</sub>	222,9	40,0	2,70
B2	MgSO <sub>4</sub>	222,7	39,4	2,25
C	Dolomite (CaMgCO <sub>3</sub> )	222,5	39,2	2,70
D	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	222,0	40,4	3,18

Comme peut être vu des résultats ci-dessus, l'utilisation de chacun des composés dans le tableau 2 en tant qu'agent stabilisant dans une quantité d'environ 0,5 % de poids produit un DTA plus grand que 1 et une température de début au-dessus d'environ 200°C, ce qui est conformes à certains modes de réalisation préférés de la présente invention.

#### EXEMPLES 3A - 3K- Stabilisateurs d'amide et d'ammonium

Plusieurs compositions sont préparées. Chaque composition est préparée en combinant dans une composition essentiellement homogène environ 99,5 % de poids de sel simple de nitrate d'ammonium et environ 0,5 % de poids d'un agent stabilisant. Chaque agent stabilisant a consisté en le composé indiqué dans le tableau 3 ci-dessous. Chaque composition est alors examinée pour la température de début et DTA conformément aux procédures indiquées ci-dessus. En outre, la perte de poids dans la composition est surveillée et enregistrée. La perte de poids est un indicateur de l'occurrence d'une réaction.

Tableau 3

Echantillon	Agent stabilisateur	Température de début (°C)	Perte de poids (% pds)	DTA (uV)
A	Urée	223,8	39,6	0,73
B	Biphényl	222,1	39,2	0,30
C	Diphénylamine	220,7	39,5	- 1,64
D	2-aminophthalène	222,4	38,5	- 0,46
E	4-aminophénol 1,3-diethyl-1,3-	218,1	38,3	- 0,40
F	Diphénylurée	223,8	39,6	0,73
G	Hexaméthylène tetramine	221,7	40,7	- 0,31
H	Benzoate d'ammonium	222,5	37,8	0,91
I	1,4-phénylènediamine	219,7	38,0	0,96
J	Uréthane	217,1	38,3	1,11
K	Catécol	215,2	39,7	- 2,21

Comme peut être vu des résultats ci-dessus, l'utilisation des composés dans le tableau 3 en tant qu'agents stabilisants dans une quantité d'environ 0,5 % de poids produit un DTA moins qu'environ 1,0, ce qui n'est pas préféré dans certains modes de réalisation de la présente invention. En outre, 4-aminophénol produit une température de début qui est moins de certains modes de réalisation préférés de la présente invention.

#### EXEMPLES 4A - 4E – Stabilisateurs de sel métallique

Plusieurs compositions sont préparées. Chaque composition est préparée en combinant dans une composition essentiellement homogène environ 99,5 % de poids de sel simple de nitrate d'ammonium et environ 0,5 % de poids d'un agent stabilisant. Chaque agent stabilisant a consisté en le composé indiqué dans le tableau 4 ci-dessous. Chaque composition est alors examinée pour la température de début et DTA conformément aux procédures indiquées ci-dessus. En outre, la perte de poids dans la composition est surveillée et enregistrée. La perte de poids est un indicateur de l'occurrence d'une réaction.

Tableau 4

Echantillon	Agent stabilisateur	Température de début (°C)	Perte de poids (% pds)	DTA (uV)
A	Thiourée	223.7	37.3	1.63
B	Tartrate d'ammonium	221.5	39.6	1.87
C	SiO <sub>2</sub>	225.6	37.9	1.05
D	Oxalate d'ammonium	223.9	40.8	2.14
E	Sulfamate d'ammonium	223.3	40.7	2.13

Comme peut être vu des résultats ci-dessus, l'utilisation de chacun des composés dans le tableau 4 en tant qu'agent stabilisant dans une quantité d'environ 0,5 % de poids produit un DTA plus grand que 1 et une température de début au-dessus d'environ 200°C, qui est conformes à certains modes de réalisation préférés de la présente invention.

## CE QUI EST REVENDIQUÉ EST

1. Engrais comportant le nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisant présent dans des conditions et dans des quantités efficaces pour réduire sensiblement la sensibilité de détonation de la composition relativement à AN.
2. L'engrais de la revendication 1 où au moins une partie substantielle du nitrate d'ammonium dans la composition est sous forme de sel double.
3. L'engrais de la revendication 2 consistant essentiellement en un ou plusieurs sels doubles de nitrate d'ammonium et un troisième composé.
4. Engrais comportant le nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisant présent dans des conditions et dans les quantités efficaces pour réduire sensiblement la sensibilité de détonation de la composition relativement à 2:1 ASN.
5. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant est présent dans une quantité d'environ 0,1 % du poids à environ 2 % du poids.
6. L'engrais de la revendication 1 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un ou plusieurs sels métalliques contenant des métaux alcali ou alcalino-terreux de la période 3 ou de la période 4 du tableau périodique.
7. Engrais de la revendication 6 où ledit au moins un ou plusieurs sels métalliques contiennent le potassium, le magnésium, le calcium ou les combinaisons de ces derniers.
8. Engrais de la revendication 6 où ledit au moins un ou plusieurs sels métalliques sont choisis dans le groupe se composant de KCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, la dolomite (CaMgCO<sub>3</sub>), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers.
9. Engrais de la revendication 6 où ledit au moins un ou plusieurs sels métalliques ne comprennent pas des halogénures de lithium.
10. Engrais de la revendication 6 où au moins l'agent stabilisant est choisi dans le groupe de KCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, la dolomite (CaMgCO<sub>3</sub>), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers.
11. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un halogénure métallique.
12. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un sulfate métallique.
13. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un carbonate métallique.
14. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un nitrate métallique.
15. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un composé sélectionné du groupe se composant des halogénures

métalliques, des sulfates métalliques, des carbonates métalliques, des nitrates métalliques, et des mélanges de ces derniers.

16. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant est choisi dans le groupe de la silice active, le nitrate de magnésium, le sulfate de magnésium, le chlorure de potassium, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'eau, la dolomite, l'acide oxalique, l'acide formique, le sel(s) d'acide tartrique, les carbodiamides, les biguanides, les diamide di-cyan, le carbonate de calcium, l'urée de thio, l'urée, le semicarbazide, la centralite, l'uréthane, le diphényle, le diphénylamine, le naphthylamine, l'aminophénol, l'acide benzoïque, la pyrocatechine, le phénylènediamine, l'héxamine,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{LiF}$ , et les combinaisons de ces derniers.

17. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant est choisi dans le groupe se composant de l'amine, l'oxyde de silicium, les sels, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers.

18. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins une thio-urée.

19. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant est choisi dans le groupe se composant du tartarate d'ammonium, l'oxalate d'ammonium, le sulfamate d'ammonium et les combinaisons de ces derniers.

20. Engrais de la revendication 4 où ledit au moins un agent stabilisant comporte au moins un oxyde de silicium.

21. Engrais comportant le nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisant présent dans des conditions et dans des quantités efficaces pour réduire sensiblement la sensibilité de détonation de la composition relativement à 2:1 ASN.

22. Engrais de la revendication 4 où ledit stabilisateur cause une augmentation de la température de début relativement à la même valeur présentées par le sel double du nitrate de sulfate d'ammonium 2:1 (2:1 ASN).

23. Engrais de la revendication 25 où ledit stabilisateur cause une augmentation de la température de début au moins d'environ  $1^\circ\text{C}$  relativement à la même valeur présentée par le sel double du nitrate de sulfate d'ammonium 2:1 (2:1 ASN).

24. Engrais de la revendication 4 où ledit stabilisateur cause une augmentation de la baisse maximale dans le taux de chauffage (PDHR) relativement à la même valeur présentée par le sel double du nitrate de sulfate d'ammonium 2:1 (2:1 ASN).

25. Engrais de la revendication 25 où ledit stabilisateur cause une augmentation de la baisse maximale dans le taux de chauffage (PDHR) au moins d'environ 50% relativement à la même valeur présentée par le sel double du nitrate de sulfate d'ammonium 2:1 (2:1 ASN).

26. Une méthode pour réduire la sensibilité à la détonation des compositions contenant le nitrate d'ammonium comportant l'inclusion en de telles compositions au moins un agent stabilisant et sur option au moins un troisième composé choisi dans

le groupe se composant du nitrate de calcium, le nitrate de potassium et le nitrate de magnésium et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers.

27. Une méthode de manipuler des compositions en engrais comportant fournir une composition essentiellement non-détonable en engrais comportant un sel double du nitrate d'ammonium et au moins un agent stabilisant, et sur option un troisième composé choisi dans le groupe se composant du phosphate d'ammonium, le nitrate de calcium, le nitrate de potassium, le nitrate de magnésium, le molybdénate d'ammonium, l'héxafluorsilicate d'ammonium, l'hydroxynitrate de néodyme, et les combinaisons de deux ou plus de ces derniers.

28. Une méthode de manipuler l'engrais comportant transporter l'engrais de la revendication 1.

29. La méthode de manipulation de la revendication 30 comportant d'application dudit engrais au sol ou toute autre matériau de culture.