

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 860**

51 Int. Cl.:
C05G 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00972038 .4**

96 Fecha de presentación: **06.10.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1230195**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **COMPOSICIONES FERTILIZANTES SOLUBLES EN AGUA.**

30 Prioridad:
07.10.1999 US 414214

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.01.2012

73 Titular/es:
**Everris International B.V.
Nijverheidsweg 1-5
6422 PD Heerlen, NL**

72 Inventor/es:
**ELTINK, Michael, Gustaaf;
VAN ROIJ, Philip;
TIJSMA, Edze, Jan;
TERLINGEN, Gijsbertus, Antonius y
VAN KAATHOVEN, Hendrikus, Gijsbertus,
Adrianus**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 860 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones fertilizantes solubles en agua

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones fertilizantes solubles en agua mejoradas. Más particularmente, se refiere a composiciones fertilizantes sólidas que tienen un efecto acidificante (es decir, un efecto reductor de la alcalinidad) suficientemente alto y solubilidad en agua para proporcionar disoluciones madre y de alimentación exentas de precipitados, estables, independientemente del contenido de fósforo de las mismas.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 En invernaderos, viveros y otros entornos de horticultura intensiva, los mejores resultados de crecimiento de las plantas se consiguen cuando se administran cuidadosamente macro y micro nutrientes a las plantas en crecimiento. Muchos cultivadores de plantas eligen utilizar fertilizantes compuestos solubles en agua de alto análisis para lograr este resultado. Por regla general, tales fertilizantes de alto análisis se comercializan como unos sólidos que pueden ser disueltos por el usuario para preparar disoluciones madre concentradas que son posteriormente diluidas en el
15 agua de irrigación empleando proporcionadores o dispositivos de inyección, formando de este modo las llamadas "disoluciones de alimentación".

De manera general, es importante formular estas composiciones fertilizantes de alto análisis de tal modo que se disuelvan rápida y completamente, sin precipitación. Además, estas composiciones fertilizantes deben proporcionar una buena estabilidad a largo plazo en las disoluciones madre. Por ejemplo, los precipitados en las disoluciones madre pueden causar un atascamiento de los proporcionadores y tuberías de irrigación. Estos requerimientos
20 funcionales para las composiciones fertilizantes solubles en agua de esta variedad han presentado continuos problemas a los productores y desarrolladores de tales productos, y estos problemas no han sido solucionados totalmente por las composiciones fertilizantes disponibles previamente.

Por ejemplo, cuando se han empleado composiciones fertilizantes convencionales previas para preparar disoluciones fertilizantes de irrigación a partir de agua dura y/o de agua que tiene una alta alcalinidad, se han encontrado problemas con respecto a la precipitación. El agua de irrigación que tiene una alcalinidad relativamente alta contiene normalmente un alto contenido de (hidrogeno)carbonatos, y la presencia de tales materiales, muy a menudo, da como resultado la precipitación de macro nutrientes secundarios y micro nutrientes (elementos traza) desde la disolución fertilizante. Específicamente, el calcio es un importante macro nutriente secundario que se requiere en
25 muchas composiciones fertilizantes para plantas. Sin embargo, un pH relativamente alto causará que el calcio y los micro nutrientes no quelados precipiten en la forma de (hidrogeno)carbonatos, fosfatos, sulfatos y/o hidróxidos.

Hasta la fecha, se han propuesto diversas soluciones para disminuir la alcalinidad y por consiguiente reducir la precipitación de nutrientes. Por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.830.255 y 5.174.806, se describieron ácidos que contienen fósforo para el uso como acidificadores en las composiciones fertilizantes.

35 La patente de EE.UU. 5.830.255 describe una composición fertilizante líquida que incluye ácido fosforoso (H_3PO_3) como macro nutriente primario. La composición puede incluir además otros nutrientes y, adicionalmente, contiene ácido cítrico. Se enseña que esta composición mejora la absorción por las plantas de fosfitos (PO_3^{3-}), que son las sales del ácido fosforoso. Se dice que los fosfitos son absorbidos por el follaje de algunas plantas más fácilmente que los fosfatos y son, por lo tanto, preferidos para estas plantas.

40 El problema que subyace en la invención descrita en la patente de EE.UU. 5.830.255 es la precipitación de los fosfitos, que se usan como macro nutrientes primarios, precipitación que se produce en composiciones fertilizantes convencionales que comprenden ácido fosforoso y otros nutrientes. En un intento de solucionar este problema, se incluye ácido cítrico en la composición fertilizante, que, cuando se diluye con agua que tiene un pH de aproximadamente 6,5-8,5, da como resultado un pH de 5,0-7,0. El efecto de usar ácido cítrico es, por lo tanto, disminuir el pH a fin de impedir la precipitación de los fosfitos.
45

La patente de EE.UU. 5.174.806 describe un método para preparar una composición fertilizante que incluye ácido fosfórico (H_3PO_4) como macro nutriente primario, otros nutrientes y adicionalmente ácido cítrico y urea. Se dice que esta composición fertilizante es neutra e impide la evolución de calor de neutralización entre el ácido fosfórico y otros nutrientes tales como hidróxido de potasio debido a la presencia de ácido cítrico y urea en la formulación.

50 Sin embargo, se debe hacer notar que el uso de ácidos que contienen fósforo, tal como ácido fosforoso y ácido fosfórico como se propone en la técnica anterior citada anteriormente, tiene varias desventajas.

Una desventaja es que los ácidos que contienen fósforo son líquidos. Por lo tanto, un cultivador que desee fertilizar, por ejemplo, tanto con calcio como con un ácido que contenga fósforo, necesitará inyectar estos dos elementos por separado. Esto hace a otros ácidos que no contienen fósforo, tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico,

ácido acético y similares, inutilizables en la formulación. Otra desventaja es que los ácidos que contienen fósforo son peligrosos en su manejo y aplicación. En tercer lugar, los ácidos líquidos no se pueden mezclar apropiadamente con nutrientes fertilizantes sólidos en forma de polvo para producir una composición fertilizante. Por lo tanto, la fabricación de tales composiciones, especialmente con ácidos que contienen fósforo, es problemática. Adicionalmente, los quelatos (p.ej., que se usan como micro nutrientes) son inestables en combinación con ácidos líquidos.

A la vista de las desventajas precedentes, se buscaron otras soluciones al problema de disminuir la alcalinidad y, por consiguiente, reducir la precipitación de nutrientes, y una propuesta fue usar ciertos fosfatos en la formulación.

Por ejemplo, la Publicación Internacional WO 92/013813 describe la aplicación de fosfato de urea en composiciones fertilizantes sólidas solubles en agua. Esta publicación describe que el uso de fosfato de monoamonio (MAP, por sus siglas en inglés) en mezclas fertilizantes con nitrato de calcio, nitrato de magnesio, sulfato ferroso, sulfato de manganeso, sulfato de cobre, sulfato de cinc y similares da como resultado disoluciones con precipitados. Sin embargo, la publicación enseña que cuando se emplea fosfato de urea (UP, por sus siglas en inglés) como fuente de fósforo principal en una mezcla fertilizante con los mismos nutrientes secundarios y micro nutrientes, el uso de UP permitirá que estén presentes el nitrato de calcio, nitrato de magnesio y/o sulfatos metálicos en disoluciones madre concentradas, transparentes. Este es un resultado que el MAP, como fuente de fósforo principal, es incapaz de proporcionar.

Además, a la vista del efecto acidificante del UP sobre el agua de irrigación, la alcalinidad puede ser reducida considerablemente, lo que da como resultado un aumento significativo de la solubilidad para el calcio y los micro nutrientes no quelados, especialmente en el caso de agua dura y/o agua de alta alcalinidad, y la reducción en la concentración de hidrogenocarbonato evita la precipitación en agua de irrigación de alta alcalinidad. Por tanto, dependiendo de la alcalinidad, la dureza del agua y la composición del fertilizante, esta publicación enseña que se necesita una cierta cantidad de UP en la composición fertilizante.

Una desventaja a la solución del problema de la solubilidad proporcionada por la Publicación Internacional WO 92/013813 es que no se pueden usar más fuentes de fósforo convencionales, tales como fosfato de monoamonio, fosfato de monopotasio y fosfato de diamonio, por ejemplo, con sales de calcio para producir una disolución exenta de precipitados. Por el contrario, se debe usar fosfato de urea como fuente de fósforo principal, en lugar de estos materiales más comunes.

Otra desventaja es que para algunas plantas o en algunas fases de crecimiento, no es deseable un alto nivel de fósforo en el agua de irrigación. Se producen problemas cuando se necesita una cierta cantidad de UP para la neutralización del hidrogenocarbonato, es decir, el efecto acidificante y, de manera simultánea, un nivel de fósforo relativamente alto es indeseable desde la perspectiva del crecimiento de las plantas.

Adicionalmente, se han propuesto otras soluciones hasta la fecha para reducir la precipitación de nutrientes en composiciones fertilizantes. A este respecto, la patente de EE.UU. 5.772.723 describe un método de fabricación de una composición soluble en agua que comprende quelatos metálicos que tienen particular utilidad como micro nutrientes para plantas.

Por ejemplo, se conoce la aplicación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular como el ácido oxálico, ácido cítrico y similares al suelo para aumentar la absorción de los fosfatos, usados como macro nutrientes primarios, por las plantas (Biology and Fertility Soils, Vol. 18, Nº 4, 1994, págs. 311-319). Los ácidos orgánicos aumentan la disponibilidad del fósforo en los suelos, principalmente mediante tanto una adsorción de fosfatos al suelo disminuida como una solubilidad de los compuestos de fósforo aumentada. Estos ácidos orgánicos se aplican de manera separada de los fosfatos. Por consiguiente, la composición fertilizante usada no comprende ningún ácido orgánico.

Otra propuesta ampliamente postulada para solucionar el problema de la solubilidad es el uso de micro nutrientes quelados (elementos traza) en las composiciones fertilizantes, a fin de mantener los micro nutrientes en disolución tanto en la disolución madre como en el agua de irrigación, que contiene sales de fosfato también. El uso de micro nutrientes quelados es necesario, dado que cuando se usan micro nutrientes no quelados (tales como nitratos o sulfatos simples) con fuentes de fósforo convencionales, los micro nutrientes tienden a precipitar. Una desventaja de tal uso es que los micro nutrientes quelados aumentan el coste de las composiciones fertilizantes considerablemente.

En tercer lugar, la aplicación de varios tipos de ácidos que tienen un efecto formador de complejos (es decir, quelante) es bien conocida en composiciones fertilizantes para estabilizar metales (tales como micro nutrientes) evitando la precipitación de los metales. Los ejemplos de tales ácidos incluyen ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) y similares. Una desventaja es que estos ácidos quelantes no son lo suficientemente solubles (menos que 10 g/l a 25°C) para ser usados en fertilizantes sólidos solubles en agua. Además, estos ácidos tienen un efecto acidificante bajo.

COMPENDIO DE LA INVENCION

A la vista de las desventajas de las composiciones fertilizantes de la técnica anterior discutidas anteriormente y, además, a la vista de las demandas de fertilizantes en general, es un objeto principal de la presente invención

proporcionar nutrientes para plantas en una composición fertilizante que hace que estos nutrientes estén fácilmente disponibles para las plantas mediante irrigación.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar composiciones fertilizantes en las que los nutrientes presentes no precipiten, incluso cuando se use agua dura y/o agua de alta alcalinidad como agua de irrigación.

5 Los que preceden y otros objetos de la invención se consiguen proporcionando una composición fertilizante sólida que tiene un efecto acidificante, es decir, reductor de la alcalinidad, suficientemente alto, y solubilidad en agua para proporcionar una disolución madre y de alimentación exentas de precipitados, estables, independientemente del contenido de fósforo de la composición.

10 Más específicamente, las composiciones fertilizantes de acuerdo con la presente invención son composiciones sólidas, solubles en agua, que contienen ácidos orgánicos, exentos de fósforo, que son sólidos a temperatura ambiente, y uno o más materiales fertilizantes. Los materiales fertilizantes adecuados para su inclusión en las composiciones fertilizantes incluyen macro nutrientes primarios, macro nutrientes secundarios, micro nutrientes y mezclas de los mismos. Los macro nutrientes primarios incluyen macro nutrientes que contienen fósforo, nitrógeno y potasio. Preferiblemente, los macro nutrientes que contienen fósforo están presentes en la forma de fosfatos.

15 Los ácidos orgánicos sólidos, exentos de fósforo, adecuados para el uso en la presente invención deben tener una solubilidad en agua de al menos 10 gramos/litro (a 25°C) y un efecto acidificante en el intervalo de 0,5 a 1,3 g de HCO₃⁻/gramo de ácido. El efecto acidificante del ácido se define que es la cantidad de HCO₃⁻ que puede ser transformada en H₂CO₃ por gramo del ácido, y se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$61 \frac{n}{M_{w, \text{ácido}}}$$

20 en la que M_{w, ácido} es el peso molecular de dicho ácido y n representa el número de constantes de disociación (es decir, valores pKa) del ácido por debajo de 6,35.

De acuerdo con la presente invención, las composiciones fertilizantes sólidas solubles en agua que tienen los ácidos orgánicos sólidos exentos de fósforo descritos anteriormente incorporados en las mismas son caracterizadas por la reivindicación 1. Estas composiciones deben proporcionar un efecto acidificante suficiente cuando se disuelven en agua, tal como una corriente de agua de irrigación dura y/o de alta alcalinidad, para impedir la precipitación de los nutrientes en las mismas. A este respecto, se ha encontrado que las composiciones de la presente invención, preferiblemente, se deben disolver en agua en una cantidad suficiente para reducir el nivel de HCO₃⁻ en el agua tratada con la composición hasta entre aproximadamente 60 y aproximadamente 400 partes por millón cuando la composición se aplica al agua a una dosificación de 1 gramo por litro, medida por la fórmula siguiente, en la que el efecto acidificante de las composiciones fertilizantes se calcula determinando la suma de los efectos acidificantes de los ácidos particulares presentes en la composición fertilizante sobre una base de porcentaje en peso/peso:

$$Ac_{\text{producto}} = \sum_{i=1}^m 61 \frac{n}{M_{w, \text{ácido } i}} \cdot f_{\text{ácido } i} \cdot 1000 \text{ [ppm HCO}_3^- \text{]}$$

en la que:

35 Ac_{producto} es el efecto acidificante global de un producto fertilizante en partes por millón (ppm) de HCO₃⁻ en gramos/mol a una dosificación de 1 gramo de fertilizante soluble en agua por litro de agua;

61 es el peso molecular del bicarbonato o HCO₃⁻;

n representa el número de constantes de disociación (pKa) del ácido en la composición que son iguales a o menores que un valor de pKa de 6,35 (es decir, el valor de pKa del ácido carbónico);

M_{w, ácido i} es el peso molecular del ácido y se expresa en gramos/mol;

40 f_{ácido i} es la fracción de peso (adimensional) del ácido en la composición fertilizante;

m es el número de ácidos en la composición fertilizante que tienen un efecto acidificante; y

1000 es un factor de conversión para convertir gramos en miligramos o ppm.

Son ejemplos de las ventajas que resultan del uso de las composiciones fertilizantes de la presente invención los siguientes:

45 1. La posibilidad de preparar y aplicar una disolución de nutrientes completa con sólo una disolución madre,

preparada a partir de una composición fertilizante de la presente invención, y un proporcionador.

2. La posibilidad de usar macro nutrientes secundarios no quelados (tales como sales de calcio simples) y elementos traza micro nutrientes no quelados, sin reducción en la solubilidad en la disolución madre, lo que no es posible si se usan fuentes de fósforo secas convencionales sin dichos ácidos sólidos.

5 3. Los fertilizantes ácidos sólidos son significativamente menos peligrosos para el usuario final que las composiciones fertilizantes líquidas basadas en ácidos que contienen fósforo.

10 4. La posibilidad de preparar disoluciones de alimentación exentas de precipitados a partir de disoluciones madre, preparadas a partir de la composición fertilizante de la presente invención y agua dura y/o agua de alta alcalinidad. Tanto la reducción de la cantidad de hidrogenocarbonato (alcalinidad) en el agua de irrigación como la disminución en el pH causan una buena solubilidad.

15 5. La posibilidad de formular composiciones fertilizantes acidificantes sin influir en el nivel de fósforo directamente. Esto no es posible usando fosfato de urea (UP) según técnicas de la técnica anterior tales como las descritas en la Publicación Internacional WO. El efecto reductor del hidrogenocarbonato (es decir, acidificante) de los ácidos sólidos empleados en las composiciones de la presente invención es mucho más alto que el del UP, y, como resultado, se requiere una cantidad más pequeña de la composición.

Se reivindican realizaciones preferidas adicionales de la composición acorde con la presente invención en las reivindicaciones 8-22.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20 La presente invención proporciona una composición fertilizante sólida, soluble en agua, que comprende un ácido orgánico exento de fósforo, siendo el ácido sólido a temperatura ambiente, y uno o más materiales fertilizantes seleccionados del grupo que consiste en macro nutrientes primarios, macro nutrientes secundarios y micro nutrientes. Las composiciones fertilizantes son materiales sólidos secos. Son sólidos en partículas, capaces de fluir, que tienen un contenido de agua libre menor que aproximadamente 10% en peso de la composición total, y contienen un ácido sólido que tiene un efecto acidificante de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,3
25 gramos de HCO_3^- por gramo de ácido y una solubilidad de al menos aproximadamente 10 gramos por litro de agua bajo condiciones estándar (25°C) cuando la composición fertilizante se disuelve en agua para proporcionar una disolución acuosa. El efecto acidificante está preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,3 gramos de HCO_3^- por gramo de ácido, más preferiblemente entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 1,3
30 gramos de HCO_3^- por gramo de ácido, siendo el efecto acidificante definido como la cantidad de HCO_3^- que puede ser transformada en H_2CO_3 por gramo del ácido, cantidad que se calcula empleando la siguiente fórmula:

$$61 \frac{n}{M_w, \text{ácido}}$$

35 en la que $M_w, \text{ácido}$ es el peso molecular del ácido y n representa el número de constantes de disociación (es decir, valores de pKa) del ácido por debajo de 6,35, y cualesquiera macro nutrientes que contienen fósforo en la composición están en la forma de fosfatos, preferiblemente fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, fosfato de monopotasio y fosfato de tripotasio.

El componente ácido de la composición está presente preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 90%, y, más preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 40%, en peso de la composición.

40 Un bajo efecto acidificante, es decir, menos que aproximadamente 0,5 gramos de HCO_3^- por gramo de ácido, es desventajoso, dado que cuanto más bajo es el efecto acidificante mayor es la cantidad de ácido que tiene que ser incorporada en la composición fertilizante.

45 El ácido sólido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido malónico (ácido dicarboxílico), ácido DL-málico (ácido (±)-2-hidroxisuccínico), ácido maleico (ácido cis-butenodioico), ácido succínico (ácido butanodioico), ácido itacónico (ácido metilensuccínico), ácido glutárico (ácido 1,5-pentanodioico), ácido glicólico (ácido hidroxiacético), ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido adípico (ácido hexanodioico), ácido pimélico (ácido heptanodioico), ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico), anhídrido maleico (2,5-furanodiona) y anhídrido succínico.

El ácido oxálico y el ácido DL-tartárico (ácido DL-dihidroxisuccínico) no están incluidos como ácidos sólidos adecuados.

50 La cantidad de ácido sólido a ser añadida depende de la dureza y/o alcalinidad del agua a ser aplicada, la cantidad de calcio, fosfatos y elementos traza no quelados necesarios en el producto y el valor para el efecto acidificante del ácido sólido.

Dos tipos de dureza del agua que han sido reconocidos hasta la fecha son la dureza general (GH, por sus siglas en inglés) y la dureza de carbonato (KH). Un tercer término usado comúnmente en este campo es la dureza total, que es una combinación de GH y KH. Dado que es importante conocer tanto la GH como la KH, el uso de la dureza total puede ser confuso, y debe ser evitado. La Dureza General es principalmente la medida de los iones calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) en el agua. La GH se expresa comúnmente en partes por millón (ppm) de carbonato de calcio (CaCO_3), grados de dureza (dH) o, más apropiadamente, la concentración molar de CaCO_3 . Un grado de dureza (dH) alemán es 10 mg de óxido de calcio (CaO) por litro. En los EE.UU., la dureza se mide usualmente en ppm de CaCO_3 . Un dH alemán es 17,8 ppm de CaCO_3 . Una concentración molar de 1 miliequivalente por litro (mEq/l) = 2,8 dH = 50 ppm. La dureza del agua sigue las directrices:

10	0 - 4 dH,	0 - 70 ppm	: muy blanda
	4 - 8 dH,	70 - 140 ppm	: blanda
	8 - 12 dH,	140 - 210 ppm	: dureza media
	12 - 18 dH,	210 - 320 ppm	: bastante dura
	18 -30 dH,	320 - 530 ppm	: dura

15 La dureza de carbonato (KH) es la medida de los iones hidrogenocarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}) en el agua. La alcalinidad es la medida de la capacidad total de unión a ácidos (todos los aniones que pueden unirse con H^+ libre) pero está comprendida mayoritariamente por la dureza de carbonato en los sistemas de agua fresca. Por tanto, los términos dureza de carbonato, unión a ácidos, capacidad de amortiguación de ácidos y alcalinidad se usan de manera intercambiable. La KH se refiere, de manera general, en grados de dureza, y se expresa en equivalentes de CaCO_3 justo como la GH.

20 Como se emplea en la presente memoria, el término "agua dura" se refiere a agua que contiene niveles relativamente altos de Ca^{2+} y/o Mg^{2+} (alta GH), mientras que el término "agua de alta alcalinidad" se refiere a agua que tiene un alto nivel de hidrogenocarbonato (alta KH).

25 Como se discutió anteriormente, el efecto acidificante intrínseco del ácido orgánico usado en la composición fertilizante ha sido definido como la cantidad de hidrogenocarbonato (en gramos) que puede ser transformada en ácido carbónico por gramo de ácido, y puede ser determinado por la siguiente fórmula:

$$61 \frac{n}{M_w, \text{ácido}}$$

30 en la que $M_w, \text{ácido}$ es el peso molecular del ácido y n representa el número de constantes de disociación del ácido por debajo de un valor de pKa de 6,35. En otras palabras, n corresponde al número de etapas de disociación/protonación que tienen un valor más bajo que 6,35, que es la primera constante logarítmica de disociación/protonación del ácido carbónico (p.ej., véase Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 76ª Edición, 1995-1996). En general, se puede afirmar que n representa el número de protones disponibles por molécula de ácido capaz de transformar el hidrogenocarbonato, HCO_3^- , en ácido carbónico, H_2CO_3 . El ácido carbónico se disocia en agua y dióxido de carbono bajo condiciones normales. El número 61 es el peso molecular del hidrogenocarbonato (en gramos/mol).

35 La determinación del efecto acidificante de los ácidos puede ser ejemplificada como sigue para dos ácidos representativos:

Ácido malónico:

$$M_w, \text{malónico} = 104 \text{ g/mol}$$

40 $n = 2$ ($\text{pK}_1 = 2,83$, $\text{pK}_2 = 5,69$)

Por consiguiente, el ácido malónico tiene un efecto acidificante de 1,2 gramos de HCO_3^- /gramo de ácido, calculado empleando la fórmula precedente para el efecto acidificante de un ácido.

Ácido cítrico:

$$M_w, \text{cítrico} = 192 \text{ g/mol}$$

45 $n = 2$ ($\text{pK}_1 = 3,14$, $\text{pK}_2 = 4,77$, $\text{pK}_3 = 6,39$)

Por consiguiente, el ácido cítrico tiene un efecto acidificante de 0,6 gramos de HCO_3^- /gramo de ácido, calculado empleando la fórmula precedente para el efecto acidificante de un ácido. A este respecto, se debe hacer notar que la tercera constante de protonación/disociación del ácido cítrico no se tiene en cuenta al calcular el efecto acidificante

del ácido cítrico, dado que el valor pK_3 es mayor que 6,35.

De acuerdo con la presente invención, el efecto acidificante total de una composición fertilizante que contiene los ácidos orgánicos y que se disuelve en agua para proporcionar una disolución acuosa puede ser determinado multiplicando el efecto acidificante de cada ácido presente en la composición por la fracción de peso del ácido incorporado en la composición fertilizante. Específicamente, las composiciones fertilizantes de esta invención se formulan de tal modo que el nivel de HCO_3^- en agua será reducido hasta entre aproximadamente 60 y aproximadamente 400 partes por millón cuando la composición se disuelva en el agua a una dosificación de 1 gramo por litro de agua, como se define por la fórmula:

$$Ac_{\text{producto}} = \sum_{i=1}^m 61 \cdot \frac{n}{M_{w,\text{ácido } i}} \cdot f_{\text{ácido } i} \cdot 1000 \text{ [ppm } HCO_3^- \text{]}$$

10 en la que:

Ac_{producto} es el efecto acidificante global de un producto fertilizante en partes por millón (ppm) de HCO_3^- a una dosificación de 1 gramo de fertilizante soluble en agua por litro de agua;

61 es el peso molecular del bicarbonato o HCO_3^- en gramos/mol;

15 n representa el número de constantes de disociación (pKa) del ácido en la composición que son iguales a o menores que el valor de pKa de 6,35 (es decir, el valor de pKa del ácido carbónico);

$M_{w,\text{ácido } i}$ es el peso molecular del ácido y se expresa en gramos/mol;

$f_{\text{ácido } i}$ es la fracción de peso (adimensional) del ácido en la composición fertilizante;

m es el número de ácidos en la composición fertilizante que tienen un efecto acidificante; y

1000 es un factor de conversión para convertir gramos en miligramos o ppm.

20 Así, por ejemplo, suponiendo que la dureza de carbonato del agua a ser tratada es 250 ppm de HCO_3^- (lo que se considera que es agua bastante dura) y suponiendo que sería deseable acabar con una dureza residual de sólo 70 ppm de HCO_3^- en la disolución de alimentación después de la aplicación de un fertilizante sólido soluble en agua en una concentración de 1 gramo por litro de agua, se requeriría una composición fertilizante que tuviera un efecto acidificante de 180 ppm de HCO_3^- . Una composición de acuerdo con la presente invención que permite este resultado es como sigue:

25

Composición 1.	% en peso / peso
Fertilizante 10-14-27	
Compuestos que contienen NPK y ácido	
Fosfato de monoamonio	23
Nitrato de potasio	58,6
Ácido maleico	17,1
Compuestos que contienen elementos traza	
Ácido bórico	0,090
Sulfato de cobalto	0,003
Sulfato de cobre	0,042
Hierro-EDTA	0,900
Sulfato de manganeso	0,155
Molibdato de sodio	0,025
Sulfato de cinc	0,085
total	100,00

Se debe hacer notar que el único ácido en la formulación anterior para la composición fertilizante 10-14-27 que contribuye al efecto acidificante es el ácido maleico, y el ácido maleico puede ser caracterizado como sigue en términos de las variables en la fórmula precedente para determinar el efecto acidificante de una composición de esta invención:

5 Ácido maleico:

M_w , ácido maleico = 116 g/mol

pK_1 = 1,83

pK_2 = 6,07

n = 2

10 f ácido maleico = 0,17

Por consiguiente, el efecto acidificante de la composición fertilizante 10-14-27 ($A_{C_{\text{producto}}}$) puede ser calculado como que es 179 ppm de HCO_3^- , ya que el ácido maleico es el único ácido en la composición que tiene un efecto acidificante.

15 Se debe hacer notar además que las proporciones de NPK de la composición fertilizante 10-14-27 anterior corresponden a las necesidades de una planta particular en una particular fase de crecimiento. Por el contrario, las mismas proporciones de NPK y efecto acidificante no pueden ser conseguidos empleando fosfato de urea (UP) como acidificador, a la vista del significativamente más bajo efecto acidificante del UP respecto al ácido maleico y la negativa influencia que el UP ejerce tanto sobre el contenido de fósforo como de nitrógeno.

20 Con respecto a los macro nutrientes primarios para uso en las composiciones de esta invención, estos se seleccionan del grupo que consiste en macro nutrientes que contienen fósforo, nitrógeno y potasio.

Los macro nutrientes que contienen nitrógeno preferidos incluyen nitratos, sales de amonio y derivados de urea. Los macro nutrientes que contienen potasio preferidos incluyen sales de potasio.

Los macro nutrientes primarios están presentes preferiblemente en la composición en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 99% en peso de la composición.

25 Los macro nutrientes secundarios preferidos para uso en las composiciones de la presente invención incluyen elementos no quelados que consisten en calcio, magnesio y sales de sulfato.

Los macro nutrientes secundarios están presentes preferiblemente en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 99% en peso de la composición.

30 Los micro nutrientes preferidos para uso en las composiciones incluyen elementos no quelados que consisten en sulfatos y nitratos de hierro, molibdeno, manganeso, cobre, cinc y cobalto, ácido bórico y molibdatos.

Los micro nutrientes están presentes preferiblemente en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% en peso de la composición.

35 Según una realización de esta invención, la composición fertilizante contiene aproximadamente 2 a aproximadamente 90% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 40% del ácido, y aproximadamente 10 a aproximadamente 99% y, preferiblemente, aproximadamente 60 a aproximadamente 95% de otros materiales fertilizantes en peso de la composición.

40 Según otra realización, la composición fertilizante de la presente invención contiene aproximadamente 2 a aproximadamente 90% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 40% del ácido; aproximadamente 1 a aproximadamente 99% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 95% de fosfato de monoamonio o fosfato de monopotasio; aproximadamente 0,1 a aproximadamente 99% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 95% de nitrato de calcio, y aproximadamente 0 a aproximadamente 75% de otros materiales fertilizantes en peso de la composición.

45 Según aún otra realización de esta invención, la composición fertilizante contiene aproximadamente 2 a aproximadamente 90% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 40% del ácido; aproximadamente 1 a aproximadamente 99% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 94% de fosfato de monoamonio o fosfato de monopotasio; aproximadamente 1 a aproximadamente 99% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 94% de nitrato de calcio; aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% y, preferiblemente, aproximadamente 1 a aproximadamente 40% de sulfatos y nitratos de metales traza, y aproximadamente 0 a aproximadamente 75% de otros materiales fertilizantes (incluyendo nitrato de magnesio) en peso de la composición.

50

5 En aún otra realización más de esta invención, la composición fertilizante incluye aproximadamente 2 a aproximadamente 90% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 40% del ácido; aproximadamente 1 a aproximadamente 99% y, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 94% de fosfato de monoamonio o fosfato de monopotasio; aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% y, preferiblemente, aproximadamente 1 a aproximadamente 40% de sulfatos y nitratos de metales traza; y aproximadamente 0 a aproximadamente 75% de otros materiales fertilizantes en peso de la composición.

En aún otra realización de esta invención, la composición fertilizante no incluye ningún macro nutriente que contiene fósforo en la misma.

10 Los ejemplos de macro nutrientes que contienen fósforo, nitrógeno y potasio a ser incluidos en la composición fertilizante de la presente invención son nitrato de amonio, urea, sulfato de amonio, nitrato de sodio, fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, fosfato de monopotasio, fosfato de tripotasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, cloruro de potasio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio y similares.

15 El intervalo de composiciones fertilizantes que caen dentro del alcance de la presente invención son las que tienen un contenido de fósforo (como % en peso de P_2O_5) de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 60%, un contenido de nitrógeno (como % en peso de N) de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 45%, y un contenido de potasio (como % en peso de K_2O) de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 60%.

20 Además de macro nutrientes primarios que contienen fósforo, nitrógeno y potasio, elementos tales como calcio y magnesio (es decir, macro nutrientes secundarios) y hierro, manganeso, cobre, boro, cinc, molibdeno y cobalto (es decir, micro nutrientes) se pueden incluir en la composición fertilizante de la presente invención como otros materiales fertilizantes.

Estos elementos pueden ser incluidos en la práctica, por ejemplo, en los intervalos de concentración enumerados en la siguiente Tabla 1:

TABLA 1

Nutriente	Intervalo de concentraciones en el producto final seco (% en peso)
Ca	0 - 15
Mg	0 - 5,0
Fe	0 - 1,0
Mn	0 - 1,0
Cu	0 - 0,5
B	0 - 1,0
Zn	0 - 1,0
Mo	0 - 0,2
Co	0 - 0,1

25 De manera importante, los elementos de los macro nutrientes secundarios y micro nutrientes no se incluyen en forma quelada, tal como quelatos de EDTA o DTPA o similares, sino que se añaden como sales metálicas simples, especialmente nitratos o sulfatos. El boro se puede incluir como ácido bórico. El molibdeno se puede proporcionar como un molibdato de un metal alcalino o de amonio. El magnesio puede estar presente como nitrato de magnesio.

30 Los macro nutrientes secundarios y micro nutrientes no quelados incluyen: nitrato de calcio, nitrato de magnesio, sulfato de magnesio, sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato ferroso, nitrato ferroso, sulfato de manganeso, nitrato de manganeso, sulfato de cobre, nitrato de cobre, ácido bórico, sulfato de cinc, nitrato de cinc, molibdato de sodio, molibdato de amonio y similares.

Además, la composición fertilizante de la presente invención puede contener materiales adicionales tales como cofactores, si se desea.

35 Los nutrientes anteriores se mezclan en forma sólida. Los productos resultantes son sólidos secos como se definieron anteriormente. Estos deben ser almacenados en un envase resistente al agua para minimizar la formación de pastas o terrones. También se pueden añadir otros inertes solubles (colorantes, agentes contra la formación de

pastas, etc.) a estas composiciones fertilizantes.

Las composiciones fertilizantes sólidas de la presente invención se constituyen como disoluciones madre y finalmente como disoluciones de alimentación por disolución en agua. Esto se debe llevar a cabo en un equipo limpio, usualmente con algo de agitación. Comúnmente, la concentración de la composición fertilizante en la disolución madre es de aproximadamente 5% a aproximadamente 40% en peso de la disolución, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 20% en peso de la disolución. Este material de disolución madre se diluye en un factor de entre aproximadamente 10 y 200 para la aplicación a las plantas, lo que da las concentraciones de alimentación finales. Preferiblemente, la concentración de la composición fertilizante en la disolución de alimentación es de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 1% en peso de la disolución, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,15% en peso de la disolución.

El uso de ácidos sólidos que tienen un efecto acidificante y una solubilidad en agua relativamente altos en una mezcla de nutrientes mezclada en seco que puede incluir fosfato de monoamonio, calcio, y opcionalmente magnesio y/o metales traza en formas no queladas tales como nitratos y/o sulfatos, ofrece varias ventajas.

Una ventaja es que el ácido establece una condición de pH bajo cuando la mezcla combinada se añade a agua para preparar una disolución madre concentrada. Para una disolución madre, se puede conseguir un pH en el intervalo de 1 a 4. Este bajo pH de disolución mantiene la solubilidad y transparencia de la disolución madre concentrada. El ácido mencionado antes, mediante el efecto que tiene sobre el pH de la disolución, impide la formación de fosfato de calcio, fosfato de magnesio y fosfatos de metales traza de los micro nutrientes, que no son solubles bajo circunstancias normales. De manera similar, el bajo pH ayuda a impedir que precipite el calcio en presencia de iones sulfato y/o fosfato que puedan estar presentes. Por tanto, cuando un ácido sólido como el definido antes se usa en combinación con fosfato de monoamonio como fuente de fósforo principal, será posible incluir fósforo y un metal tal como calcio, magnesio o un elemento traza micro nutriente como el hierro en una composición fertilizante compuesta, sin el uso de quelatos ni la desventaja de la formación de un precipitado. Esto permite al usuario final preparar y aplicar una disolución de nutrientes completa usando una disolución madre y utilizando un inyector. Permite también el uso de nutrientes traza no quelados en disoluciones de nutrientes que contienen fósforo sin precipitación.

Sin embargo, también se puede producir precipitación en la disolución de alimentación en caso de que se use un fertilizante soluble en agua normal en combinación con agua dura y/o agua de alta alcalinidad. Esto es causado por el relativamente alto pH, la gran cantidad de hidrogenocarbonato e iones de calcio. Los elementos traza de los micro nutrientes también tienden a precipitar bajo estas circunstancias si no se aplican en un estado quelado. Además, el calcio presente en el agua precipitará y formará yeso con los sulfatos que provienen del fertilizante. Los ácidos sólidos, como se mencionó antes, dan como resultado una reducción tanto de la cantidad de hidrogenocarbonatos como del pH, lo que da como resultado una mejor solubilidad. Esto evita la precipitación de fosfatos, sulfatos y/o carbonatos de calcio y elementos traza micro nutrientes no quelados en forma de fosfato, carbonato, sulfato o hidróxido.

La utilización de ácidos sólidos en un producto fertilizante compuesto también permite que la disolución fertilizante tenga un efecto acidificante aumentado sobre el medio de crecimiento si se necesita.

El ácido oxálico, que tiene un efecto acidificante de 1,35 g de HCO_3^- /g de ácido, y el ácido tartárico, que son ácidos sólidos a temperatura ambiente, no se consideran ácidos apropiados, ya que precipitan tanto con el calcio como con elementos traza micro nutrientes en forma no quelada.

El fosfato de urea tiene un efecto acidificante de sólo 0,35 g de HCO_3^- /g de ácido. En caso de agua de alta alcalinidad, se necesitaría una composición fertilizante que contuviera una gran cantidad de fosfato de urea. Esto da como resultado directamente un alto nivel de fósforo, lo cual no es deseable para ciertas plantas o fases de crecimiento. Los ácidos sólidos usados en la composición fertilizante de la presente invención no influyen en los niveles de fósforo.

La composición fertilizante de la presente invención será descrita adicionalmente, y las ventajas de la misma se harán evidentes, con referencia a los siguientes Ejemplos, que se proporcionan para ilustrar la práctica de la invención y no para limitar el alcance de la invención, definido por las reivindicaciones adjuntas. Todos los porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

Se prepararon varias disoluciones madre de muestra en agua desmineralizada usando diversas combinaciones de nutrientes sin la presencia de un ácido orgánico. Los nutrientes incluyeron materiales que son usados comúnmente en la fabricación de fertilizantes solubles en agua. La fuente de fósforo más ampliamente usada es el fosfato de monoamonio (MAP), que se comparó con el fosfato de urea (UP). Las composiciones de las diversas disoluciones madre se incluyen en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

Muestra N°	MAP (g/l)	UP (g/l)	Ca(NO ₃) ₂ (g/l)	FeSO ₄ (g/l)	Mg(NO ₃) ₂ (g/l)	MnSO ₄ (g/l)	CuSO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)
1	1		100					
2	10		10					
3	100		100					
4	10			10				
5	100			100				
6	150		150		150			
7	50		95	1		0,5	0,25	0,5
8		1	100					
9		10	10					
10		100	100					
11		10		10				
12		100		100				
13		150	150		150			
14		50	95	1		0,5	0,25	0,5

La estabilidad de la solubilidad en agua de los nutrientes disueltos en las diversas disoluciones madre (Muestras 1-14) fue evaluada observando si se producía precipitación dentro de un periodo de 30 días.

- 5 Como resultado de esta observación, apareció que cuando se usa MAP como la única fuente de fósforo en mezclas con nitrato de calcio, nitrato de magnesio, sulfato ferroso, sulfato de manganeso, sulfato de cobre y/o sulfato de cinc (p.ej., como en las muestras tabuladas 1-7), se produce precipitación, y que cuando se usa UP en lugar de MAP (véase las Muestras tabuladas 8-14) no se produce precipitación. Estos resultados confirman los hallazgos descritos en la Publicación Internacional WO 92/013813 que se discute anteriormente.

EJEMPLO 2

- 10 Se prepararon varias disoluciones madre, y la estabilidad de las mismas se evaluó de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó MAP como única fuente de fósforo y que se añadió a la composición un ácido orgánico, tal como ácido cítrico, ácido maleico o ácido malónico. Las composiciones de las diversas disoluciones madre se incluyen en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

Muestra N°	MAP (g/l)	ácido cítrico (g/l)	ácido maleico (g/l)	ácido malónico (g/l)	Ca(NO ₃) ₂ (g/l)	FeSO ₄ (g/l)	Mg(NO ₃) ₂ (g/l)	MnSO ₄ (g/l)	CuSO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)
1*	1	0,61			100					
2	10	6,1			10					
3	100	61			100					
4	10	6,1				10				
5	100	61				100				
6	150	91,5			150		150			
7	50	30			95			0,5	0,25	0,5
8*	1		0,37		100					
9	10		3,7		10					
10	100		37		100					
11	10		3,7			10				
12	100		37			100				
13	150		55		150		150			
14	50		18		95	1		0,5	0,25	0,5
15*	1			0,33	100					
16	10			3,3	10					
17	100			33	100					
18	10			3,3		10				
19	100			33		100				
20	150			49	150		150			
21	50			16	95	1		0,5	0,25	0,5

* Muestras no acordes con la invención

Se observó que dentro de un periodo de 30 días después de la preparación de las disoluciones madre (Muestras 1-21), no apareció precipitación en ninguna de estas disoluciones madre de acuerdo con la presente invención.

- 5 Por consiguiente, se cree que los datos aparecidos en el Ejemplo 2 demuestran que el uso de un ácido orgánico sólido de acuerdo con esta invención permitirá que estén presentes MAP, nitrato de calcio, nitrato de magnesio y/o sulfatos metálicos en disoluciones madre concentradas, transparentes, estables, sin precipitación. A este respecto, se debe hacer notar que los resultados observados en el Ejemplo 1 demuestran que el MAP, como fuente de fósforo sola, es incapaz de proporcionar tales disoluciones madre concentradas, transparentes, estables. Además, se debe entender que aunque el UP es capaz de proporcionar una disolución transparente, el uso de UP tiene algunas claras desventajas mencionadas en la discusión anterior de la Publicación Internacional WO 92/013813.
- 10 Por lo tanto, por ejemplo, se puede concluir que añadiendo un ácido orgánico de acuerdo con esta invención a una disolución madre que incluye MAP como única fuente de fósforo, se impide la precipitación de los nutrientes y, asimismo, la solubilidad en agua de los mismos es estabilizada.

EJEMPLO 3

- 15 Se ensayó la solubilidad de varias composiciones fertilizantes solubles en agua que tenían un relativamente alto nivel de fosfato en agua dura que tenía una alta alcalinidad, tanto en una disolución madre como de alimentación, a temperatura ambiente (25°C). Se tuvieron en cuenta aspectos tales como la precipitación, la turbidez y el pH. La turbidez se midió mediante un medidor de turbidez (Orbeco-Hellige) y se expresó en Número de Unidades de Turbidez (NTU, por sus siglas en inglés). Cuanto más alta es la turbidez, más alta es la cantidad de sustancias insolubles.
- 20 Los componentes de la composición básica preparada para las diversas composiciones fertilizantes de muestra a ser ensayadas en este Ejemplo se enumeran en la siguiente Tabla 4, no cayendo dicha tabla en el alcance de la presente invención, pero sirviendo para entender mejor la presente invención:

25 **TABLA 4**

Composición básica	
Fertilizante 10-50-10	Tanto por ciento en peso (% p.)
Macro nutrientes primarios	
Urea	4,18
Sulfato de amonio	4,64
Fosfato de monoamonio	61,25
Fosfato de monopotasio	24,36
Sulfato de potasio	4,18
Micro nutrientes	
Ácido bórico	0,096
Sulfato de cobalto	0,004
Sulfato de cobre	0,045
Hierro-EDTA	0,956
Sulfato de manganeso	0,166
Molibdato de sodio	0,024
Sulfato de cinc	0,094
Total	100,00

Normalmente, el agua dura contiene suficiente calcio y magnesio con respecto a las necesidades de la planta, por lo tanto no se necesita calcio ni magnesio en este producto. Adicionalmente, se debe hacer notar que la composición fertilizante contiene una cantidad bastante alta de fosfatos, y contiene sulfatos y elementos traza no quelados.

5 Con la adición de cloruro de calcio e hidrogenocarbonato de sodio en el suministro de agua, se preparó un agua de una alcalinidad de 350 ppm de HCO_3^- y una dureza de 350 ppm de CaCO_3 . La temperatura ambiente fue 25°C. El pH obtenido fue 7,8.

10 Se incorporaron diversos ácidos orgánicos en la composición básica (véase la Tabla 4) de acuerdo con la presente invención para formar las Muestras 4-21 ennumeradas en la Tabla 5 a continuación. Dichas muestras no caen dentro del alcance de la presente invención, pero sirven para entender mejor la presente invención. Como controles, se preparó la Muestra 1, que no contenía aditivo ácido, y se prepararon las muestras 2-3, que contenían fosfato de urea. Las fracciones de peso (% en peso) de los ácidos añadidos, en base a la cantidad total de composición básica empleada y el ácido añadido se enumeran en la Tabla 5 como sigue:

TABLA 5

Muestra Nº	Ácido añadido	Fracción de peso	Precipitación		Turbidez (NTU)		pH	
			Madre	Alimentación	Madre	Alimentación	Madre	Alimentación
1	ninguno		Sí	Sí	390	20	4,3	6,2
2	fosfato de urea	0,718	No	No	0	0	2,4	3,1
3	fosfato de urea	0,359	No	No	0	0	2,7	5,4
4	ácido oxálico	0,207	Sí	Sí	710	450	2,6	3,3
5	ácido malónico	0,239	No	No	0	0	2,9	4,7
6	ácido malónico	0,120	No	No	0	0	3,2	5,6
7	ácido succínico	0,272	No	No	73	0	3,5	4,8
8	anhídrido succínico	0,230	No	No	75	0	3,5	4,8
9	ácido maleico	0,267	No	No	0	0	2,7	4,9
10	ácido maleico	0,134	No	No	0	0	3,0	5,6
11	anhídrido maleico	0,226	No	No	0	0	2,7	4,9
12	ácido DL-málico	0,308	No	No	0	0	3,2	4,3
13	ácido L(+)-tartárico	0,346	Sí	No	660	0	2,7	3,7
14	Ácido itacónico	0,298	No	No	0	0	3,4	4,9
15	ácido glutárico	0,304	No	No	0	0	3,6	4,8
16	ácido adípico	0,337	No	No	0	0	3,8	5,1
17	ácido pimélico	0,368	No	No	0	0	3,9	5,3
18	ácido glicólico	0,350	No	Sí	0	0	3,2	4,0
19	ácido tricarbálico	0,269	Sí	No	20	0	3,4	5,0
20	ácido cítrico	0,444	No	No	0	0	3,0	4,0
21	ácido cítrico	0,222	No	No	0	0	3,2	5,1

5 En la preparación de las Muestras 1-15 y 18-21 para el ensayo en este Ejemplo 3, los ácidos sólidos se mezclaron con la composición básica antes de disolver la mezcla en 1 litro del agua dura, de alta alcalinidad. Después, se preparó una disolución madre que contenía 100 gramos de la composición básica que tenía el ácido disuelto en la misma por litro de agua. De manera sucesiva, esta disolución madre se diluyó 100 veces para obtener una disolución de alimentación final de 1 gramo de composición básica que tenía el ácido disuelto en la misma por litro de agua.

10 En el caso de las muestras preparadas con ácido adípico (Muestra 16) y ácido pimélico (Muestra 17), se preparó una disolución madre de sólo 10 gramos/litro, y la solubilidad de estos ácidos tuvo que ser tenida en cuenta. Sin embargo, para todos los ácidos presentes en las Muestras de Ensayo 2-21 enumeradas en la Tabla 5, se añadió una cantidad de ácido correspondiente a un efecto acidificante de 280 ppm de HCO_3^- para mantener una cantidad residual de HCO_3^- de aproximadamente 70 ppm. En algunos casos (Muestras 3, 6, 10 y 21) se eligió la mitad de esta cantidad para el ensayo con el fin de juzgar si cantidades de ácido más pequeñas también pueden dar como resultado disoluciones transparentes.

15 La estabilidad de la solubilidad en agua de los nutrientes disueltos en las diversas disoluciones madre y de alimentación fue evaluada observando si se producía precipitación y midiendo la turbidez y el pH de la disolución. Los resultados obtenidos se enumeran en la Tabla 5 bajo el encabezamiento "Precipitación".

20 En la revisión de los resultados tabulados, se debe hacer notar que, como resultado del relativamente alto nivel de fosfatos en el agua, la presencia de sulfatos y elementos traza no quelados en la composición básica en combinación con el agua dura (alto nivel de Ca) de alta alcalinidad (alto nivel de HCO_3^-), la precipitación normalmente se produce. Cuando no se añade ácido a la composición (Muestra 1) la precipitación de hecho se produce, tanto en la disolución madre como en la de alimentación.

Sin embargo, a la vista de la adición de las cantidades especificadas de los ácidos en las muestras, la precipitación se evitó, tanto en la disolución madre como en la de alimentación.

25 A fin de reducir el pH tanto como sea posible, y para evitar una caída del pH, es aconsejable aplicar un fertilizante que contenga una cantidad de ácido que deje una cantidad residual de hidrogenocarbonato en la disolución de alimentación de 70 ppm. No obstante, dependiendo tanto de la composición del fertilizante como de la dureza y/o alcalinidad del agua usada, se pueden usar ventajosamente cantidades más pequeñas o incluso más altas.

30 Para una aplicación satisfactoria de las composiciones fertilizantes de esta invención, es crítico que la disolución de alimentación esté absolutamente exenta de precipitados. Esto garantizará que todos los nutrientes estarán disponibles para la planta, y que los precipitados no bloquearán el sistema de irrigación. A este respecto, las composiciones acordes con la Muestra 1 (sin ácido añadido) y la Muestra 4 (ácido oxálico) de este Ejemplo darán como resultado problemas significativos en la práctica y no son, por lo tanto, deseables. Por supuesto, también se necesita que las disoluciones madre sean ópticamente transparentes y exentas de precipitados. Además, cuanto más alta sea la concentración de una disolución madre, mejor.

35 Como se puede ver a partir de los resultados tabulados en la Tabla 5, los ácidos sólidos disueltos en las formulaciones son capaces de evitar la precipitación tanto en las disoluciones de alimentación como en las disoluciones madre, excepto para el ácido oxálico (Muestra 4) y el ácido L(+)-tartárico (Muestra 13). Se sabe que el oxalato precipita con el calcio. A partir de estos resultados, se espera que el tartrato también precipite con el calcio. Por tanto, el ácido oxálico y el ácido tartárico no se consideran apropiados para reducir el pH de agua dura de alta alcalinidad.

EJEMPLO 4

Se ensayó la solubilidad de varias composiciones fertilizantes solubles en agua que tenían un nivel de fosfato relativamente alto en agua blanda de baja alcalinidad, tanto en una disolución madre como de alimentación, a temperatura ambiente (25°C).

45 Debido a que el agua blanda, de manera general, no contiene suficiente calcio y magnesio con respecto a las necesidades de una planta, se incorporaron compuestos de calcio y de magnesio (CaO y MgO , respectivamente) en una composición básica preparada con los componentes enumerados en la siguiente Tabla 6. Dicha tabla no cae dentro del alcance de la presente invención, pero sirve para entender mejor la presente invención. Se debe hacer notar que esta composición básica contiene una cantidad bastante alta de fosfatos, y, también, contiene sulfatos y elementos traza no quelados.

50

TABLA 6

Composición básica	Tanto por ciento en peso (% p.)
Fertilizante 9-40-9 + 2 CaO + 2 MgO	
Macro nutrientes primarios	
Nitrato de potasio	1,87
Sulfato de amonio	3,75
Fosfato de monoamonio	49,46
Fosfato de monopotasio	19,67
Sulfato de potasio	3,37
Macro nutrientes secundarios	
Nitrato de magnesio	13,11
Nitrato de calcio	7,65
Micro nutrientes	
Ácido bórico	0,078
Sulfato de cobalto	0,003
Sulfato de cobre	0,037
Hierro-EDTA	0,77
Sulfato de manganeso	0,135
Molibdato de sodio	0,02
Sulfato de cinc	0,076
Total	100,00

5 Se añadieron ácidos orgánicos a la composición básica de las Muestras 3 y 4 en este Ejemplo 4, como se tabula en la siguiente Tabla 7. Como muestras de control, la Muestra 1 no contenía ácido y la Muestra 2 contenía fosfato de urea. Los ácidos añadidos y las fracciones de peso (% en peso) de estos ácidos en base a la cantidad total de la composición básica se enumeran en la Tabla 7.

TABLA 7

Muestra Nº	Ácido añadido	Fracción de peso (% en peso)	Precipitación	Turbidez (NTU)	pH
1	ninguno	-	Sí	168	3,9
2	fosfato de urea	2,5	Sí	94	3,3
3	ácido malónico	1,5	Sí	45	3,5
4	ácido malónico	2	No	0	3,4

10 En la preparación, los ácidos se mezclaron con la composición básica antes de disolver la mezcla en 1 litro de agua blanda de baja alcalinidad. Se preparó una disolución madre de 100 gramos de esta composición básica que tenía el ácido en la misma por litro de agua.

La estabilidad de la solubilidad en agua de los nutrientes disueltos en las diversas disoluciones madre fue evaluada observando si se producía precipitación y midiendo la turbidez y el pH de la disolución. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 7.

- 5 A partir de los datos de la Tabla 7, se puede ver que una composición fertilizante que contiene elementos traza no quelados, calcio, sulfatos y un nivel de fosfatos relativamente alto dará como resultado precipitación en una disolución madre de agua blanda de baja alcalinidad (véase la Muestra 1). Esto puede ser evitado mediante la adición de una cantidad apropiada de un ácido (véanse las Muestras 3 y 4). También se puede concluir, a partir de los resultados de la Tabla 7, que el fosfato de urea (véase la Muestra 2) no es tan eficaz como para las muestras que contienen ácido malónico (Muestras 3 y 4).
- 10 Aunque la invención ha sido descrita en sus formas preferidas con un cierto grado de particularidad, es de entender que la presente descripción se ha hecho sólo a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición fertilizante sólida, soluble en agua, que comprende:

al menos un ácido orgánico exento de fósforo que es sólido a temperatura ambiente y tiene una solubilidad en agua de al menos 10 gramos/litro (a 25°C),

5 estando el ácido presente en una cantidad suficiente para reducir el nivel de HCO_3^- en el agua hasta entre aproximadamente 60-400 partes por millón cuando la composición se aplica a agua a una dosificación de 1 gramo por litro de agua, medido por la fórmula:

$$Ac_{\text{producto}} = \sum_{i=1}^m 61 \frac{n}{M_{w,\text{ácido } i}} f_{\text{ácido } i} \cdot 1000 \text{ [ppmHCO}_3^-]$$

10 en la que Ac_{producto} se corresponde con el efecto acidificante global de un producto fertilizante en partes por millón de HCO_3^- a una dosificación de 1 gramo de fertilizante soluble en agua por litro de agua; 61 es el peso molecular del bicarbonato o HCO_3^- en gramos/mol; n representa el número de constantes de disociación del ácido por debajo de un valor de pKa de 6,35; $M_{w,\text{ácido } i}$ es el peso molecular del ácido y se expresa en gramos/mol; $f_{\text{ácido } i}$ es la fracción de peso (adimensional) del ácido en la composición fertilizante; m es el número de ácidos en un producto, y 1000 es el factor de conversión para convertir gramos en miligramos o partes por millón; y

15 al menos un material fertilizante seleccionado del grupo que consiste en macro nutrientes primarios, macro nutrientes secundarios, micro nutrientes y mezclas de los mismos,

en donde el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido malónico, ácido málico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido cítrico, anhídrido maleico, anhídrido succínico y mezclas de los mismos,

20 y en donde el ácido está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 2-90% en peso de la composición,

en donde los macro nutrientes secundarios se seleccionan del grupo que consiste en elementos no quelados, y

en donde los micro nutrientes se seleccionan del grupo que consiste en elementos no quelados,

25 en donde los macro nutrientes primarios se seleccionan del grupo que consiste en macro nutrientes que contienen fósforo, nitrógeno y potasio y mezclas de los mismos,

y en donde los macro nutrientes que contienen fósforo son fosfatos.

2. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que dicho ácido está presente en una cantidad de aproximadamente 5-40% en peso de la composición.

30 3. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los fosfatos se seleccionan del grupo que consiste en fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, fosfato de monopotasio y fosfato de tripotasio.

4. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los macro nutrientes que contienen nitrógeno se seleccionan del grupo que consiste en nitratos, sales de amonio y derivados de la urea.

5. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los macro nutrientes que contienen potasio se seleccionan del grupo que consiste en sales de potasio.

35 6. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los macro nutrientes primarios están presentes en la composición en una cantidad de aproximadamente 1-99% en peso de la composición.

7. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los elementos no quelados se seleccionan del grupo que consiste en sales de calcio, sales de magnesio, sales de sulfato y mezclas de las mismas.

40 8. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los macro nutrientes secundarios están presentes en una cantidad de 0,1 a 99% en peso de la composición.

9. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los elementos no quelados se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos y nitratos de hierro, sulfatos y nitratos de manganeso, sulfatos y nitratos de cobre, sulfatos y nitratos de cinc, sulfatos y nitratos de cobalto, ácido bórico, molibdatos y mezclas de los mismos.

45 10. La composición fertilizante de la reivindicación 1, en la que los micro nutrientes están presentes en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,1-50% en peso de la composición.

11. La composición fertilizante de la reivindicación 1, que comprende el ácido orgánico en una cantidad de aproximadamente 1-90% en peso de la composición y el material fertilizante en una cantidad de aproximadamente 10-99% en peso de la composición.
12. La composición fertilizante de la reivindicación 1, que comprende:
- 5 el ácido orgánico en una cantidad de aproximadamente 2-90% en peso de la composición;
- fosfato de monoamonio o fosfato de monopotasio en una cantidad de aproximadamente 1-99% en peso de la composición;
- nitrate de calcio en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 99% en peso de la composición; y
- otros materiales fertilizantes en una cantidad de aproximadamente 0 a 75% en peso de la composición.
- 10 13. La composición fertilizante de la reivindicación 1, que comprende:
- el ácido orgánico en una cantidad de aproximadamente 2-90% en peso de la composición;
- fosfato de monoamonio o fosfato de monopotasio en una cantidad de aproximadamente 1-99% en peso de la composición;
- nitrate de calcio en una cantidad de aproximadamente 1 a 99% en peso de la composición;
- 15 sulfatos y nitratos de metales traza en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 50% en peso de la composición; y
- otros materiales fertilizantes en una cantidad de aproximadamente 0 a 75% en peso de la composición.
14. La composición fertilizante de la reivindicación 13, en la que los otros materiales fertilizantes incluyen nitrate de magnesio.
15. La composición fertilizante de la reivindicación 1, que comprende:
- 20 el ácido orgánico en una cantidad de aproximadamente 2-90% en peso de la composición;
- fosfato de monoamonio o fosfato de monopotasio en una cantidad de aproximadamente 1-99% en peso de la composición;
- sulfatos y nitratos de metales traza en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 50% en peso de la composición; y
- otros materiales fertilizantes en una cantidad de aproximadamente 0 a 75% en peso de la composición.
- 25 16. La composición fertilizante de la reivindicación 15, en la que los otros materiales fertilizantes incluyen nitrate de magnesio.
17. Una disolución fertilizante acuosa comprendida de una composición fertilizante sólida, soluble en agua, según una de las reivindicaciones precedentes, que está disuelta en agua.
- 30 18. La disolución fertilizante acuosa de la reivindicación 17, en la que la composición fertilizante comprende aproximadamente 5-40% en peso de la disolución.
19. La disolución fertilizante acuosa de la reivindicación 17, en la que la composición fertilizante comprende aproximadamente 0,05-1% en peso de la disolución.
20. La disolución fertilizante acuosa de una de las reivindicaciones precedentes 17-19, en la que el agua es agua dura y/o tiene una alta alcalinidad.
- 35 21. Método para evitar la precipitación de nutrientes en una disolución fertilizante acuosa, que comprende las etapas de:
- proporcionar una composición fertilizante sólida, soluble en agua, según una de las reivindicaciones precedentes 1-16, y
- 40 disolver dicha composición en agua para obtener una disolución fertilizante madre y de alimentación exentas de precipitados, estables.
22. Método según la reivindicación 21, en el que el agua es agua dura y/o tiene una alta alcalinidad.