

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 737**

51 Int. Cl.:
C05G 3/08 (2006.01)
C05D 9/00 (2006.01)
C05F 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00124608 .1**
96 Fecha de presentación: **10.11.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1106591**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2001**

54 Título: **FORMULACIONES DE FERTILIZANTES QUE CONTIENEN ÁCIDOS POLISULFÓNICOS.**

30 Prioridad:
03.12.1999 DE 19958269

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.04.2012

73 Titular/es:
K+S Nitrogen GmbH
Reichskanzler-Müller-Str. 23
68165 Mannheim, DE

72 Inventor/es:
Erhardt, Klaus;
Rädle, Matthias;
Czikkely, Vilmos y
Bühler, Gerd

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 378 737 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

Formulaciones de fertilizantes que contienen ácidos polisulfónicos

5 La presente invención se refiere a una formulación de fertilizante así como a un procedimiento para la fabricación de la formulación, que contiene un ácido polisulfónico con fertilizantes minerales o estiércol líquido o fertilizantes líquidos y un inhibidor de nitrificación. Objeto de la invención es igualmente un procedimiento de fertilización con la formulación de fertilizante.

Para proporcionar a las plantas en la agricultura el nitrógeno requerido por ellas, se emplean esencialmente compuestos de amonio como fertilizantes.

10 Los compuestos de amonio se transforman en el suelo en un tiempo relativamente corto microbially en nitrato (nitrificación). Sin embargo, el nitrato se puede eliminar por lavado desde el suelo y de esta manera puede llegar al agua subterránea. La porción eliminada por lavado no está ya disponible en este caso para la nutrición de las plantas, de manera que por este motivo no es deseable una nitrificación rápida. Por lo tanto, para el aprovechamiento mejorado del fertilizante se añaden al fertilizante inhibidores de la nitrificación. Un grupo conocido de inhibidores de la nitrificación son, por ejemplo, pirazoles.

15 Sin embargo, los pirazoles tienen una volatilidad alta. Por lo tanto, durante el almacenamiento de preparaciones de fertilizantes que contienen pirazoles se produce una pérdida continua de sustancia activa a través de evaporación. Por consiguiente, los pirazoles deben formularse a través de medidas adecuadas en una forma no volátil.

20 Se conocen por el documento EP 166 420 formulaciones de fertilizantes, que contienen sulfonatos de alquilarilo, fertilizantes minerales, salitre de sulfato de amonio o urea y pirazoles como 3,4-dimetilpirazol así como derivados de piraza halogenados. En esta publicación EP se publican también compuestos tensoactivos de la fórmula general $R-A_r SO_4M$, en la que R representa la mayoría de las veces un grupo alquilo ramificado y M representa cationes univalentes, en general sodio.

25 Se conoce por el documento DE-A-196 31 764 la utilización de poliácidos inorgánicos y orgánicos para el tratamiento de fertilizantes minerales, que contienen un inhibidor de nitrificación. Como poliácidos inorgánicos se describen, entre otros, ácido polifosfórico y ácido polisilícico y como poliácidos orgánicos exclusivamente ácidos policarboxílicos como ácido poli(met)acrílico.

Estas formulaciones de fertilizantes eran todavía dignas de mejora.

30 Se conocen por el documento DE-A.198 49 496 derivados de alquilo no volátiles. Éstos se fabrican a través de gasto químico adicional a base de pirazoles de alquilo y, por lo tanto, son costosos en la fabricación frente a los pirazoles de alquilo simples y sus sales.

Por lo tanto, la presente invención tenía el problema de eliminar los inconvenientes mencionados anteriormente y de esta manera conseguir una formulación de fertilizantes mejorada y, sin embargo, fácil de fabricar.

35 La solución del problema se deduce a partir de la formulación de fertilizantes de la reivindicación 1 así como a partir del procedimiento para la fabricación de la formulación de fertilizantes según la reivindicación 2. Objeto de la invención es igualmente un procedimiento de fertilización aplicando la formulación de fertilizantes de la reivindicación 1.

La formulación de fertilizantes se puede fabricar de la siguiente manera:

40 se pueden mezclar fertilizantes minerales, estiércol líquido o fertilizantes líquidos con un inhibidor de nitrificación y un ácido polisulfónico. El ácido polisulfónico puede estar presente en forma neutra o bien con preferencia en forma estabilizada con ácido. El ácido polisulfónico y el inhibidor de nitrificación se pueden mezclar de forma sucesiva en secuencia discrecional o en común con el fertilizante mineral, el estiércol líquido y el fertilizante líquido. También es posible aplicar una mezcla que contiene fertilizantes minerales, estiércol líquido o fertilizantes líquidos y un inhibidor de nitrificación sobre el suelo a tratar y a continuación en el mismo periodo de fertilización aplicar ácido polisulfónico sobre el suelo a tratar. También es posible la aplicación inversa, en la que se aplica en primer lugar ácido polisulfónico y luego la mezcla que contiene fertilizantes minerales, estiércol líquido o fertilizantes líquidos y el inhibidor de nitrificación.

50 En el caso de fertilizantes minerales, el inhibidor de nitrificación y el ácido polisulfónico se pueden aplicar como capa fina o película sobre la superficie de los granos, por ejemplo a través de impregnación, pulverización, por goteo o granulación, con preferencia por medio de goteo o pulverización, de manera especialmente preferida por medio de goteo. El fertilizante mineral se puede tratar con un inhibidor de nitrificación y un ácido polisulfónico en una preparación líquida, por ejemplo una solución o suspensión del ácido polisulfónico y del inhibidor de nitrificación de forma sucesiva en secuencia discrecional o en común, por ejemplo a través de impregnación, pulverización, por medio de goteo o granulación, con preferencia por medio de goteo o pulverización, de manera especialmente

preferida por medio de goteo (DE-A-41 28 828). Para conseguir una eliminación preferida rápida del disolventes o bien del agente de suspensión, con preferencia agua, se puede precalentar el fertilizante mineral y/o la suspensión o se puede extraer de la formulación de fertilizantes a través de evaporación a vacío el disolvente o bien el agente de suspensión. También se pueden emplear coladas de un ácido polisulfónico y un inhibidor de nitrificación.

5 La fabricación de los pirazoles I se conoce por los documentos EP-A-474 037, DE-A-3 840 342 o EP-A-467 707. Para la fabricación de H-hidroximetilpirazoles se pueden hacer reaccionar los pirazoles correspondientes en metanol con solución de formalina, evaporar el disolvente excesivo y obtener los pirazoles de H-hidroximetilo como cuerpos sólidos. La fabricación de 3,4-dimetilpirazol se puede realizar según J. Org. Chem. 20, (1955), 1681 a 1682.

10 Las sales de adición de ácidos de los pirazoles se pueden obtener a través de reacción de los pirazoles I, por ejemplo con un equivalente de un ácido correspondiente. La fabricación del clorhidrato de 4-cloro-3-metilpirazol se conoce por Liebigs Anm. Chem. 598, (1956), páginas 186 y 194.

En la formulación de fertilizantes, en el caso de un fertilizante mineral el inhibidor de la nitrificación puede estar presente en la mezcla o sobre la superficie del fertilizante mineral. Con preferencia, el inhibidor de la nitrificación está presente en la mezcla con ácido polisulfónico.

15 Las formulaciones de fertilizantes contienen, en general, fertilizantes minerales, estiércol líquido o fertilizantes líquidos como componente principal y de 0,001 a 5 % en peso, con preferencia de 0,005 a 3 % en peso, de manera especialmente referida de 0,01 a 1,5 % en peso, en particular de 0,05 a 1 % en peso de inhibidor de nitrificación y de 0,001 a 5 % en peso, con preferencia de 0,005 a 3 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 a 1,5 % en peso, en particular de 0,05 a 1 % en peso de ácido polisulfónico.

20 Como ácidos polisulfónicos son adecuados:

ácido poli-[1-naftalin]-sulfónico y ácido poli-[2-naftalin]-sulfónico, ácidos poli-[1,n-naftalin]-disulfónico (con n = 2 a 8), ácido 2-, 3- o 9-metilnaftalinsulfónico, condensados de ácido 1- o 2-neftalinsulfónico con formaldehído.

25 Como fertilizantes minerales son adecuados, por ejemplo, fertilizantes que contienen amonio y/o urea. Los fertilizantes que contienen amonio son, por ejemplo, fertilizantes de nitrógeno/fósforo/potasio (NPK), salitre de amonio calcáreo, salitre de sulfato de amonio, sulfato de amonio y fosfato de amonio, nitrato de amonio o fosfato de diamonio.

Los fertilizantes minerales pueden estar presentes en forma de polvo o en forma granulada.

Como fertilizantes líquidos son adecuados:

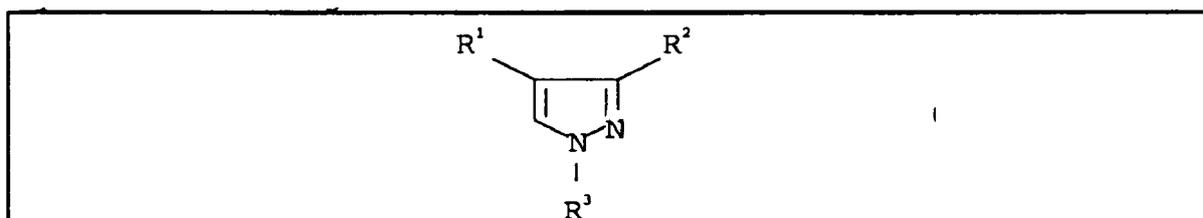
30 Todas las mezclas nutritivas, que contienen NH₃-N o NH₄-N, como nitrato de amonio, soluciones de nitrato de amonio-urea, amoniaco acuoso, sulfato de amonio, fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, respectivamente, como solución o suspensión.

Como estiércol líquido es adecuado cualquier estiércol líquido independientemente de su origen y su procedencia.

Como inhibidores de la nitrificación son adecuados 3,4-dimetilpirazol o sales de adición de ácidos.

35 Por "compuestos de pirazol" se entienden todos los compuestos de pirazol, que presentan un efecto inhibidor de la nitrificación, como se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 36535 690, US-A 4 322 642 y DE-A 4 128 828.

Existen pirazoles de la fórmula general I



40 con R¹, R² = metilo y R³ = H o sal de adición de ácido. Pirazoles de la fórmula general I son especialmente

adecuados como inhibidores de nitrificación, en los que R³ es hidrógeno.

5 Los pirazoles I se pueden emplear en la forma básica o en forma de sales de adición de ácido con sales minerales inorgánicas y ácidos orgánicos. Como ácido mineral inorgánico es adecuado ácido fosfórico, ácido sulfúrico. Son adecuados, por ejemplo ácido carboxílico de C₂ a C₈ como ácido fórmico y ácido acético o ácidos grasos o ácidos mono o dicarboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono o sus anhídridos correspondientes, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido crotonico, ácido vinil acético, ácido maleico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, así como sus esteres, como por ejemplo monoalquiléster del ácido maleico o sus mezclas. En el caso de monoalquilésteres del ácido dicarboxílico, el número indicado de los átomos de carbono se refiere a la estructura del ácido dicarboxílico, el grupo alquilo en el resto de 10 éster puede presentar de manera independiente de 1 a 20 átomos de carbono, con preferencia de 1 a 8 átomos de carbono, en particular de 1 a 4 átomos de carbono. Como anhídridos del ácido dicarboxílico correspondientes insaturados monoetilénicamente se contemplan anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico y sus mezclas. Con preferencia se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y anhídrido de ácido maleico. Con preferencia se emplea ácido acrílico.

15 Los monómeros que contienen estos grupos carboxilo o grupos de ácido carboxílico se pueden homopolimerizar o copolimerizar con otros monómeros vinílicos, como por ejemplo alquilenos de C₁ a C₈, con preferencia alquilenos de C₁ a C₄, en particular etileno o propileno.

20 Los poliácidos inorgánicos u orgánicos se pueden emplear como ácidos libres o como sales de amonio, sales alcalinas o sales de metales alcalinotérreos parcialmente neutralizados. Con preferencia se emplean los poliácidos como ácidos libres.

Ejemplos de sales correspondientes son también los clorhidratos y sales de adición de ácido fosfórico.

Los compuestos de pirazol se pueden emplear individualmente o en forma de mezclas.

Compuestos de pirazol especialmente preferidos son 3,4-dimetilpirazol así como sales de adición de ácido fosfórico de 3,4-dimetilpirazol.

25 Las formulaciones de fertilizantes de acuerdo con la invención son adecuadas en un procedimiento de fertilización para la aplicación sobre suelos, con preferencia para la aplicación sobre suelos agrícolas, en particular con preferencia sobre suelos agrícolas para cultivos de maíz, algodón, trigo, arroz, cebada y/o caña de azúcar.

30 La cantidad de las formulaciones de fertilizantes aplicadas de acuerdo con la invención puede oscilar en amplios límites y está, en general, entre 50 y 6000 kg/ha, con preferencia entre 150 y 3000 kg/ha, de manera especialmente preferida entre 300 y 2000 kg/ha.

Ejemplos

Ensayo de almacenamiento

Los ensayos de almacenamiento se realizaron en armarios climatizados, en los que se ajustó una temperatura constante de 30 °C y una humedad relativa del aire constante de 60 %.

35 Las muestras se pesaron en bandejas de vidrio planas de 6 cm de diámetro, de manera que existían 10 g de fertilizante en un montón plano.

En los armarios de climatización se realizó a presión normal un cambio de aire 4 veces por hora.

Además, se procuró que las velocidades locales de la circulación dentro del armario de climatización fuesen independientes del lugar, de manera que cada muestra estaba expuesta a las mismas condiciones de evaporación.

40 En ensayos previos se pudo constatar que estas condiciones simulan muy bien la volatilidad en la superficie de montones reales. Las muestras fueron extraídas en el ejemplo al cabo de 4 semanas de almacenamiento en el armario cerrado. Se pulverizaron las muestras y se determinó en la solución de extracción con HPLC el contenido de DMP en comparación con el contenido antes del almacenamiento. También se pueden realizar tiempos de almacenamiento más cortos y más largos.

45 Las abreviaturas indicadas en la Tabla 1 significan:

DMP = dimetilpirazol

DMPP = fosfato de dimetilpirazol

Colada-V = ácido polinaftalinsulfónico

ES 2 378 737 T3

La Tabla siguiente muestra que el empleo de ácidos polisulfónicos proporciona una mejora clara de la estabilización.

En este caso, se alcanzó una estabilización mejorada, por ejemplo en fertilizantes de NPK (nitrógeno/fosfato/potasio), en fertilizantes NP y en fertilizantes puros de nitrógeno, como por ejemplo urea y ASS (salitre de sulfato de amonio).

- 5 Los fertilizantes indicados se caracterizan la mayoría de las veces por sus contenidos de sustancias nutritivas (20+8+8 significa 20 % N, 8 % P₂O₅, 8 % K₂O). El cuarto número indica el contenido de magnesio.

Tabla 1

Ensayos de almacenamiento con pirazoles sobre fertilizantes						
Ensayos de almacenamiento de 4 semanas						
Portador de pirazol	Pirazol	Fecha inicio ensayo de almacenamiento	Fecha final ensayo de almacenamiento	Fecha análisis antes ensayo almacenamiento	% pérdida rel. A/B	Pérdida rel. Mw
13+9+16+4	3,4DMPP	26.01.98	23.02.98	22.01.98	38,3 30,9	34,6
+9+16+4	3,4DMP-V-colada	26.01.98	23.02.98	22.01.98	7,6 4,6	6,1
ASS	3,4DMP-fosfato	26.01.98	23.02.98	22.01.98	10,0 18,6	14,3
ASS	3,4DMP-V colada	26.01.98	23.02.98	22.01.98	1,4 1,8	1,6
Urea	3,4DMPP	01.07.99	29.07.99	29.07.99	67,8 47,2	57,5
Urea	3,4DMP-V colada	08.02.99	08.03.99	09.03.99	8,4	6,6
20+8+8	3,4DMPP	02.11.98	30.11.98	17.11.98	50,6 46,2	48,4
20+8+8	3,4DMP-V colada	02.11.98	30.11.98	17.11.98	-2,4 4,6	1,1
22+13+0	3,4DMPP	17.08.98	31.08.98	10.08.98	100,0 100,0 100,0	100,0
22+13+0	3,4DMP-	02.11.98	30.11.98	17.11.98	0,7 5,0	2,9
18+5+10	3,4DMPP	17.08.98	31.08.98	10.08.98	100,0 100,0 100,0	100,0
18+5+10	3,4DMP-V-colada	02.11.98	30.11.98	17.11.98	1,3 1,2	1,2
24+0+0+3	3,4DMPP	28.05.98	22.06.98	23.06.98	100,0	100,0
24+0+0+3	3,4DMP-V colada	08.02.99	08.03.99	09.03.99	34,1 18,2 12,2	21,5
12+12+17	3,4DMPP	01.07.99	29.07.99	29.07.99	100,0	100,0
12+12+17	3,4DMP-V colada	08.02.99	08.03.99	09.03.99	21,0 12,8 18,8	17,6

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Formulación de fertilizantes, que contiene un ácido polisulfónico con fertilizantes minerales o estiércol líquido o fertilizantes líquidos y un inhibidor de nitrificación, caracterizada porque el inhibidor de nitrificación es 3,4-dimetilpirazol y el ácido polisulfónico es ácido polinaftalinsulfónico, en la que el ácido naftalinsulfónico está contenido entre 0,001 y 5 % en peso y el inhibidor de nitrificación está contenido entre 0,001 y 5 % en peso.
- 2.- Formulación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el fertilizante es salitre de sulfato de amonio
- 10 3.- Procedimiento para la fabricación de una formulación de fertilizante de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se pone el fertilizante mineral, el estiércol líquido o el fertilizante líquido en contacto con el ácido polinaftalinsulfónico y con el inhibidor 3,4-dimetilpirazol, de manera que el ácido polinaftalinsulfónico se añade en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso y el inhibidor de nitrificación en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso.
- 4.- Procedimiento de fertilización, caracterizado porque se aplican las formulaciones de fertilizantes según la reivindicación 1 sobre suelos, en agua y/o en líquidos nutritivos.

15