

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 702**

51 Int. Cl.:
C05G 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08868557 .3**

96 Fecha de presentación: **30.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2225190**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Composición inhibidora de ureasa y de nitrificación**

30 Prioridad:
31.12.2007 FR 0760455

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.06.2012

73 Titular/es:
**TIMAC AGRO INTERNATIONAL
27 AVENUE FRANKLIN ROOSEVELT
35400 SAINT MALO, FR**

72 Inventor/es:
**URRUTIA, Óscar;
SAN FRANCISCO, Sara;
GARCÍA-MINA, José María y
YVIN, Jean-Claude**

74 Agente/Representante:
García-Cabrerizo y del Santo, Pedro

ES 2 382 702 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

Composición inhibidora de ureasa y de nitrificación.

La presente invención tiene por objeto una nueva composición inhibidora de ureasa y de nitrificación, que contiene un aceite esencial de *Allium*, así como su utilización para la preparación de fertilizantes a base de urea.

5 La invención se aplica particularmente en el ámbito agrícola.

El nitrógeno es uno de los tres elementos fertilizantes esenciales de las plantas.

Debido a esto, se han utilizado numerosos compuestos químicos que contienen nitrógeno como abono. Entre estos compuestos, la urea, que contiene aproximadamente el 45% en peso de nitrógeno, es uno de los más utilizados actualmente en el mundo.

10 Sin embargo, las composiciones fertilizantes a base de urea pueden perder una cantidad significativa de su nitrógeno cuando se aplican al suelo. En efecto, en la superficie del suelo, la urea se transforma en amoníaco que es una forma volátil del nitrógeno y este fenómeno es acelerado particularmente por hidrólisis de la urea por la acción de la enzima ureasa. Además, una parte del amoníaco formado de este modo se transforma en amonio y a continuación en nitrato (NO₃), lo que también conduce a pérdidas de nitrógeno por desnitrificación o lixiviación.

15 De este modo, para aumentar la eficacia de la urea como fertilizante, se ha propuesto asociarla a compuestos capaces de inhibir la ureasa y el fenómeno de nitrificación.

Entre los diferentes inhibidores de ureasa conocidos, las fosforamidas y, en particular, triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) se han mostrado particularmente eficaces.

20 La utilización comercial de las fosforamidas en composiciones fertilizantes se enfrenta a la dificultad de desarrollar formulaciones estables que puedan ser almacenadas antes de su utilización en el suelo.

Para superar esta dificultad, se ha propuesto, particularmente en la patente US 5 698 003, asociar estos inhibidores de ureasa de tipo fosforamida a un sistema disolvente como, en particular, un glicol o un derivado de glicol. La patente ES 2264 386 divulga una composición que comprende un inhibidor de ureasa de tipo fosforamida y un extracto de mimosa.

25 Sin embargo, la utilización de composiciones fertilizantes que comprenden dicho sistema disolvente no es totalmente satisfactoria:

- por un lado, en términos de eficacia frente a fenómenos de pérdida de nitrógeno mencionados anteriormente; y
- por otro lado, debido a su incidencia relativamente perjudicial para el medio ambiente y a la inducción de problemas de fitotoxicidad como los descritos por Krogmeier et al, en el documento Proc. Natl. Acad. Sci, vol 86, en 1989.

30 En estas condiciones, la presente invención tiene como objetivo resolver el problema técnico que consiste en el suministro de una nueva composición fertilizante a base de urea que contiene una fosforamida como inhibidor de ureasa y que presenta una eficacia mejorada frente a las composiciones del estado de la técnica, al tiempo que es más respetuosa con el medio ambiente y menos fitotóxica.

35 Se ha descubierto, y esto constituye la base de la presente invención, que el aceite esencial de *Allium* constituye un disolvente particularmente ventajoso de los inhibidores de ureasa de tipo fosforamida que permite resolver este problema técnico de forma satisfactoria a escala industrial y agronómica, en la medida en que:

- 40 - potencia la actividad de las fosforamidas particularmente conduciendo a una mayor reducción de la transformación de la urea en amoníaco y evitando pérdidas de nitrógeno por desnitrificación;
- protege al inhibidor de ureasa contra los fenómenos de degradación química y/o biológica; y
- permite la obtención de composiciones más respetuosas con el medio ambiente debido a su carácter natural.

45 De este modo, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto una composición inhibidora de ureasa que comprende al menos un compuesto inhibidor de ureasa de tipo fosforamida asociado a un aceite esencial de *Allium*.

El aceite esencial de *Allium* utilizado en el marco de la presente invención puede obtenerse mediante métodos de extracción conocidos en sí mismos a partir de diferentes especies de plantas monocotiledóneas de la familia de las Aliáceas, como en particular *Allium sativum*, *Allium ascalonicum*, *Allium moly*, *Allium neapolitanum*, *Allium roseum*,

Allium scorodoprasum, *Allium sphaerocephalon*, *Allium tricoccum*, *Allium triquetru*, *Allium tuncelianum*, *Allium ursinum*, *Allium victoralis* y *Allium vineale*.

De forma preferente, se utilizará un aceite esencial de *Allium sativum*, conocido comúnmente con el nombre de ajo.

- 5 De acuerdo con una primera realización, esta composición de acuerdo con la invención se presenta en forma líquida, estando el compuesto inhibidor de ureasa disuelto en un sistema disolvente que comprende dicho aceite esencial de *Allium* y eventualmente uno o más co-disolventes.

Esta composición líquida puede comprender, además, un (o más) tensioactivo o tensioactivos.

El co-disolvente puede ser de naturaleza variada y se seleccionará particularmente entre los disolventes más respetuosos con el medio ambiente.

- 10 Como co-disolvente, se utilizará por ejemplo un compuesto seleccionado entre ésteres metílicos y otros derivados de aceites vegetales, siloxanos y sus derivados, pirrolidonas, alquilpirrolidonas, mono, di o trietanolaminas y preferentemente trietanolamina.

El co-disolvente podrá representar hasta el 50% en peso y preferentemente hasta el 30% en peso del peso del sistema disolvente.

- 15 Del mismo modo, el tensioactivo puede ser de naturaleza variada y se seleccionará particularmente entre los tensioactivos más respetuosos con el medio ambiente.

Como tensioactivo, se utilizará por ejemplo un tensioactivo no iónico, iónico o zwitteriónico, en particular un tensioactivo seleccionado entre alquiléster-sulfonatos, alquilsulfatos, alquilamida-sulfatos, sales de ácidos grasos saturados o insaturados y/o sus derivados alcoxilados, alquilsulfonatos primarios o secundarios, alquilsuccinamatos, alquilsulfosuccinatos, monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, sulfatos de alquilglucósidos, soforolípidos, alquilfenoles alcoxilados, alcoholes alifáticos, ácidos grasos alcoxilados, amidas de ácidos grasos alcoxilados, aminas alcoxiladas, amidoaminas alcoxiladas, óxidos de aminas y alquilpoliglucósidos.

- 20 El tensioactivo podrá representar hasta el 10% en peso y preferentemente hasta el 5% en peso del peso del sistema disolvente.

- 25 De forma general, el compuesto inhibidor de ureasa utilizado en el marco de la presente invención es un compuesto de tipo fosforamida. Preferentemente, se utilizará triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) en solitario o en mezcla con uno o más compuestos inhibidores de ureasa diferentes conocidos.

Las proporciones relativas de compuesto o compuestos inhibidores de ureasa y de sistema disolvente pueden variar dentro de amplios límites.

- 30 De forma general, una composición líquida de acuerdo con la invención comprende:

- de 0,01 a 50 partes en peso, preferentemente de 10 a 40 partes en peso, de un compuesto inhibidor de ureasa;
- de 50 a 99,99 partes en peso, preferentemente de 40 a 90 partes en peso, de un sistema disolvente a base de aceite esencial de ajo,

- 35 estando la proporción ponderal entre el compuesto inhibidor de ureasa y el sistema disolvente preferentemente comprendida entre 1:1 y 1:10, preferentemente entre 1:2 y 1:5.

Ventajosamente, el pH de una composición líquida de acuerdo con la invención estará comprendido entre 8 y 12, más preferentemente entre 9 y 10. Llegado el caso, se añadirá un agente que permita ajustar el pH en estos intervalos de valores a la composición. Dicho agente puede ser, por ejemplo, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

- 40 Una composición líquida de acuerdo con la invención puede prepararse mediante simple mezcla, preferentemente con agitación continua, de los diferentes constituyentes en un reactor.

Esta mezcla puede realizarse en condiciones de presión y de temperatura variadas. Ventajosamente, esta mezcla se realizará a una temperatura comprendida entre 25 y 60°C a presión atmosférica.

- 45 De acuerdo con una variante de realización preferida actualmente, una composición líquida de acuerdo con la invención puede prepararse:

- mezclando, llegado el caso, el aceite esencial de *Allium* y un co-disolvente y/o un tensioactivo;
- añadiendo al aceite esencial de *Allium* o al sistema disolvente constituido de este modo uno o más inhibidores de ureasa;

- manteniendo el medio de reacción en agitación durante un periodo suficiente para permitir la disolución del compuesto inhibidor de ureasa en dicho sistema disolvente;
- ajustando, llegado el caso, el pH a un valor comprendido entre 8 y 12, preferentemente entre 9 y 10, por ejemplo mediante la adición de hidróxido de potasio o de hidróxido de sodio al medio de reacción.

5 De acuerdo con una segunda realización, la composición inhibidora de ureasa de acuerdo con la invención se presenta en forma sólida y comprende un soporte sólido en el que está absorbida una composición líquida tal como se ha definido anteriormente.

Pueden utilizarse diferentes tipos de soportes sólidos.

10 Mediante el término "soporte", se designa una materia orgánica o mineral, natural o sintética, cuya asociación con la composición inhibidora de ureasa de acuerdo con la invención permite facilitar su aplicación en el suelo o en la planta.

15 Este soporte es, por lo tanto, generalmente inerte y debe ser aceptable en agricultura. Entre los soportes sólidos se mencionarán, en particular, los soportes de tipo arcilla como sepiolita, zeolita, attapulgita; silicatos naturales o sintéticos; sílice amorfa; ceras; resinas sintéticas, preferentemente biodegradables tales como en particular poliacrilamidas; así como materias orgánicas naturales absorbentes, como por ejemplo leonardita o turba.

Dicha composición sólida de acuerdo con la invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento que permita al soporte sólido absorber la composición líquida descrita anteriormente.

20 Dicho procedimiento podrá comprender, por ejemplo, una etapa que consiste en someter a las materias primas eventualmente asociadas a cargas minerales como por ejemplo calcio marino o litotamnio, dolomita, sulfato de calcio, fosfato natural, cloruro de potasio con un tratamiento de granulación mediante mezclado empleando una composición líquida de acuerdo con la invención, tal como se ha descrito anteriormente.

Las composiciones líquidas o sólidas que acaban de describirse pueden utilizarse mediante aplicación directa sobre un suelo particularmente para inhibir la transformación de urea en amoníaco o la transformación de amoníaco en nitrato.

25 De este modo, de acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención tiene por objeto la utilización de una composición que comprende al menos un compuesto inhibidor de ureasa de tipo fosforamida asociado a un aceite esencial de *Allium* tal como se ha descrito anteriormente, para inhibir la transformación de urea en amoníaco o la transformación de amoníaco en nitrato.

30 En esta aplicación, las composiciones inhibidoras de ureasa de acuerdo con la invención podrán utilizarse en una cantidad generalmente comprendida entre 1 y 30 kg/ha, preferentemente en una cantidad comprendida entre 5 y 10 kg/ha correspondiente a una cantidad de compuesto o compuestos inhibidores de ureasa respectivamente comprendida entre 0,25 y 5 kg/ha, preferentemente entre 1,25 y 2,5 kg/ha.

Las composiciones líquidas y sólidas que acaban de describirse también pueden utilizarse en asociación con un abono a base de urea para la realización de composiciones fertilizantes.

35 De este modo, de acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención tiene por objeto una composición fertilizante que comprende:

- un abono a base de urea ;
- una composición de uso agrícola tal como se ha descrito anteriormente.

40 En estas composiciones fertilizantes, el abono a base de urea se presenta preferentemente en forma sólida, ventajosamente en forma de gránulos. Por supuesto, el abono a base de urea también puede presentarse en forma líquida. Dichos abonos a base de urea se conocen bien en el ámbito agrícola.

45 La composición que asocia el compuesto inhibidor de ureasa de tipo fosforamida y el aceite esencial de *Allium*, ventajosamente seleccionado como procedente de *Allium sativum*, puede añadirse al abono a base de urea, en forma sólida, por ejemplo mediante simple mezcla cuando el propio abono está en forma sólida, o en forma líquida, por ejemplo mediante simple mezcla cuando el propio abono está en forma líquida, o también mediante pulverización o granulación cuando el propio abono está en forma sólida.

50 En esta aplicación, la composición inhibidora de ureasa se utilizará generalmente en una cantidad comprendida entre 1 y 10 kg, preferentemente entre 3 y 6 kg por tonelada de abono a base de urea, correspondiente a una cantidad de compuesto o compuestos inhibidores de ureasa comprendida entre 0,25 y 2,5 kg/ha, preferentemente entre 0,75 y 1,5 kg/ha.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustrarán la presente invención.

En estos ejemplos, se utiliza la siguiente abreviatura:

N BPT: triamida N-(N-butil)tiofosfórica.

EJEMPLO 1: Preparación de una composición inhibidora de ureasa de acuerdo con la invención

En un reactor provisto de agitación continua, se introducen:

- 5
- 749 g de aceite esencial de ajo;
 - 250 g de NBPT;
 - 1 g de hidróxido de sodio.

El medio de reacción se mantiene en agitación continua a 25°C y a presión atmosférica hasta la disolución total de la NBPT.

10 De este modo se obtiene una composición líquida estable (es decir, que no precipita y en la que la concentración de compuesto inhibidor de ureasa es constante).

EJEMPLO 2: Preparación de una composición inhibidora de ureasa de acuerdo con la invención

En un reactor provisto de agitación continua, se introducen:

- 15
- 380 g de aceite esencial de ajo;
 - 250 g de NBPT;
 - 370 g de trietanolamina.

El medio de reacción se mantiene en agitación continua a 25°C y a presión atmosférica hasta la disolución total de la NBPT.

20 De este modo se obtiene una composición líquida estable (es decir, que no precipita y en la que la concentración de compuesto inhibidor de ureasa es constante).

EJEMPLO 3: Preparación de una composición fertilizante de acuerdo con la invención

En este ejemplo, se utiliza un abono a base de urea que se presenta en forma de gránulos.

25 Una composición inhibidora de ureasa de acuerdo con el ejemplo 1 ó 2 se pulveriza sobre el abono precipitado preferentemente al finalizar el proceso de granulación de la urea realizado, por ejemplo como se ha descrito en el documento Fertilizer Manual, Kiewer Academic Publisher, 1998, páginas 259 a 268. En este ejemplo, se mezclaron de este modo:

- 1000 kg de urea
- 5 kg de una formulación de acuerdo con el ejemplo 1 ó 2.

30 El producto obtenido de este modo se presenta en forma de gránulos recubiertos por la composición inhibidora de ureasa.

DEMOSTRACIÓN DE LOS EFECTOS DE LAS COMPOSICIONES DE ACUERDO CON LA INVENCION

Para demostrar los efectos ventajosos de las composiciones inhibidoras de ureasa de acuerdo con la invención, se comparó la tasa de transformación de urea en amoníaco obtenido después del tratamiento de un suelo:

- 35
- por un lado, con una composición comercial a base de NBPT; y
 - por otro lado, con una composición de acuerdo con el ejemplo 2.

En los dos casos, el suelo se trató previamente con un abono a base de urea y se dispersó una materia orgánica (paja de trigo) en una cantidad de aproximadamente el 0,1% con respecto a la cantidad de suelo tratado en la superficie del suelo para propiciar las condiciones de máxima "volatilización" del nitrógeno.

40 Como comparación, también se midió la tasa de transformación de urea en amoníaco después del único pre-tratamiento con el abono a base de urea.

La tasa de transformación (porcentaje de volatilización) de la urea en amoníaco se midió de acuerdo con el método descrito en el siguiente documento: Zhengping, W.; Van Cleemput, O.; Demeyer, P.; Baert, L. Effect of urease inhibitors on urea hydrolysis and ammonia volatilization. Biol. Fert. Soils 1991, 11, 43-47.

Los experimentos se realizaron en matraces de 250 ml que contenían 100 g de suelo calcáreo que incorporaba el 20% de arena (2 a 3 mm) y añadiéndole una cantidad de abono equivalente a 0,0874 g de nitrógeno.

Las composiciones inhibidoras de ureasa ensayadas se aplicaron mediante pulverización en una cantidad correspondiente al 0,5% en peso de NBPT con respecto al peso de urea.

- 5 Las concentraciones de urea y de amonio en el suelo se midieron utilizando el método descrito en el documento Zhengping, W.; Van Cleemput, O.; Demeyer, P.; Baert, L. Effect of urease inhibitors on urea hydrolysis and ammonia volatilization. Biol. Fert. Soils 1991, 11, 43-47.

Los resultados obtenidos después de un periodo de 28 días se agrupan en la tabla I a continuación.

TABLA I

Composición ensayada	Urea transformada	
	en mg de nitrógeno/tarro	en %
Urea en solitario	50,55	56,61
NBPT comercial	33,30	37,29
Ejemplo 2	27,37	30,65
Composición ensayada	Contenido de urea en el suelo	
	en mg de nitrógeno/tarro	en %
Urea en solitario	42,28	100
NBPT comercial	57,96	137
Ejemplo 2	64	152
Composición ensayada	Contenido de amonio en el suelo	
	en mg de NH ₄ /tarro	en %
Urea en solitario	3,61	100
NBPT comercial	5	138
Ejemplo 2	9,45	259

- 10 Por otro lado, en la figura 1 se ha representado el porcentaje de volatilización en función del tiempo.

En esta figura:

- la curva C corresponde a los resultados obtenidos con urea en solitario;
- la curva C+N corresponde a los resultados obtenidos con urea en asociación con NBPT comercial;
- la curva C+F2 corresponde a los resultados obtenidos con la composición de acuerdo con el ejemplo 2.

- 15 Los resultados obtenidos de este modo muestran que una composición inhibidora de ureasa de acuerdo con la invención potencia de forma significativa (aproximadamente el 17,8 %) el efecto de NBPT sobre la volatilización de la urea.

- 20 Del mismo modo, estos resultados muestran que una formulación de acuerdo con la invención permite aumentar de forma muy significativa el contenido de amonio en el suelo tanto en comparación con urea en solitario (aumento de aproximadamente el 159%) como en comparación con una composición comercial de NBPT (aumento de aproximadamente el 38%).

De ello resulta que el aceite esencial de *Allium* constituye un buen disolvente particularmente ventajoso para los inhibidores de ureasa de tipo fosforamida y en particular para NBPT.

REIVINDICACIONES

1. Composición inhibidora de ureasa y de nitrificación, **caracterizada porque** comprende al menos un compuesto inhibidor de ureasa de tipo fosforamida asociado a un aceite esencial de *Allium*.
- 5 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el aceite esencial de *Allium* se selecciona entre los aceites esenciales obtenidos a partir de diferentes especies de plantas monocotiledóneas de la familia de las Aliáceas, como en particular *Allium Sativum*, *Allium ascalonicum*, *Allium moly*, *Allium neapolitanum*, *Allium roseum*, *Allium scorodoprasum*, *Allium sphaerocephalon*, *Allium tricoccum*, *Allium triquetru*, *Allium tuncelianum*, *Allium ursinum*, *Allium victoralis* y *Allium vineale*.
- 10 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** el aceite esencial de *Allium* se obtiene a partir de *Allium sativum* conocido comúnmente con el nombre de ajo.
4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se presenta en forma líquida, estando dicho compuesto inhibidor de ureasa disuelto en un sistema disolvente que comprende dicho aceite esencial de *Allium* y eventualmente un co-disolvente.
- 15 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** el co-disolvente mencionado anteriormente se selecciona entre ésteres metílicos y otros derivados de aceites vegetales, siloxanos y sus derivados, pirrolidonas, alquilpirrolidonas y mono, di o trietanolaminas.
6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada porque** el co-disolvente mencionado anteriormente es trietanolamina.
- 20 7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el compuesto inhibidor de ureasa mencionado anteriormente es NBPT.
8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizada porque** comprende:
 - de 0,01 a 50 partes en peso de un compuesto inhibidor de ureasa;
 - de 50 a 99,99 partes en peso de dicho sistema disolvente a base de aceite esencial de *Allium*.
- 25 9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se presenta en forma sólida y comprende un soporte sólido en el que está absorbida una composición líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8.
- 30 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada porque** el soporte sólido mencionado anteriormente se selecciona entre el grupo que comprende soportes de tipo arcilla como sepiolita, zeolita, attapulgita; silicatos naturales o sintéticos; sílice amorfa; ceras; resinas sintéticas, preferentemente biodegradables tales como en particular poliacrilamidas; así como materias orgánicas naturales absorbentes, como por ejemplo leonardita o turba.
11. Utilización de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, para inhibir la transformación de urea en amoníaco o la transformación de amoníaco en nitrato.
- 35 12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque** la composición mencionada anteriormente se aplica en una cantidad comprendida entre 1 y 30 kg/ha, preferentemente en una cantidad comprendida entre 5 y 10 kg/ha.
13. Composición fertilizante, **caracterizada porque** comprende:
 - un abono a base de urea
 - una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

40

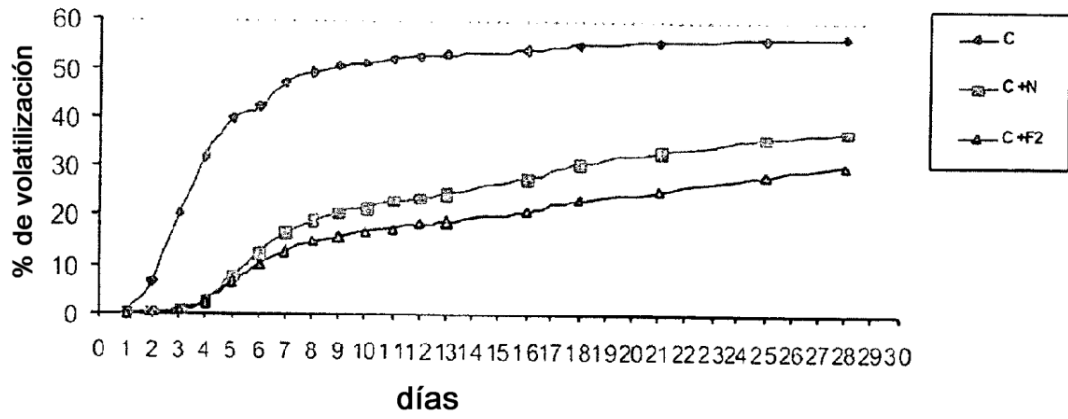


Fig.1