

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 138**

51 Int. Cl.:  
**C05G 3/08** (2006.01)  
**C05G 3/00** (2006.01)  
**C05C 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08864100 .6**  
96 Fecha de presentación: **18.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2225188**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea**

30 Prioridad:  
**22.12.2007 DE 102007062614**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.11.2012**

73 Titular/es:  
**FERTIVA GMBH (100.0%)**  
**Reichskanzler-Müller-Strasse 23**  
**68165 Mannheim , DE**

72 Inventor/es:  
**RAHN, RALF-THOMAS;**  
**BÜHLER, GERD;**  
**WISSEMEIER, ALEXANDER y**  
**WEIGELT, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 391 138 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

Mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea.

La invención se refiere a una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, más particularmente que tienen un efecto inhibidor de ureasa mejorado, al uso de los mismos y a fertilizantes con contenido en urea que comprenden dicha mezcla.

En todo el mundo, la cantidad predominante y adicionalmente creciente del nitrógeno utilizado para la fertilización se emplea en forma de fertilizantes de urea o con contenido en urea. La urea propiamente dicha, sin embargo, es una forma de nitrógeno que es absorbida muy poco en todo caso, siendo hidrolizada de manera relativamente rápida por la enzima ureasa, la cual está presente de forma ubicua en el suelo para formar amoníaco y dióxido de carbono (Mobley, H. L. T., Island, M. D. Hausinger, R.P. (1995) Molecular biology of microbial ureases, Microbiol. Rev. 59, 452-480). En este proceso, en determinadas circunstancias, se emite amoníaco gaseoso a la atmósfera y luego ya no está disponible en el suelo para las plantas, reduciendo con ello la eficacia de la fertilización.

Es sabido que el grado de utilización del nitrógeno cuando se utilizan fertilizantes con contenido en urea se puede mejorar esparciendo fertilizantes con contenido en urea junto con sustancias que son capaces de inhibir o disminuir la escisión enzimática de urea (para una revisión general, véase Kiss, S. Simlhålan, M. (2002) Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity, ISBN 1-4020-0493-1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda). Entre los inhibidores de ureasa más potentes conocidos se encuentran triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico y triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico, que se describen en el documento EP 0 119 487, por ejemplo.

Adicionalmente, se pueden utilizar mezclas de triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico tales como triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico (NBPT) y triamida del ácido N-(n-propil)tiofosfórico (NPPT).

Estos inhibidores de ureasa se describen en el documento US 4.530.714, por ejemplo. Con el fin de que esta clase de compuestos sea capaz de actuar como un inhibidor de ureasa, debe producirse primero una conversión en la correspondiente forma oxo. Esa forma reacciona subsiguientemente con la ureasa, provocando su inhibición.

Es aconsejable aplicar los inhibidores de ureasa junto con la urea sobre o dentro de la tierra, ya que esto asegura que el inhibidor entre en contacto, junto con el fertilizante, con la tierra. El compuesto activo se puede incorporar en la urea, por ejemplo disolviéndolo en la masa fundida antes de la granulación o nodulización de la urea. Un proceso de este tipo se describe en el documento US 5.352.265, por ejemplo. Una opción adicional consiste en aplicar el compuesto activo a los gránulos o nódulos de urea, en forma de una disolución, por ejemplo.

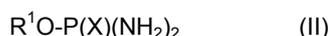
Procesos correspondientes para la aplicación y disolventes adecuados se describen en el documento EP-A-1 820 788, por ejemplo.

La vida en almacenamiento del compuesto activo es limitada. Cuanto más alta sea la temperatura, tanto más corta será la vida en almacenamiento. Por ejemplo, si la urea se almacena bajo condiciones tropicales, después de aproximadamente cuatro semanas de almacenamiento, más del 60% del compuesto activo ha sufrido generalmente descomposición. Si el compuesto activo se introduce en la masa fundida de urea, existe una menor descomposición. Para la comercialización de la urea estabilizada con el compuesto activo, sin embargo, es a menudo vital aplicar el compuesto activo a la urea y almacenar el fertilizante tratado hasta que sea esparcido.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, más particularmente para la inhibición de ureasa que, después de la aplicación a fertilizantes con contenido en urea, tenga una vida en almacenamiento más prolongada, sea más robusto a medida que atraviese diversas fases de distribución y proteja al compuesto activo aplicado a la urea frente a la descomposición o pérdida. La mezcla ha de ser toxicológicamente no objetable y no debe afectar de manera adversa a la actividad del compuesto activo.

Este objeto se consigue, de acuerdo con la invención, por medio de una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, que comprende

- a) al menos una triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II)



con las siguientes definiciones:

X es oxígeno o azufre,

$R^1$  y  $R^2$ , independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$ , cicloalquilo  $C_{3-10}$ , heterocicloalquilo  $C_{3-10}$ , arilo  $C_{6-10}$ , heteroarilo  $C_{6-10}$  o diaminocarbonilo, en cada caso sustituido o no sustituido, siendo también posible que  $R^1$  y  $R^2$ , junto con el átomo de nitrógeno que los une, formen un resto heterocíclico de 5 ó 6 miembros, saturado o insaturado, que opcionalmente puede contener también uno o dos heteroátomos adicionales, seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, en calidad de componente A,

b) al menos un compuesto que contiene un grupo amino, por ejemplo al menos una amina, en calidad de componente B, que tiene un punto de ebullición de más de 100°C.

La invención se refiere, además de ello, al uso de la mezcla en calidad de un aditivo y material de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

La invención se refiere, además, al uso de la mezcla para reducir las pérdidas de nitrógeno en fertilizantes orgánicos o durante el almacenamiento de abono líquido y para reducir la carga de amoníaco en establos de animales.

La invención concierne, además, a un fertilizante con contenido en urea que comprende la mezcla de acuerdo con la invención en una cantidad tal que la cantidad total de componente A, basada en la urea presente, es 0,001% a 0,5% en peso.

El componente B comprende al menos un grupo amino, p. ej. un grupo amino primario, secundario o terciario, siendo posible que en el compuesto estén presentes cualesquiera grupos funcionales y restos adicionales deseados tales como grupos hidroxilo, halógeno, carboxilo, carbamoilo, carbonilo, oxialquilo, mercapto, M-sulfido, sulfoxi, sulfo, fósforo, siloxi, amino, amido, imino, imido, oxiamido, etc. El componente B se elucida con mayor detalle más abajo en forma de una amina, a modo de ejemplo. Estas declaraciones se aplican también generalmente al componente B.

Se ha encontrado, de acuerdo con la invención, que el compuesto activo del componente A aplicado a la urea tiene una vida en almacenamiento significativamente mayor (al menos 2-3 meses) cuando se utiliza en combinación con al menos una amina que tenga un punto de ebullición mayor que 100°C en calidad de componente B. La amina del componente B tiene preferiblemente un punto de ebullición mayor que 150°C, de manera particularmente preferida mayor que 200°C a la presión ambiente (1 bar). Las aminas en cuestión pueden ser aminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias que portan dos o más de estos grupos amino. En calidad de aminas se prefieren utilizar aminas secundarias y/o terciarias. Se da particular preferencia a utilizar aminas terciarias que también pueden estar presentes en forma polimérica. Se prefiere utilizar aquellas aminas que no entran en reacción química alguna con el compuesto activo del componente A ni con un disolvente de componente C que asimismo se utiliza opcionalmente. A modo de ejemplo, las aminas del componente B se seleccionan de metildietanolamina, tetrahidroxipropiletildiamina, trimetilaminoetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotriazina, 2,2'-dimorfolinildietil-éter o mezclas de los mismos.

El componente B se utiliza en una cantidad que es suficiente para aumentar la vida en almacenamiento del compuesto activo del componente A en fertilizantes con contenido en urea. El componente B debería utilizarse preferiblemente en al menos 0,2 veces la cantidad molar de componente A, de manera particularmente preferida 0,5 a 3 veces la cantidad molar, en particular en 1 a 2 veces la cantidad molar.

Aminas con un elevado punto de ebullición son también ventajosas en la aplicación por razones de olor así como de protección frente a la explosión.

De manera bastante sorprendente, amidas tales como N-metilpirrolidona (NMP), por ejemplo, no muestran acción estabilizante alguna.

Este efecto estabilizante es independiente del uso acompañante de un disolvente. La adición de amina exhibe un efecto estabilizante tanto cuando se utiliza NMP como cuando se utilizan como disolventes alquiliendoles tales como 1,2-propanodiol.

Además de ello, mediante la adición de aditivos poliméricos es posible aumentar incluso adicionalmente la acción estabilizante.

Como componente A se utiliza al menos una triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II). Éstos pueden ser compuestos individuales así como mezclas de dos o más de este tipo de compuestos. Por ejemplo, pueden ser mezclas del tipo descrito en el documento EP-A-1 820 788.

Los restos  $R^1$  y  $R^2$  pueden cada uno estar no sustituidos o estar sustituidos con halógeno y/o nitro, por ejemplo.

Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo,

isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, iso-octilo, nonilo, isononilo, decilo e isodecilo. Grupos cicloalquilo son, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclo-octilo; grupos arilo son, por ejemplo, fenilo o naftilo, o 2-nitrofenilo sustituido. Ejemplos de restos heterocíclicos  $R^1R^2N$ - son grupos piperazinilo, morfolinilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, oxazolilo, tiazolilo o imidazolilo.

- 5 Compuestos de este tipo se conocen como inhibidores de ureasa a partir de los documentos EP 0 119 487, WO 00/58317 y EP 1 183 220, por ejemplo.

Un ejemplo de compuestos de la fórmula (II) es fosforodiamidato de fenilo.

- 10 Preparados preferidos son aquellos que contienen triamida del ácido N-n-butiltiofosfórico (NBPT) como uno de los compuestos activos. El al menos un compuesto activo adicional es preferiblemente un derivado seleccionado del grupo que consiste en triamida del ácido N-ciclohexil-, N-pentil-, N-isobutil- y N-propil-fosfórico y correspondientes triamidas del ácido tiofosfórico. Preparados particularmente preferidos son aquellos que contienen NBPT en cantidades de 40% a 95% en peso, muy preferiblemente de 60% a 80% en peso, basado en cada caso en la cantidad total de compuesto activo en el componente A.

- 15 Se sabe que triamidas del ácido tiofosfórico se hidrolizan de forma relativamente sencilla para formar las correspondientes triamidas del ácido fosfórico. Dado que, generalmente, no se puede excluir por completo la humedad, triamida de ácido tiofosfórico y la triamida de ácido fosfórico correspondiente están frecuentemente presentes en una mezcla una con otra. Por lo tanto, en esta memoria descriptiva, la expresión "triamida del ácido (tio)fosfórico" identifica no sólo a las triamidas del ácido tiofosfórico y a las triamidas de ácido fosfórico puras, sino también a mezclas de las mismas.

- 20 Se da particular preferencia a triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico (con  $X = S$  y  $R^2 = H$ ) y triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico (con  $X = O$  y  $R^2 = H$ ).

- 25 Inhibidores de ureasa de este tipo se pueden preparar, por ejemplo, por métodos conocidos a partir de cloruro de trifosforilo, aminas primarias o secundarias y amoníaco, tal como se describe en el documento US 5.770.771, por ejemplo. En una reacción de este tipo, en una primera etapa, el cloruro de trifosforilo se hace reaccionar con un equivalente de una amina primaria o secundaria en presencia de una base, y el producto se convierte luego en el producto final con un exceso de amoníaco.

- 30 Otros inhibidores de ureasa adecuados se describen en los documentos WO 00/61522, WO 00/58317, WO 02/083697, WO 01/87898 y WO 2006/010389, por ejemplo. Los compuestos descritos en dichos documentos son, por ejemplo, triamidas del ácido tiofosfórico, triamidas del ácido (tio)fosfórico heterocíclicamente sustituidas, triamidas del ácido N-(2-pirimidinil)(tio)fosfórico y triamidas del ácido N-feniltiofosfórico.

El documento EP-A-1 820 788 describe, en particular, mezclas de triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico y triamida del ácido N-(n-propil)tiofosfórico. Estas mezclas se pueden utilizar de acuerdo con la invención, con particular preferencia, junto con las sustancias individuales.

- 35 Las triamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II), que se emplean en calidad de componente A, pueden ser sustancias puras o pueden ser mezclas de dos o más sustancias puras. También pueden todavía contener subproductos procedentes del proceso de síntesis del compuesto activo. La pureza del componente A es generalmente de al menos 70%.

- 40 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden comprender sólo componentes A y B. En ese caso, por ejemplo, el componente B puede servir posiblemente como un disolvente para el componente A, dando como resultado una composición líquida o fácilmente fundible. También es posible, de acuerdo con la invención, utilizar mezclas sólidas de componentes A y B, y también mezclas en forma de emulsión o dispersión.

- 45 De acuerdo con una realización de la invención, la mezcla puede contener, además, un disolvente para las triamidas del ácido (tio)fosfórico en calidad de componente C. En ese caso, es posible utilizar todos los disolventes adecuados. Disolventes adecuados son generalmente aquellos compuestos que son polares y, por lo tanto, tienen una suficiente capacidad para disolver el componente A. Estos deberían tener preferiblemente un punto de ebullición lo suficientemente alto, de modo que tras la aplicación, no se ha de esperar la evaporación de cantidades considerables de disolvente. Ejemplos de disolventes adecuados son alcoholes, aminas, derivados del ácido carboxílico tales como ésteres, amidas, derivados de urea, compuestos halogenados, compuestos aromáticos sustituidos y mezclas de los mismos. Disolventes adecuados se describen en el documento EP-A-1 820 788, por ejemplo. Disolventes adecuados pueden ser agua, alcoholes, glicoles y también NMP o ftalato de dimetilo. Ejemplos de formulaciones líquidas adecuadas se encuentran en el documento WO 07/22568. Se describen en dicho documento disolventes basados en glicoles o derivados de glicol. Ejemplos de glicoles adecuados son propilenglicol y dipropilenglicol. Los glicoles se pueden describir generalmente como alquilen  $C_{2-10}$ -dioles terminales. Ejemplos de otros glicoles son neopentilglicol, pinacol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-

propanodiol, isobutenglicol, 2,3-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-difenil-1,3-propanodiol y 3-metil-1,3-butanodiol. Ejemplos de glicoles cíclicos son 1,4-ciclohexano-dimetanol y p-xilileno-glicol. Ejemplos de poliglicoles son polietilenglicol y polipropilenglicoles. Derivados adecuados pueden ser ésteres tales como estearatos o caprilatos. También se puede hacer uso, por ejemplo, de ésteres de glicerol o glicerilo. Otros disolventes adicionales adecuados pueden ser amidas líquidas, 2-pirrolidona y N-alquil-2-pirrolidonas tales como NMP.

Un disolvente particularmente preferido utilizado es ftalato de dimetilo.

Como alternativa, también es posible utilizar formulaciones sólidas que, al igual que la mezcla, pueden comprender coadyuvantes tales como cargas, aglutinantes o ayudantes en la granulación tales como cal, yeso, dióxido de silicio o caolinita. Además de los componentes A y B, mezclas de acuerdo con la invención pueden también incluir al mismo tiempo disolventes o mezclas de disolventes y aditivos, y pueden adoptar la forma de una suspensión.

De acuerdo con la invención, en las mezclas puede estar presente un componente D adicional, que comprende polímeros en forma disuelta o dispersada. Polímeros preferidos en ese caso son aquellos que no entran en reacción química alguna con los componentes A y B. Los polímeros pueden estar en solución, en emulsión o en forma dispersada. Se prefiere utilizar polímeros solubles que preferiblemente tienen un peso molecular medio numérico de al menos 5000. Polímeros adecuados pueden proceder de monómeros vinílicos tales como estirenos o (met)acrilatos o acrilonitrilo. Es posible, a modo de ejemplo, utilizar poliestirenos solubles, polímeros de poliestireno-acrilonitrilo solubles o incluso polímeros de este tipo que comprenden cauchos de injerto. También se pueden utilizar poliésteres o polialquilenglicoles, por ejemplo. La estabilización de los inhibidores de ureasa del componente A se mejora adicionalmente mediante la adición de los polímeros. También se pueden utilizar para la liberación retardada y controlada de la mezcla. Los constituyentes están presentes en la mezcla preferiblemente en cantidades como las indicadas más abajo.

La fracción del inhibidor de ureasa del componente A es preferiblemente 5% a 90% en peso, de manera particularmente preferida 10% a 40% en peso, en particular 15% a 30% en peso. La fracción de la amina del componente B es preferiblemente 1% a 50% en peso, de manera particularmente preferida 2% a 25% en peso, en particular 3% a 15% en peso. Cuando se utiliza un disolvente como componente C, la fracción del disolvente, como una proporción de la mezcla, es preferiblemente 10% a 94% en peso, de manera particularmente preferida 20% a 88% en peso, en particular 30% a 82% en peso. La cantidad de polímero opcional, componente D, es preferiblemente 0% a 70% en peso, de manera particularmente preferida 0% a 50% en peso, en particular 0% a 25% en peso. Cuando el componente D está presente, la cantidad es preferiblemente 0,5% a 70% en peso, de manera particularmente preferida 1% a 50% en peso, en particular 2% a 25% en peso. La cantidad total de componentes A, B, C y, cuando se utiliza D, se acumula hasta el 100% en peso.

Las mezclas de acuerdo con la invención se pueden preparar mezclando simplemente los componentes A, B y, en el caso de que se utilicen, C y D. Esta mezcladura también se puede llevar a cabo a una temperatura elevada de 30 a 60°C, por ejemplo. La secuencia en la que los componentes individuales se añaden en este proceso es arbitraria. En los casos en los que se utilice asimismo un disolvente, típicamente los disolventes A y B se disuelven primero en el disolvente y luego se introduce el polímero de componente D. En los casos en que sea necesario calentar las mezclas durante la preparación, se prefiere añadir el último el componente A.

Las mezclas de acuerdo con la invención se utilizan como un aditivo o material de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

En calidad de un aditivo, estos fertilizantes se pueden esparcir, antes, después o junto con un fertilizante nitrogenado con contenido en urea. La mezcla de acuerdo con la invención se puede en tal caso dosificar por separado del fertilizante nitrogenado con contenido en urea. Más frecuentemente, la mezcla de acuerdo con la invención se incorpora en el fertilizante nitrogenado con contenido en urea en una masa fundida, por ejemplo, o se aplica como un material de revestimiento al fertilizante nitrogenado con contenido en urea. Con el uso concomitante como un aditivo para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea, las mezclas de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,1% a 30% en peso, basado en el peso del fertilizante nitrogenado.

En paralelo con la mejora de la utilización de nitrógeno en fertilizantes con contenido en urea, minerales y orgánicos, el uso de estas composiciones tiene el efecto de que existe un incremento – en algunos casos considerable – en los rendimientos o la producción de biomasa de cosechas.

Igualmente, las mezclas de acuerdo con la invención se pueden añadir a fertilizantes orgánicos tales como abono líquido, por ejemplo, durante el almacenamiento, con el fin de evitar así pérdidas de nutrientes nitrogenados en virtud de una conversión inhibida de las formas individuales de nitrógeno a compuestos nitrogenados que son gaseosos y, por lo tanto, volátiles, y con el fin de contribuir a reducir la carga de amoníaco en establos de animales al mismo tiempo como un resultado.

Las mezclas de acuerdo con la invención exhiben una actividad biológica inesperadamente alta. Así, son particularmente dignas de mención las tasas de rendimiento extremadamente elevadas.

5 En este contexto, no tiene importancia si las composiciones de la invención son incorporadas en el fertilizante, por ejemplo mediante fusión, o se aplican a la superficie del fertilizante o se aplican por separado del esparcimiento del fertilizante en forma, por ejemplo, de un concentrado (suspensión), una disolución o una formulación.

Se prefiere particularmente de acuerdo con la invención utilizar las mezclas de acuerdo con la invención como materiales de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

10 La invención se refiere también a un fertilizante con contenido en urea que comprende una mezcla según se describe antes en una cantidad tal que la cantidad total de componente A, basado en la urea presente, es 0,001% a 0,5% en peso. La cantidad de componente A, basado en la urea presente, es de manera particularmente preferida tanto como 0,01% a 0,3% en peso, en particular 0,02% a 0,2% en peso. En el fertilizante con contenido en urea, la mezcla se aplica preferiblemente a la superficie del fertilizante con contenido en urea.

15 Por un fertilizante con contenido en urea se quiere dar a entender, lo primero de todo, la propia urea. En fertilizantes de calidad comercial ordinaria, esta urea tiene una pureza de al menos 90%, y puede estar, por ejemplo, en forma cristalina, granulada, comprimida, nodulada o molida. Además, la expresión también pretende abarcar mezclas de urea con uno o más fertilizantes nitrogenados adicionales tales como sulfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, cianamida, diciandiamida (DCD) o nitrato de calcio, y también fertilizantes de liberación lenta, siendo ejemplos condensados de urea-formaldehído, urea-acetaldehído o urea-glioxal. Además de ello, también están incluidos fertilizantes multinutrientes con contenido en urea que, junto con nitrógeno, también contienen al menos un nutriente adicional tal como fósforo, potasio, magnesio, calcio o azufre. También pueden estar presentes, asimismo, los elementos traza boro, hierro, cobre, zinc, manganeso o molibdeno. Fertilizantes multinutrientes con contenido en urea de este tipo pueden igualmente estar en forma granulada, comprimida, nodulada o molida, o en forma de una mezcla cristalina. Además, también se incluyen fertilizantes con contenido en urea líquidos tales como una disolución de nitrato de amonio-urea o incluso abono líquido. Los fertilizantes con contenido en urea también pueden contener uno o más de otros compuestos activos tales como inhibidores de la nitrificación, herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, hormonas, feromonas u otros agentes fitoprotectores o aditivos para el suelo en cantidades de 0,01% a 20% en peso.

20 Los fertilizantes de la invención se pueden obtener combinando las mezclas de acuerdo con la invención con el fertilizante con contenido en urea ya sea en forma líquida o sólida, o incorporándoles en ellas mediante granulación, compresión o nodulación, mediante adición a una mezcla correspondiente de fertilizantes o a un puré o masa fundida. Las mezclas de acuerdo con la invención se aplican con particular preferencia a la superficie de gránulos, materiales compactos o nódulos acabados de los fertilizantes con contenido en urea por medio de atomización, aplicación en polvo o impregnación, por ejemplo. Esto se puede hacer también utilizando aditivos adicionales tales como fomentadores de adhesivos o materiales de revestimiento. Ejemplos de aparatos adecuados para llevar a cabo una aplicación de este tipo incluyen placas, tambores, mezcladores o aparatos de lecho fluidizado, a pesar de que la aplicación también puede tener lugar en cintas transportadoras o sus puntos de descarga o por medio de transportadores neumáticos para sólidos. Asimismo, es posible un tratamiento concluyente con agentes anti-apelmazamiento y/o agentes anti-formación de polvo. Los fertilizantes o mezclas de la invención se utilizan en el contexto de la fertilización con fertilizantes con contenido en urea. La aplicación tiene lugar preferiblemente en un área utilizada para la agricultura u horticultura.

La invención se explica con mayor detalle mediante los ejemplos que siguen.

### Ejemplos

En los ejemplos que figuran a continuación, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados:

NBPT	triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico
45 NPPT	triamida del ácido N-(n-propil)tiofosfórico
NMP	N-metilpirrolidona
MDEA	metildietanolamina
CAN	nitrato de calcio y amonio

50 Los Ejemplos 1 y 2 se refieren a la vida en almacenamiento del compuesto activo sobre los fertilizantes tratados de acuerdo con la invención, y el Ejemplo 3 se refiere a la compatibilidad vegetal de las mezclas de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1:

5 En un ensayo de almacenamiento durante 60 días a 30°C y una humedad atmosférica del 60%, las pérdidas de NBPT medidas (análisis mediante HPLC) eran como las indicadas más abajo. Al comienzo del ensayo de almacenamiento, la NBPT se aplicó en una concentración de 0,12% en peso basado en el fertilizante, en una disolución que tiene la composición indicada más abajo. El fertilizante soporte utilizado era urea granulada.

Composición de la formulación	Pérdida de NBPT después de 60 días
25% de NBPT, ftalato de dimetilo	95%
25% de NBPT, 18% de metildietanolamina, ftalato de dimetilo	68%
25% de NBPT, 5% de poliestireno (Luran 368 R), ftalato de dimetilo	95%
25% de NBPT, 18% de metildietanolamina, 5% de poliestireno (Luran 368 R), ftalato de dimetilo	59%
25% de NBPT, 5% de polietilenglicol, ftalato de dimetilo	95%
25% de NBPT, 18% de metildietanolamina, 5% de polietilenglicol, ftalato de dimetilo	42%
Comparación: 25% de NBPT en forma de disolución en ftalato de dimetilo, introducida en masa fundida de urea y dejada solidificar en cinta de peletización	40%

Ejemplo 2:

10 En un ensayo de almacenamiento adicional durante 30 días a 30°C y una humedad atmosférica del 60%, las pérdidas de NBPT medidas (análisis mediante HPLC) eran como las indicadas más abajo. Al comienzo del ensayo de almacenamiento, la NBPT se aplicó en una concentración de 0,12% en peso basado en el fertilizante, en una disolución que tiene la composición indicada más abajo. El fertilizante soporte utilizado era urea granulada.

Composición de la formulación	Pérdida de NBPT después de 30 días
25% de NBPT, ftalato de dimetilo	54%
25% de NBPT, 6% de metildietanolamina, ftalato de dimetilo	9%
25% de NBPT, 12% de metildietanolamina, ftalato de dimetilo	7%
25% de NBPT, 18% de metildietanolamina, ftalato de dimetilo	9%
25% de NBPT, 36% de metildietanolamina, ftalato de dimetilo	14%
25% de NBPT, N-metilpirrolidona	36%
25% de NBPT, 18% de N,N,N',N"-tetrametil-1,6-hexanodiamina, ftalato de dimetilo	5%
25% de NBPT, 18% de trimetilaminoetiletanolamina, ftalato de dimetilo	7%
25% de NBPT, 18% de N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, ftalato de dimetilo	7%
Comparación: 25% de NBPT en forma de disolución en ftalato de dimetilo, introducida en masa fundida de urea y dejada solidificar en cinta de peletización	8%

Ejemplo 3:

Experimentos de plantación llevados a cabo en un invernadero en macetas de plástico de tamaño 12 demostraron la

## ES 2 391 138 T3

compatibilidad vegetal de metildietanolamina, ftalato de dimetilo a urea o, en comparación, nitrato de calcio y amonio. La tierra utilizada era tierra de Limburgerhol (arena ligeramente embarrada, pH 6,8) con col china como cosecha de ensayo. Las propiedades de la tierra, según se determinan por el método CAL, eran como sigue:

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35 mg/100 de tierra	
5	K <sub>2</sub> O	18 mg/100 de tierra	
	Mg	5 mg/100 de tierra	
	Componentes suspendibles:	arcilla < 2 µm	7%
		< 20 µm	17%
		arena	76%
10	Nitrógeno total:		0,08%
	Humus:		1,2%

Los fertilizantes se mezclaron en la tierra un día antes de la plantación. Se obtuvieron resultados similares cuando el fertilizante se esparció sobre la tierra (no mostrado). En ambos casos, las macetas fueron regadas desde arriba con agua de acuerdo con la práctica de jardinería.

Fertilizante (mezclado en la tierra)	Concentración de fertilizante (g de N/maceta)	% de daño de la planta, 5 días después de la plantación	Masa reciente de brotes, 21 días después de la plantación (g/maceta)
Urea	0,05	0	14,3
Urea	0,1	0	20,05
Urea	0,2	7,5	11,65
Urea + 0,04% de NBPT	0,05	0	16,9
Urea + 0,04% de NBPT	0,1	7,5	22,4
Urea + 0,04% de NBPT	0,2	8,0	7,6
Urea + 0,12% de NBPT + 0,12% de MDEA*	0,05	0	16,0
Urea + 0,12% de NBPT + 0,12% de MDEA*	0,1	5	22,7
Urea + 0,12% de NBPT + 0,12% de MDEA*	0,2	7,5	9,9
Nitrato de calcio y amonio (CAN)	0,05	0	17,9
Nitrato de calcio y amonio (CAN)	0,1	0	26,7
Nitrato de calcio y amonio (CAN)	0,2	0	23,6
Nitrato de calcio y amonio (CAN)	0,4	0	7,4
CAN + 0,07% de MDEA*	0,1	0	25,8

ES 2 391 138 T3

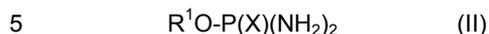
CAN + 0,14% de MDEA*	0,1	0	26,7
CAN + 0,28% de MDEA*	0,1	0	24,0
CAN + 0,56% de MDEA*	0,1	0	27,4
CAN + 1,4% de MDEA*	0,1	0	25,2
CAN + 0,035% de MDEA*	0,2	0	25,9
CAN + 0,07% de MDEA*	0,2	0	27,4
CAN + 0,14% de MDEA*	0,2	0	20,7
CAN + 0,28% de MDEA*	0,2	0	25,3

\* MDEA = metildietanolamina

## REIVINDICACIONES

1.- Una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, que comprende

- a) al menos una triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II)



con las siguientes definiciones:

X es oxígeno o azufre,

10  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente uno de otro, son hidrógeno, 2-nitrofenilo, alquilo  $C_{1-10}$ , cicloalquilo  $C_{3-10}$ , heterocicloalquilo  $C_{3-10}$ , arilo  $C_{6-10}$ , heteroarilo  $C_{6-10}$  o diaminocarbonilo, en cada caso sustituido o no sustituido, siendo también posible que  $R^1$  y  $R^2$ , junto con el átomo de nitrógeno que los une, formen un resto heterocíclico de 5 ó 6 miembros, saturado o insaturado, que opcionalmente puede contener también uno o dos heteroátomos adicionales, seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, en calidad de componente A,

15 b) al menos un compuesto que contiene un grupo amino o un grupo amino sustituido en calidad de componente B, que tiene un punto de ebullición de más de 100°C.

2.- Una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque las triamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) utilizadas son triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico que tienen las definiciones  $X = S$  y  $R^2 = H$ , y/o triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico que tienen las definiciones  $X = O$  y  $R^2 = H$ .

20 3.- Una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque como componente B se utilizan aminas secundarias y/o terciarias.

4.- Una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las aminas se seleccionan de metildietanolamina, tetrahidroxipropilendiamina, trimetilaminoetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, 2,2'-dimorfolinildietil-éter o mezclas de los mismos.

25 5.- Una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene también, en calidad de componente C, un disolvente para las triamidas del ácido (tio)fosfórico.

6.- Una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene también, en calidad de componente D, un polímero en forma disuelta o dispersada.

7.- Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como un aditivo o material de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

30 8.- Uso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la mezcla se esparce en forma de una formulación, disolución o dispersión por separado o simultáneamente con el fertilizante, o se incorpora en el fertilizante o se aplica al fertilizante.

35 9.- Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para reducir las pérdidas de nitrógeno en fertilizantes orgánicos o durante el almacenamiento de abono líquido y para reducir la carga de amoníaco en establos de animales.

10.- Un fertilizante con contenido en urea que comprende una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en una cantidad tal que la cantidad total de componente A es 0,001% a 0,5% en peso, basado en la urea presente.

11.- Un fertilizante con contenido en urea de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla se aplica a la superficie del fertilizante con contenido en urea.