

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 472**

51 Int. Cl.:

C05B 7/00 (2006.01)

C05C 5/02 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012** **E 12733016 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015** **EP 2726441**

54 Título: **Uso de aminocarboxilatos en la agricultura**

30 Prioridad:

29.06.2011 EP 11171904

25.11.2011 EP 11190762

29.05.2012 EP 12169830

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

HÜFFER, STEPHAN;
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA;
STAFFEL, WOLFGANG;
LANG, FRANK-PETER y
WISSEMEIER, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 472 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

Uso de aminocarboxilatos en la agricultura

La presente invención se refiere al uso de formulaciones que contienen

- 5 (A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
 (B) al menos un compuesto inorgánico, seleccionado de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, nitratos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio y
 (C) eventualmente agua,

para su aplicación sobre plantas, la tierra o sustratos de crecimiento.

- 10 Desde hace tiempo está el empeño de mejorar los rendimientos de suelos, lo que se refiere a la fertilidad. Mediante el uso de fertilizantes, en particular los denominados abonos Nitrofoska, se logra también mejorar el contenido en minerales esenciales. Sin embargo se observa que en muchos casos se absorben sólo porcentajes de los minerales ofrecidos al suelo también en plantas. Por el contrario, un porcentaje considerable de los minerales ofrecidos no se absorbe, sino que cae en aguas subterráneas, donde no son deseables en particular los nitratos ni los fosfatos. Por
 15 tanto una fertilización en exceso no es aceptable.

Una fertilización regular con bajas concentraciones de fertilizante es demasiado costosa.

- La biodisponibilidad de fosfatos causa problemas. Los minerales de fosfato que presentan fosfato en muchos casos en una forma difícilmente soluble en agua se vuelven ineficaces en la naturaleza con frecuencia como fertilizante de
 20 fosfato. El uso de los denominados fosfatos solubles, ya propagado como solución, conduce en aquellos suelos que contienen disueltas proporciones significativas de iones calcio o hierro a la precipitación de fosfatos difícilmente solubles, de modo que el problema de la biodisponibilidad de fosfato no puede considerarse resuelto. La denominada mineralización de fosfatos solubles puede realizarse dependiendo de la composición del suelo en un espacio de tiempo inferior a dos semanas.

- El documento EP 0 053 246 A1 da a conocer una formulación de agente de limpieza que contiene MGDA, nitrato de bismuto, tripolifosfato de sodio, ácido cítrico y un agente formador de complejo tal como EDDS. La formulación
 25 puede prepararse como gel o líquido. El documento DE 24 22 173 A1 da a conocer una formulación que contiene MGDA, GLDA, hidróxido de potasio, tripolifosfato de sodio. La formulación sólida se prepara mediante secado de la disolución acuosa, la formulación puede prepararse también como gel o líquido. El documento DE 34 27 980 A1 da a conocer una formulación que contiene MGDA y/o GLDA con fosfato inorgánico, sal de ácido cítrico y
 30 poliaminocarboxilato. Los documentos AT 381 926 B y DE 35 17 102 A1 dan a conocer formulaciones de limpieza que contienen MGDA y tripolifosfato de sodio.

- Por tanto existía el objetivo de proporcionar formulaciones cuyo componente de fertilizante mineral pudiera absorberse bien por suelos o plantas. Además existía el objetivo de proporcionar usos de formulaciones mediante
 35 las cuales pudieran absorberse bien fertilizantes minerales y en particular fosfato por suelos o plantas. Además existía el objetivo de proporcionar un procedimiento mediante el cual pudiera hacerse fosfato muy biodisponible.

De manera correspondiente a esto se encontraron los usos y formulaciones definidos anteriormente.

De acuerdo con la invención se usa al menos una formulación que contiene

- 40 (A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino, respectivamente denominados de manera abreviada también aminocarboxilato (A) o también en resumen compuesto (A),
 (B) al menos un compuesto inorgánico, denominado de manera abreviada también compuesto inorgánico (B), seleccionado de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, nitratos inorgánicos, sales de amonio y sales de
 potasio y
 (C) eventualmente agua,

- 45 para la aplicación sobre plantas o tierra o sustrato de crecimiento.

- El compuesto (A) puede encontrarse como ácido libre o preferentemente en forma parcial o completamente neutralizada, o sea como sal. Como contraiones se tienen en cuenta por ejemplo cationes inorgánicos, por ejemplo
 50 de amonio, alcalinos o alcalinotérreos, preferentemente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , o cationes orgánicos, preferentemente amonio sustituido con uno o varios restos orgánicos, en particular trietanolamonio, N,N-dietanolamonio, N-monoalquil(C_1 - C_4)-dietanolamonio, por ejemplo N-metil-dietanolamonio o N-n-butildietanolamonio, y N,N-di-alquil(C_1 - C_4)-etanolamonio. Se prefieren iones de metal alcalino, de manera especialmente preferente Na^+ y K^+ .

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (A) de derivados de aminocarboxilatos (A), por ejemplo de sus ésteres metílicos o etílicos.

El compuesto (A) se selecciona de diacetato de metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus derivados y preferentemente sus sales, en particular sus sales de sodio y de potasio. Se prefieren muy especialmente diacetato de metilglicina así como la sal de trisodio de MGDA.

- 5 En una forma de realización de la presente invención se usan aquellas formulaciones que contienen al menos un aminocarboxilato (A), seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino, y además al menos un poliaminocarboxilato (A).

10 Por poliaminocarboxilatos (A) se entiende en el contexto de la presente invención aquellos compuestos orgánicos que presentan al menos dos grupos amino terciarios, que presentan independientemente entre sí en cada caso uno o dos grupos $\text{CH}_2\text{-COOH}$, que puede o pueden estar neutralizados parcial o completamente (tal como se ha mencionado anteriormente).

En otra forma de realización de la presente invención se seleccionan los poliaminocarboxilatos (A) de aquellos compuestos orgánicos que presentan al menos dos grupos amino secundarios, que presentan en cada caso un grupo $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$, que pueden estar neutralizados parcial o completamente (tal como se ha mencionado anteriormente).

- 15 Los poliaminocarboxilatos (A) preferentes se seleccionan de ácido 1,2-diaminoetanotetraacético (EDTA), disuccinato de etilendiamina (EDDS), pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), diamintriacetato de hidroxietileno (HEDTA), y sus respectivas sales, en particular sales de metal alcalino, prefiriéndose muy especialmente las sales de sodio y las sales de potasio así como sales mixtas de sodio y potasio.

- 20 El compuesto inorgánico (B) se selecciona de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, nitratos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio, pudiéndose encontrar el compuesto inorgánico (B) en una o varias de las categorías mencionadas anteriormente.

Ejemplos de nitratos inorgánicos son nitrato de sodio, nitrato de amonio y nitrato de potasio, siendo nitrato de potasio un ejemplo de un compuesto inorgánico (B) que se encuentra tanto en el término de sales de potasio como también nitratos inorgánicos.

- 25 Las sales de potasio y sales de amonio pueden tener contraiones inorgánicos u orgánicos, prefiriéndose contraiones inorgánicos.

Ejemplos de sales de potasio que pueden seleccionarse como compuesto inorgánico (B) son cloruro de potasio, sulfato de potasio, nitrato de potasio, citrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, metafosfato de potasio, ortofosfato de potasio y sales de potasio de MGDA o GLDA, siendo nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, metafosfato de potasio, ortofosfato de potasio y sales de potasio de MGDA o GLDA ejemplos de compuestos que se encuentran en varios términos en el contexto de la presente invención.

Ejemplos de sales de amonio son sulfato de amonio, nitrato de amonio, citrato de amonio, cloruro de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, metafosfato de amonio, ortofosfato de amonio y sales de amonio de MGDA o de GLDA, siendo nitrato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, metafosfato de amonio, ortofosfato de amonio y sales de amonio de MGDA y de GLDA ejemplos de compuestos que se encuentran en varios términos en el contexto de la presente invención.

Ejemplos de fosfatos inorgánicos son sales inorgánicas y orgánicas del ácido metafosfórico, del ácido ortofosfórico, del ácido difosfórico o ácidos polifosfóricos superiores incluyendo el ácido trifosfórico. El término "sales del ácido ortofosfórico" incluye conjuntamente los correspondientes mono- y dihidrogenofosfatos.

Ejemplos de fosfatos inorgánicos son además minerales naturales que contienen fosfato, los denominados fosfatos naturales o fosfatos brutos, por ejemplo apatitas tal como hidroxilapatita.

45 En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto inorgánico (B) de dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, sulfato de amonio, superfosfato y sales alcalinas y alcalinotérricas de tripolifosfato así como minerales que contienen fosfato naturales.

50 Los fosfatos naturales contienen por regla general ciertas proporciones de impurezas. Como impurezas se consideran a este respecto compuestos de aquellos elementos que no están contenidos en la fórmula general, entre los que se subsume habitualmente el respectivo fosfato natural. Así se atribuye hidroxilapatita por regla general a la fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Además pueden estar contenidas por ejemplo proporciones de MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_2 (o silicato) o Cl^- .

Los fosfatos naturales se disuelven mal en agua por regla general. Si se desea usar éstos de acuerdo con la invención, por ejemplo en la formulación de acuerdo con la invención, entonces se prefiere usar éstos en forma

triturada, por ejemplo con un diámetro de partículas promedio en el intervalo de 0,5 μm a 500 μm , preferentemente de 2 μm a 100 μm . La trituración puede realizarse por ejemplo mediante molienda.

De acuerdo con la invención se usan formulaciones que pueden contener agua (C). Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener agua (C). El agua puede estar contenida por ejemplo en proporciones del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a toda la formulación de acuerdo con la invención o usada de acuerdo con la invención. En otra forma de realización, la formulación de acuerdo con la invención o la formulación usada de acuerdo con la invención contiene más del 10 % al 95 % en peso de agua. En otra forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención o la formulación usada de acuerdo con la invención contiene agua (C) en el intervalo del 95,01 % al 99,9 % en peso.

- 10 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden encontrarse como polvo, como polvo húmedo, como suspensión, como suspensión de polvo o como disolución.

Para usar formulaciones de acuerdo con la invención pueden aplicarse éstas sobre plantas o sobre la tierra o sustrato de crecimiento, por ejemplo como fertilizante. Para ello puede aplicarse la formulación de acuerdo con la invención manual o mecánicamente sobre suelo o sustrato de crecimiento no cubierto o cubierto, o puede aplicarse la formulación de acuerdo con la invención manual o mecánicamente sobre plantas.

- 15

Por sustrato de crecimiento se entiende en el contexto de la presente invención sustrato que contienen tierra y tierras industriales que se usan por ejemplo en hidrocultivos o invernaderos.

Las plantas adecuadas son por ejemplo verduras, cereales, árboles, tubérculos, arbustos, matas y flores. Se prefieren especialmente colza, trigo, mijo, centeno, cebada, aguacate, cítricos, mango, café, cultivos de árboles frondosos, uva y otras plantas de bayas, judías, en particular soja, además maíz, tomates, pepónides, en particular calabacín y pepino, calabazas, además fruta de hueso, lechuga, patatas, remolacha forrajera, remolacha azucarera, pimienta, caña de azúcar, lúpulo, tabaco, piña, palmas, en particular palmas de coco, además árboles de caucho y árboles de paracaúcho (*Hevea brasiliensis*), y plantas ornamentales, en particular rosas, dalias, hortensias, tulipanes, narcisos, narcisos amarillos, claveles y crisantemos.

- 20

Para la aplicación puede esparcirse la formulación de acuerdo con la invención por ejemplo por avión o vehículo sobre una superficie que va a tratarse o puede esparcirse ésta con ayuda de una instalación de riego. Los tipos de aplicación son pulverización y dosificación en la raíz, de manera líquida o sólida.

- 25

En una forma de realización de la presente invención se usa al menos una formulación que contiene al menos un catión, seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en forma quelada. A este respecto se quela el respectivo catión preferentemente por el compuesto (A).

- 30

En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene un catión quelado o cationes quelados, seleccionados de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en el intervalo de en total el 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto(s) (A).

- 35 En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención puede contener otros oligoelementos, por ejemplo boro (como borato) o molibdeno.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención puede contener en el intervalo de en total del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto(s) (A), otros oligoelementos, por ejemplo boro (como borato) o molibdeno en el intervalo de en total del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto(s) (A).

- 40

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un compuesto orgánico (D) seleccionado de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino. Las sales de metal alcalino preferentes de ácido cítrico son citrato de tripotasio ("citrato de potasio") y la sal de trisodio del ácido cítrico ("citrato de sodio").

- 45

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un principio activo (E) seleccionado de fungicidas, herbicidas e insecticidas.

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un aditivo (F) seleccionado de agentes humectantes, desespumantes, tensioactivos y agentes de esparcimiento. Los aditivos (F) especialmente adecuados son tensioactivos inorgánicos, por ejemplo alquil($\text{C}_8\text{-C}_{20}$)-sulfatos, alquil($\text{C}_8\text{-C}_{20}$)-sulfonatos y alquil($\text{C}_8\text{-C}_{20}$)-étersulfatos con una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula. A este respecto es posible, por ejemplo, que el mismo tensioactivo actúe como agente humectante y desespumante o como agente humectante y desespumante.

- 50

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos otro compuesto inorgánico, por ejemplo hidróxido de sodio o un sulfato inorgánico.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fertilización de plantas, caracterizado porque al menos una formulación que contiene

- 5 (A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto inorgánico (B), seleccionado de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, nitratos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio y
(C) eventualmente agua, se aplica mecánica o manualmente sobre la tierra y/o plantas.

- 10 En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene al menos un aminocarboxilato (A) y al menos un poliaminocarboxilato (A).

Los aminocarboxilatos (A), poliaminocarboxilatos (A) y compuestos (B) se han descrito anteriormente.

- 15 En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto inorgánico (B) de dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, sulfato de amonio, superfosfato y sales alcalinas y alcalinotérricas de tripolifosfato así como minerales que contienen fosfato naturales.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene:

- 20 aminocarboxilato (A) en total en el intervalo del 1 % al 90 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino, y eventualmente poliaminocarboxilato (A), pudiendo ser cero el contenido en poliaminocarboxilato (A), y compuesto inorgánico (B) en total en el intervalo del 10 % al 99 % en peso, preferentemente del 50 % al 90 % en peso.

- 25 A este respecto, las indicaciones en % en peso se refieren respectivamente al contenido en sólidos de la formulación usada de acuerdo con la invención.

La formulación usada de acuerdo con la invención contiene además agua (C).

En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene al menos un catión, seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en forma quelada. A este respecto está quelado el respectivo catión preferentemente por el compuesto (A).

- 30 En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene un catión quelado o cationes quelados, seleccionados de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en el intervalo de en total del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto(s) (A).

- 35 En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene catión (cationes) en total en el intervalo del 0,01 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 1 % en peso, seleccionado(s) de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en forma quelada, siendo la indicación en % en peso con respecto a la cantidad total de compuesto inorgánico (B).

En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención puede contener otros oligoelementos, por ejemplo boro (como borato) o molibdeno.

- 40 En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención puede contener en el intervalo de en total del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto(s) (A), otros oligoelementos, por ejemplo boro (como borato) o molibdeno en el intervalo de en total del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuesto(s) (A).

- 45 En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene al menos otra sustancia seleccionada de

- (D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
(E) principios activos seleccionados de herbicidas, fungicidas e insecticidas,
(F) aditivos, seleccionados de agentes humectantes, desespumantes, tensioactivos y agentes de esparcimiento.

- 50 Los compuestos orgánicos (D), principios activos (E) y aditivos (F) se han descrito anteriormente.

- En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención contiene compuesto(s) orgánico(s) (D) en total en el intervalo del cero al 15 % en peso, preferentemente del 1 % al 10 % en peso, principio(s) activo(s) (E) en total en el intervalo del cero al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2,5 % en peso, aditivo o aditivos (F) en total en el intervalo del cero al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso.
- A este respecto, las indicaciones en % en peso se refieren respectivamente al contenido en sólidos de la formulación usada de acuerdo con la invención.
- En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 5 a 9, preferentemente de 6 a 8.
- En una forma de realización de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención puede contener al menos otro compuesto inorgánico, por ejemplo hidróxido de sodio o un sulfato inorgánico.
- El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente muy adecuado para mejorar de manera eficaz la entrada de minerales por plantas, sin que lleguen al agua subterránea grandes cantidades de sales indeseadas o conduzcan a la eutrofización de aguas interiores.
- En formas de realización, en las que la formulación usada de acuerdo con la invención contiene un catión quelado o cationes quelados, seleccionados de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , puede usarse la formulación usada de acuerdo con la invención además como fertilizante de oligonutrientes (en inglés *micronutrient*).
- A continuación se describe un procedimiento para la preparación de formulaciones usadas de acuerdo con la invención, denominado en el contexto de la presente invención también procedimiento de preparación.
- En una forma de realización del procedimiento de preparación se procede de modo que se mezclan
- (A) uno o varios aminocarboxilatos (A), seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
- (B) al menos un compuesto inorgánico, seleccionado de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio,
- entre sí en presencia de agua (C) y se separa eventualmente el agua (C) completa o parcialmente.
- En una forma de realización se disuelve al menos un compuesto (A) y al menos un compuesto inorgánico (B) en agua (C), por ejemplo en un 10 % en volumen hasta 10 veces (con respecto al volumen), con respecto a la suma del compuesto (A) y el compuesto inorgánico (B). Después puede separarse el agua (C) completa o parcialmente.
- En otra forma de realización se suspende al menos un compuesto inorgánico (B) en una disolución de al menos un compuesto (A) en agua (C), por ejemplo en un 10 % en volumen hasta 10 veces (con respecto al volumen), con respecto a la suma del compuesto (A) y el compuesto inorgánico (B). Después puede separarse el agua (C) completa o parcialmente. Esta forma de realización se prefiere cuando se trata en caso del compuesto inorgánico (B) de un fosfato natural.
- En otra forma de realización se muele al menos un compuesto inorgánico (B) en una disolución de al menos un compuesto (A) en agua (C), por ejemplo en un 10 % en volumen hasta 10 veces (con respecto al volumen), con respecto a la suma del compuesto (A) y el compuesto inorgánico (B). Después puede separarse el agua (C) completa o parcialmente. Esta forma de realización se prefiere cuando en caso del compuesto inorgánico (B) de un fosfato natural.
- En otra forma de realización se procede de modo que se prepara en presencia de agua (C) y
- (A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
- (B) al menos un compuesto inorgánico, preferentemente al menos dos compuestos inorgánicos, respectivamente seleccionados de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio,
- y eventualmente se separa el agua (C) completa o parcialmente.
- Así es posible, por ejemplo, seleccionar como compuestos inorgánicos (B) hidróxido de potasio y ácido fosfórico y debido a ello preparar *in situ* fosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio y/o hidrogenofosfato de dipotasio.
- En otra variante se usa hidróxido de potasio como compuesto inorgánico (B) y se mezcla en presencia de agua (C) con aminocarboxilato(s) (A) o poliaminocarboxilato(s) como ácido(s) libre(s) y se preparan de esta manera sales de potasio de aminocarboxilato(s) (A) o poliaminocarboxilato(s).

- En una forma de realización, en particular cuando se quieren preparar formulaciones que deben usarse para la fertilización con oligonutrientes, se añade adicionalmente aún al menos un compuesto que presenta al menos un catión, seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . Los compuestos adecuados son por ejemplo sulfatos, nitratos, fosfatos, haluros, en particular cloruros, y de manera especialmente preferente nitratos y sulfatos. Los compuestos adecuados pueden contener agua de hidratación o pueden estar libres de agua. En una variante se usan compuestos de complejos, por ejemplo acuocomplejos o aminocomplejos de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . En una variante se usan varios compuestos que presentan respectivamente al menos un catión seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} .
- En una forma de realización pueden añadirse otros compuestos, por ejemplo ácido bórico, borato de sodio, óxido de molibdeno, molibdato de amonio, heteropolíácidos del molibdeno o sus sales, por ejemplo ácido molibdatofosfórico o la sal de sodio o de amonio del ácido molibdatofosfórico.
- En una variante se añade al menos un compuesto inorgánico (B) que esté impurificado en trazas con al menos un compuesto que presenta al menos un catión seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} .
- Eventualmente puede mezclarse respectivamente antes o tras la separación del agua (C) adicionalmente con al menos otra sustancia seleccionada de
- (D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
 - (E) principios activos seleccionados de herbicidas, fungicidas e insecticidas y
 - (F) aditivos seleccionados de agentes humectantes, desespumantes, tensioactivos y agentes de esparcimiento.
- En otra forma de realización puede mezclarse adicionalmente con al menos otra sustancia seleccionada de
- (D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
 - (E) principios activos seleccionados de herbicidas, fungicidas e insecticidas y
 - (F) aditivos seleccionados de agentes humectantes, desespumantes, tensioactivos y agentes de esparcimiento,
- sin separar el agua (C).
- En una forma de realización del procedimiento de preparación se procede de modo que se separe agua (C), completa o parcialmente, mediante evaporación, separación por destilación, liofilización, en particular mediante secado por pulverización o granulación por pulverización.
- La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.
- Todas las indicaciones de % son % en peso, si no se indica lo contrario de manera expresa.
- I. Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación:
- I.1 Preparación de formulación F.1
- Se disolvieron 300 g de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.1) en 600 g de agua. Con ácido sulfúrico semiconcentrado se ajustó un valor de pH 7 y se diluyó con agua hasta obtener 1000 g de masa total. Se obtuvo la formulación F.1 como disolución estable, que contenía de acuerdo con la proporción de K_2O del 12,5 % un fertilizante de la clasificación 0-0-12,5.
- I.2 Preparación de formulación F.2
- Se disolvieron 260 g de sal de trisodio de diacetato de metilglicina (A.2) en 600 g de agua. Con ácido sulfúrico semiconcentrado se ajustó un valor de pH 7 y se diluyó con agua hasta obtener 1000 g de masa total. Se obtuvo la formulación F.2 como disolución estable.
- I.3 Preparación de formulación de acuerdo con la invención EF.3
- Se disolvieron 240 g de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.1) y 150 g de ortofosfato de diamonio (B.2) en 560 g de agua. Con 60 g de ácido fosfórico (B.3) se ajustó un valor de pH 7,5. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención EF.3 como disolución estable, que contenía un fertilizante de la clasificación 2,7-10,7-8,1.
- I.4 Preparación de formulación de acuerdo con la invención EF.4
- Se suspendieron 250 g de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.1) con 250 g de fosfato bruto marroquí 0-30-0 (tamaño de grano 20-100 μm) (B.4) en 300 g de agua y se agitaron durante seis horas a 80 °C. A continuación se añadieron 60 g de ácido fosfórico concentrado (B.3) y se agitó la suspensión a 40 °C durante un espacio de tiempo de 5 minutos. Después se diluyó con agua hasta obtener una masa total de 1000 g. La formulación tenía un valor de pH de 7,5.
- Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención EF.4 como suspensión de la clasificación 0-11-10,8.

El fosfato bruto marroquí usado tenía la siguiente composición, determinada mediante análisis elemental:

P ₂ O ₅	30 %
CaO	del 48,0 % al 49,5 %
MgO	del 0,3 % al 0,4 %
Al ₂ O ₃	del 0,3 % al 0,5 %
Fe ₂ O ₃	del 1,9 % al 2,2 %
K ₂ O	del 0,04-0,06 %
SiO ₂	del 5,0 % al 6,5 %
F	del 3,0 % al 3,1 %
Na ₂ O	del 0,4 % al 0,6 %
CaCO ₃	del 10,2 % al 11,8 % (CO ₂ del 4,5 % al 5,2 %)
SO ₄ ²⁻	del 1,5 % al 2,0 %, determinado como SO ₃
H ₂ O	4 % máx.
Cl	del 0,05 % al 0,09 %

I.5 Preparación de formulación comparativa V-F.5

- 5 Se disolvieron 300 g de monohidrogenofosfato de diamonio (B.2) y 90 g de hidróxido de potasio en 510 ml de agua y se mezclaron con enfriamiento con 100 g de ácido fosfórico concentrado (B.3). Se obtuvo una formulación de fertilizante (valor de pH 7-8) de la composición 5,4-20,1-6,3

Como formulación de comparación V-F.6 se usó agua pura.

II. Aplicaciones de acuerdo con la invención y aplicaciones comparativas de formulaciones

- 10 Para la realización del ensayo se diluyeron las formulaciones de acuerdo con la invención y las formulaciones no de acuerdo con la invención respectivamente en la proporción 1/200 con agua, se obtuvieron disoluciones de fertilizantes de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención.

II.1 Tratamiento de tomates

- 15 La fertilización primaria de la tierra se realizó con respectivamente 10 ml de disolución de fertilizante por recipiente. Para la fertilización de las plantas de tomates tras 35 días (véase abajo) se pulverizaron respectivamente 5 ml de la misma disolución de fertilizante sobre la planta de tomates.

Los recipientes de plástico, de 12,7 cm de diámetro, se rellenaron con tierra parda de sedimento suelto de peso medio de la región subalpina bávara. La tierra parda de sedimento suelto usada presentaba un contenido en fosfato (determinado como P₂O₅) de 22 mg de P₂O₅/100 g de tierra.

- 20 Para la prueba de una disolución de fertilizante se plantaron respectivamente 10 recipientes, siendo los valores expuestos en las tablas 1 y 2 respectivamente valores promedio de respectivamente 5 recipientes/disolución de fertilizante.

Se plantaron semillas de tomates "rosa de Berna" (*Solanum lycopersicum*), 3 semillas por recipiente, en una profundidad de 2,5 cm. La fertilización primaria con respectivamente 10 ml de disolución de fertilizante (véase anteriormente) se realizó en una profundidad de 2 cm inmediatamente tras la plantación. Las plantas de tomates se cultivaron en un invernadero en condiciones normales en primer lugar durante 35 días hasta la primera floración.

25 Análisis tras 35 días:

Las plantas de tomates de respectivamente 5 de los 10 recipientes en cuestión se cortaron por encima de la raíz, se lavaron con agua y se secaron a 75 °C durante un espacio de tiempo de 24 horas. A continuación se analizó para determinar potasio y fosfato. El resultado está resumido en la tabla 1.

- 30 Tabla 1: análisis de las plantas de tomates tras 35 días

	K ₂ O [% en peso]	P ₂ O ₅ [% en peso]
F.1	1,73	0,53
F.2	1,26	0,50
EF.3	1,56	0,71
EF.4	1,64	0,61
V-F.5	1,53	0,55
V-F.6	1,30	0,34

Las plantas de tomates en los respectivamente 5 recipientes restantes de los respectivamente 10 recipientes se rociaron en cada caso con 5 ml de las formulaciones de fertilizantes diluidas y se cultivaron durante otros 45 días en un invernadero en condiciones normales. Tras 70 días se cortan las plantas, se separan los frutos aún no maduros y se analizan las plantas tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados están agrupados de manera correspondiente en la tabla 2.

Tabla 2: análisis de las plantas de tomates tras 70 días

	K ₂ O [%]	P ₂ O ₅ [%]
F.1	1,69	0,48
F.2	1,26	0,51
EF.3	1,56	0,66
EF.4	1,64	0,61
V-F.5	1,53	0,51
V-F.6	1,21	0,29

II.2 Tratamiento de patatas

Se plantó una patata para cocer de la variedad Annabelle en 1,5 hectáreas. El cultivo se realizó de acuerdo con las recomendaciones del Ministerio de Agricultura y Silvicultura de Augsburgo, ALF A - 2.1 P-Stadtbergen, el 18.02.2009 (indicaciones con respecto al cultivo de patatas 2009). La distancia entre plantas ascendía a respectivamente 33 cm con una anchura de fila de 75 cm, que corresponde a un número de plantas de 41.000 plantas por ha. La tierra de cultivo presentaba un contenido en fosfato (determinado como P₂O₅) de 21 mg/100 g de tierra.

En la parcela de cultivo 1 se cultivó de manera convencional usando la formulación comparativa V-F.5. La parcela de cultivo 2 se trató con la formulación de acuerdo con la invención EF.3. La parcela de cultivo 3 se trató con la formulación de acuerdo con la invención EF.1, o sea sin la adición de fosfato. En la parcela de cultivo 4 se usó V-F.6. La fertilización se realizó en forma de una fertilización básica de dos etapas, aplicándose respectivamente de acuerdo con la invención o de manera comparativa 250 kg/ha en primavera y otros 200 kg/ha en el momento de la aparición de tubérculos (estructura de andanada). 60 días tras la plantación se fertilizaron posteriormente en cada caso con 250 kg/ha por fertilización de hoja. Una fertilización con magnesio en forma de kieserita (27 % de MgO) se realizó de manera continua con 45 kg de MgO/ha (fertilización básica). Mediante complementación de sal de potasio se aplicó en total una cantidad total calculada de K₂O de 140 kg de K₂O/ha calculados. La fertilización con nitrógeno se realiza con una proporción (sumada) de 160 kg/ha.

Además se realizó el cultivo de las parcelas de manera idéntica (densidad de plantación, inducción de la floración, lucha contra plagas, prevención de enfermedades etc. véase ALF A - 2.1 P-).

Tras 160 días se realizó la cosecha. En la tabla 3 están resumidos los resultados.

La determinación de fósforo se realizó por medio de patatas secadas, pulverizadas, calculándose de nuevo el contenido en P con respecto al peso de las patatas recién cosechadas. Para ello se cortan en primer lugar 25 kg de patatas (elegidas al azar), se secan y a continuación se pulverizan. El contenido en P se determinó mediante análisis elemental.

Tabla 3: resultados del contenido en P de patatas así como del rendimiento de la cosecha

	Formulación	Rendimiento en t/ha	Contenido en P de patata [mg/kg]
Parcela de cultivo 1	V-F.5	41	500
parcela de cultivo 2	EF.3	45	512
parcela de cultivo 3	F.1	39	494
parcela de cultivo 4	V-F.6	32	461

A pesar de la falta de fertilización con P separada se obtuvo por tanto en la parcela de cultivo 3 buenos resultados.

III. Uso como fertilizante de oligonutrientes

Para el uso como fertilizante de oligonutrientes se preparan las siguientes formulaciones:

III.1 Preparación de una formulación de acuerdo con la invención EF.7

Se disuelven 300 g de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.1) en 600 g de agua. Además se añaden:

- 5 171 mg de ácido bórico (corresponde a un 0,01 % en peso de boro),
- 47 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,004 % en peso de cobre),
- 111 mg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,012 % en peso de manganeso)
- 55 mg de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,004 % en peso de zinc),
- 10 73 mg de ácido molibdatofosfórico ($12 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, contenido en agua del 22 % en peso, corresponde a un 0,001 % en peso de molibdeno)

Con ácido sulfúrico semiconcentrado se ajusta un valor de pH de 7 y se diluye con agua hasta obtener 1000 g de masa total.

Se obtiene la formulación de acuerdo con la invención EF.7. Ésta puede usarse bien, por ejemplo, como fertilizante para hortensias.

15 III.2 Preparación de una formulación de acuerdo con la invención EF.8

Se disuelven 240 g de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.1) y 150 g de ortofosfato de diamonio (B.2) en 560 g de agua.

- 265 mg de ácido bórico (corresponde a un 0,01 % en peso de boro),
- 122 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,007 % en peso de cobre),
- 20 142 mg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,013 % en peso de manganeso),
- 119 mg de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,006 % en peso de zinc),
- 3,0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,2 % en peso de hierro)
- 109 mg de ácido molibdatofosfórico ($12 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, contenido en agua del 22 % en peso, corresponde a un 0,001 % en peso de molibdeno)

- 25 Se añaden 60 g de ácido fosfórico (B.3). Se obtiene la formulación de acuerdo con la invención EF.8. Ésta puede usarse bien, por ejemplo, como fertilizante para rosas.

III.3 Preparación de una formulación de acuerdo con la invención EF.9

Se disuelven 240 g de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.1), 75 g de sulfato de amonio y 75 g de nitrato de potasio (B.2) en 560 g de agua.

- 30 265 mg de ácido bórico (corresponde a un 0,01 % en peso de boro),
- 70 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,007 % en peso de cobre),
- 131 mg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,013 % en peso de manganeso),
- 4,0 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,2 % en peso de zinc),
- 3,0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (corresponde a un 0,2 % en peso de hierro)
- 35 109 mg de ácido molibdatofosfórico ($12 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, contenido en agua del 22 % en peso, corresponde a un 0,001 % en peso de molibdeno)

Se añaden 60 g de ácido fosfórico (B.3). Se obtiene la formulación de acuerdo con la invención EF.9. Ésta puede usarse bien, por ejemplo, como fertilizante para cítricos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de formulaciones que contienen

- 5 (A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto inorgánico, seleccionado de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, nitratos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio y
(C) dado el caso agua,

para su aplicación sobre plantas, tierra o sustratos de crecimiento.

- 10 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se selecciona el compuesto inorgánico (B) de dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, sulfato de amonio, superfosfato y sales alcalinas y alcalinotérreas de tripolifosfato así como minerales naturales que contienen fosfato.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se trata del uso como fertilizante.

- 15 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la formulación contiene al menos un compuesto orgánico (D), seleccionado de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino.

5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se selecciona el compuesto inorgánico (B) de minerales naturales que contienen fosfato.

- 20 6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la formulación contiene al menos un catión, seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en forma quelada.

7. Procedimiento para la fertilización de plantas, **caracterizado porque** al menos una formulación que contiene

- 25 (A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto inorgánico, seleccionado de fosfatos inorgánicos, fosfitos inorgánicos, nitratos inorgánicos, sales de amonio y sales de potasio, y
(C) dado el caso agua

se aplica mecánica o manualmente sobre tierra y/o plantas.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la formulación contiene adicionalmente al menos un poliaminocarboxilato (A).

- 30 9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** se selecciona el compuesto inorgánico (B) de dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, sulfato de amonio, superfosfato y sales alcalinas y alcalinotérreas de tripolifosfato así como minerales naturales que contienen fosfato.

- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** la formulación contiene al menos un catión, seleccionado de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , en forma quelada.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** la formulación contiene al menos otra sustancia seleccionada de

- 40 (D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
(E) principios activos, seleccionados de herbicidas, fungicidas e insecticidas.