

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 827**

51 Int. Cl.:

**C05G 3/08** (2006.01)

**A01N 43/653** (2006.01)

**A01N 43/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2011 E 11723005 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2580174**

54 Título: **Mezcla para el tratamiento de fertilizantes**

30 Prioridad:

**08.06.2010 DE 102010022943**

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

**26.04.2016**

73 Titular/es:

**SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH  
(100.0%)  
Möllensdorfer Straße 13  
06886 Lutherstadt Wittenberg, DE**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, PETRA;  
RADICS, UTE y  
NICLAS, HANS-JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**TOLEDO ALARCÓN, Eva**

**ES 2 567 827 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

5 A nivel mundial, el abonado con nitrógeno tiene lugar predominantemente con ayuda de urea o también mezclas de urea con otros componentes de abono, tales como por ejemplo sulfato de amonio.

10 El efecto de abonado de la urea en el suelo del campo se basa en la conversión hidrolítica de la urea, mediante la enzima ureasa presente de manera ubicua en el suelo, en iones amonio e hidrogenocarbonato. En el suelo biológicamente activo, el ión amonio, bajo la acción de bacterias *Nitrosomas* y *Nitrobacter*, pueden oxidarse muy rápidamente a través de nitrito para dar nitrato.

15 Mediante inhibidores de la nitrificación se inhibe la conversión microbiana del nitrógeno de amonio en nitrógeno de nitrato en el suelo a lo largo de un determinado periodo de tiempo y de ese modo se provoca un aprovechamiento mejorado del nitrógeno por parte de la planta, dado que se reduce claramente el riesgo del desplazamiento de nitrato. Al mismo tiempo pueden reducirse las emisiones de óxido nitroso en más del 50%.

20 El uso de abonos de nitrógeno combinados con inhibidores de la nitrificación posibilita, debido a su modo de acción, efectos ventajosos tanto económicos como ecológicos. Como consecuencia de la inhibición persistente a lo largo de un periodo de tiempo de desde 4 hasta 12 semanas de la oxidación microbiana del nitrógeno de amonio utilizado como abono para dar nitrato, el nitrógeno está presente principalmente en forma de amonio (disponible para las plantas) y se reducen las pérdidas de N debidas a lavado de nitrato y emisiones de óxido nitroso. La reducción del potencial de pérdida permite, junto con determinadas ventajas de una nutrición vegetal en la que destaca el amonio, una reducción del gasto de N con un nivel de rendimiento que se mantiene a la misma altura así como un agrupamiento de fases de trabajo, lo que conduce a ventajas desde el punto de vista de la economía laboral.

25 Con la utilización de abonos estabilizados con N puede contribuirse a la reducción de los excesos de nitrógeno en la agricultura. Este es un requisito de política medioambiental, que debe cumplir cada vez más la producción agrícola.

30 Como puede comprobarse, la utilización de fertilizantes dotados de inhibidores de la nitrificación tiene un efecto especialmente ventajoso en zonas de protección de aguas, dado que mediante la formación de nitrato retardada puede reducirse considerablemente el aporte de esta forma de N a las aguas.

35 Como inhibidores de la nitrificación eficaces se han propuesto un gran número de diferentes sustancias y mezclas de sustancias (véase, entre otros, M.E. TRENKEL, Improving Fertilizer Use Efficiency - Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture; International Fertilizer Industry Association (ifa), París, dic. 1997).

40 Sin embargo, para la utilización práctica como inhibidores de la nitrificación sólo algunas de las sustancias propuestas son adecuadas, debido a sus propiedades químicas y físicas.

45 Así, la dicianodiamida (DCD) es una de las escasas sustancias activas, pueden incorporarse sin descomponerse en una masa fundida de urea (véase, por ejemplo, el documento EP 0 908 430 B1). Sin embargo, para garantizar una acción de inhibición de la nitrificación segura deben incorporarse del 3 al 10% en peso de dicianodiamida en urea, lo que significa un porcentaje de sustancia activa comparativamente alto.

50 En el documento DE 44 05 392 C1 se describen combinaciones de sustancias activas para la inhibición o regulación de la nitrificación, con las que se consigue reducir el contenido en sustancia activa necesario con dicianodiamida como sustancia individual en hasta el 80%. Un ejemplo aplicado satisfactoriamente en la industria es la combinación de acción sinérgica de dicianodiamida con 1H-1,2,4-triazol.

55 La producción dada a conocer en el documento DE 103 42 551 de un abono sólido a partir de urea o urea/sulfato de amonio con una mezcla de inhibidores de la nitrificación de dicianodiamida y 1,2,4-triazol en una razón en peso de 10:1 es un proceso exigente desde el punto de vista tecnológico y presupone tanto la existencia de instalaciones requeridas como el conocimiento correspondiente. A este respecto, la dicianodiamida se granula en la masa fundida con la urea y el 1,2,4-triazol se aplica finalmente como disolución acuosa concentrada sobre la superficie de gránulos.

60 Los denominados "abonos sólidos estabilizados" producidos de manera correspondiente tienen una gran aceptación en la práctica agrícola, de modo que existe demanda a nivel mundial.

Esta no puede cubrirse actualmente, porque por un lado el transporte de estos fertilizantes no es razonable desde el punto de vista económico a través de una gran distancia y por otro lado para una producción *in situ*, debido a las premisas mencionadas anteriormente, se requieren instalaciones especiales.

65 Por este motivo, existía el objetivo de desarrollar una mezcla que inhibiese la nitrificación, que pudiese utilizarse para un tratamiento sencillo de fertilizantes que contiene amonio que pueden obtenerse regionalmente *in situ* y

permitiese la producción de un abono estabilizado con respecto al nitrógeno sin requisitos técnicos especiales. A este respecto, deberían utilizarse inhibidores de la nitrificación con la mayor eficacia posible con una buena compatibilidad con el medio ambiente.

5 La aplicación de la mezcla de inhibidores de la nitrificación dicianodiamida y 1,2,4-triazol 10:1 como polvo fino sobre la superficie de gránulos de urea presenta las carencias ya conocidas por el uso individual de DCD. Así, los sólidos no se adhieren firmemente sobre la superficie, lo que en el caso de la manipulación del fertilizante conduce a una abrasión y un desprendimiento de polvo molestos. Los procedimientos descritos en el documento DE-OS 36 01 805 y el documento DE-OS 25 31 962 para DCD utilizando agentes adherentes adicionales complicarían y encarecerían el uso de la mezcla de sustancias activas. Para la aplicación como formulación acuosa, la solubilidad de la dicianodiamida con 32 g/l es demasiado reducida.

15 La combinación de inhibidores de 1,2,4-triazol (TZ) y 3-metilpirazol (3-MP) se caracteriza por propiedades fisicoquímicas más favorables y por una eficacia potenciada, de modo que sería ventajoso utilizar 3-metilpirazol en lugar de dicianodiamida. Sin embargo, el 3-metilpirazol líquido presenta una volatilidad tan alta, que durante la aplicación incluso a una temperatura baja y también durante el almacenamiento del fertilizante recubierto con el mismo se volatilizan porcentajes notables del 3-metilpirazol, lo que conduce a pérdidas de sustancia activa, pero también a perjuicios para el medio ambiente. Por este motivo, esta combinación sólo se usa a nivel industrial hasta la fecha en sistemas de abonos líquidos.

20 En el documento DE 41 28 828 se describe la aplicación de una sal de 3-metilpirazol y de un ácido para la producción de fertilizantes sólidos que contienen urea. Se pretende que la formación de sal fije la sustancia activa sobre la urea. Sin embargo, bajo la influencia de la humedad del aire, en particular en el caso de una combinación con urea, se libera de nuevo del pirazol de fácil volatilización, de modo que debe aplicarse además una capa de cera como protección adicional con la volatilización del inhibidor de la nitrificación. Los documentos EP 1 340 738 y EP 1 323 695 dan a conocer igualmente la producción de fertilizantes sólidos que contienen urea con inhibidores de la nitrificación mediante la aplicación de pirazoles como disoluciones de sal o suspensiones de sal. Para ello son necesarias o bien premisas técnicas especiales durante el mezclado (documento EP 1 340 738) o bien se requieren temperaturas de desde 70 hasta 130°C. Sin embargo, estas últimas deben descartarse para mezclas que contienen 3-metilpirazol debido a la volatilidad del 3-MP.

25 También presenta la misma carencia la solicitud de patente DE 10 2009 036229, en la que se da a conocer un agente antiaglomerante, que contiene un poli(alcohol vinílico), un tensioactivo y al menos un inhibidor de la nitrificación. También en este caso se calientan los gránulos de fertilizante tras el tratamiento con el agente antiaglomerante hasta 50°C, lo que tendría como consecuencia una elevada pérdida de 3-MP.

30 Dado que los métodos propuestos hasta la fecha para el uso de inhibidores de la nitrificación en fertilizantes sólidos para la utilización práctica de la mezcla de sustancias activas triazol(TZ)/3-MP no son útiles, existía el objetivo de desarrollar una mezcla que contuviese TZ/MP, que pudiese utilizarse para el tratamiento sencillo de fertilizantes a base de urea o que contienen amonio que puedan obtenerse regionalmente *in situ* y permitiese la producción de un abono estabilizado con respecto al nitrógeno sin requisitos técnicos especiales.

35 El objetivo se alcanza según la invención usando una disolución acuosa definida en la reivindicación 1, que contiene al menos un poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, 1,2,4-triazol, 3-metilpirazol (3-MP) así como un tensioactivo.

40 Concretamente se ha demostrado que la mezcla de inhibidores de la nitrificación altamente eficaz que contiene 1,2,4-triazol, 3-metilpirazol (3-MP) en una razón en peso de 2/1 preparada con poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona como concentrado acuoso puede aplicarse con medios sencillos sobre abonos sólidos a base de urea o que contienen amonio.

45 Sorprendentemente, el 3-metilpirazol que se sabe que es volátil se fija sobre los gránulos durante varias semanas, tal como se demuestra en los ensayos de almacenamiento correspondientes.

50 La combinación de poli(alcohol vinílico) (PVA) con el adyuvante de formulación polivinilpirrolidona (PVP) provoca la fijación del 3-metilpirazol volátil sobre el fertilizante.

55 La invención se refiere además al procedimiento definido en la reivindicación 9 para la producción de la mezcla según la invención y al procedimiento indicado en la reivindicación 11 para el tratamiento de fertilizantes a base de urea o que contienen amonio con la mezcla según la invención.

60 Formas de realización preferidas y/o ventajosas adicionales son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

65 Sin querer restringirse a la teoría, se supone que a través de la interacción de los grupos OH del poli(alcohol vinílico) se consigue la adhesión sobre los gránulos de fertilizante polares, mientras que la PVP, debido a la estructura muy polar de las unidades de pirrolidona, puede formar puentes de hidrógeno fuertes y de esta manera puede unirse a los azoles a través de su grupo NH.

La adición de una sustancia surfactante (tensioactiva) mejora el efecto antiaglomerante y además la distribución del líquido viscoso sobre el fertilizante.

5 La aplicación de la preparación de inhibidores de la nitrificación altamente concentrada tiene lugar mediante pulverización del fertilizante que rota en una mezcladora a temperatura ambiental. No son necesarios ni una precalentamiento de los gránulos ni un secado final.

10 El fertilizante dotado de inhibidor de la nitrificación puede esparcirse inmediatamente. Sin embargo, en caso necesario también puede almacenarse algunas semanas como material a granel suelto en una nave.

La mezcla para el tratamiento de fertilizantes, que contiene 1,2,4-triazol/3-metilpirazol, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y tensioactivo en agua, es estable a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. Esto se refiere también a temperaturas de hasta -15°C.

15 En la mezcla según la invención para el tratamiento de fertilizantes se utilizan preferiblemente poli(alcoholes vinílicos) con una viscosidad de la disolución acuosa al 4% de desde 2 hasta 5 mPas y un grado de hidrólisis de desde el 90 hasta el 100%. La fijación del 3-metilpirazol sobre el fertilizante mediante la combinación de poli(alcoholes vinílicos) con polivinilpirrolidona aumenta con un grado de hidrólisis creciente del poli(alcohol vinílico).  
20 Por tanto, se prefieren especialmente como poli(alcoholes vinílicos) usados según la invención aquellos con un grado de hidrólisis de más del 95% de manera especial preferiblemente.

La polivinilpirrolidona se añade según la invención en cantidades de desde el 0,1 hasta el 5%. A este respecto, puede usarse polivinilpirrolidona con las masas molares habituales en el mercado de 2.000 a 40.000 g/mol. La elección tiene lugar en función de las propiedades del poli(alcohol vinílico) utilizado, de tal manera que se ajusta una viscosidad de la mezcla según la invención de < 400 mPas (20°C).

30 Como tensioactivos pueden estar contenidos en la mezcla según la invención sustancias catiónicas, aniónicas o no iónicas o una mezcla de distintas sustancias surfactantes. Preferiblemente se usa un éster entre un ácido graso y polioxi-etileno-sorbitano, comprendiendo los ácidos grasos preferiblemente ácido láurico, palmítico, esteárico y oleico.

La mezcla según la invención para el tratamiento de fertilizantes tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

35 del 5 al 20% de poli(alcohol vinílico)

del 0,1 al 5% de polivinilpirrolidona

del 20 al 55% de 1,2,4-triazol/3-metilpirazol en una razón de 2:1

40 del 0,1 al 3% de tensioactivo

del 25 al 65% de agua.

45 La disolución acuosa de la mezcla según la invención para el tratamiento de fertilizantes que contienen amonio se aplica en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 0,9% con respecto al peso del fertilizante.

Como fertilizantes pueden utilizarse todos los abonos que contienen urea y amonio conocidos.

50 La presente invención se explicará ahora mediante los siguientes ejemplos sin limitación y por consiguiente únicamente de manera ilustrativa.

Ejemplo 1

Mezcla básica de laboratorio para la producción de un concentrado de inhibidor de la nitrificación

55 Se disponen previamente en un recipiente con agitación de doble capa de vidrio con agitador de aletas y enfriador a reflujo 112 g de agua (desmineralizada) y 2 g de un tensioactivo no iónico, preferiblemente polisorbato 80, a temperatura ambiente. En esta disolución se vierten con agitación 24 g de poli(alcohol vinílico) (PVA), por ejemplo 3-85. Se añaden después a la mezcla 2 g de polivinilpirrolidona (PVP 10, CAS 9003-39-8). Se pesan en esta mezcla  
60 40 g de 1,2,4-triazol. Se calienta la mezcla con agitación hasta aproximadamente 45°C y se mantiene 2 horas hasta que se disuelve completamente a 45°C. A continuación se enfría la disolución hasta de 25°C a 30°C. En esta disolución se disuelven 20 g de 3-metilpirazol con agitación.

65 Para el uso práctico se desean en general preparaciones con un porcentaje de sustancia activa lo más alto posible, para mantener el porcentaje de material de soporte sin efecto durante el envasado y transporte bajo. Así es posible, como muestran el ejemplo 2 al ejemplo 4, aumentar el contenido de 1,2,4-triazol y 3-metilpirazol en la preparación

hasta, por ejemplo, el 45%.

Ejemplo 2

5 Mezcla básica de laboratorio para la producción un concentrado de inhibidor de la nitrificación

Se pesan en un recipiente con agitación de doble capa de vidrio con agitador de aletas y enfriador a reflujo 84 g de agua (desmineralizada) y 2 g de un tensioactivo no iónico, preferiblemente polisorbato 80, a temperatura ambiente. En esta disolución se vierten con agitación 24 g de poli(alcohol vinílico) (PVA), por ejemplo 4-98. Se pesan en la  
10 mezcla 60 g de 1,2,4- triazol. A continuación se calienta hasta 80°C y se agita hasta que se disuelve completamente 2 h a 80°C. Se enfría la disolución hasta 25°C y al término se añaden 30 g de 3-metilpirazol.

Ejemplo 3

15 Producción de un concentrado para uso agrícola

Se disponen previamente en un recipiente con agitación calefactable a temperatura ambiente 81 kg de agua (condensado) y 1,4 kg de un tensioactivo no iónico, por ejemplo polisorbato 80. Se añaden con agitación 24 kg de poli(alcohol vinílico) 3-98 y 4 kg de polivinilpirrolidona. A continuación se pesan 60 kg de 1,2,4-triazol en la mezcla.  
20 Se calienta la disolución hasta de 75 a 80°C y se agita 2 horas hasta que se disuelven completamente los componentes sólidos. Se enfría la disolución ahora transparente hasta de 25 a 30°C. Al término se introducen con agitación 30 kg de 3-metilpirazol en la disolución.

Ejemplo 4

25 Producción de un concentrado para uso agrícola

Se disponen previamente en un mezcla básica adicional igualmente 85 kg de condensado y 1,4 kg de polisorbato 80 a temperatura ambiente en un recipiente con agitación. Se añaden con agitación 16 kg de PVA 4-98 y 8 kg de PVP.  
30 Se pesan en la mezcla 60 kg de 1,2,4-triazol. La mezcla tiene que calentarse hasta que se disuelven completamente PVA 4-98 hasta 80°C y se agita a esta temperatura 2 horas. Tras la disolución se enfría hasta 30°C. A la disolución enfriada se le añaden finalmente 30 kg de 3-metilpirazol con agitación.

Ejemplo 5

35 Producción de una mezcla de inhibidor de la nitrificación con sales de 3-metilpirazol *in situ*

El 3-metilpirazol forma sales con ácidos minerales y orgánicos. En el ejemplo se indica la conversión con en cada caso un ácido mineral y uno orgánico. Las sales de 3-metilpirazol no se aíslan, sino que de manera relevante en la práctica tras la formación de la sal se prepara la mezcla completa según las siguientes instrucciones:

En un matraz de vidrio de tres cuellos habitual en el mercado se disponen previamente 100 g de agua (desmineralizada) a temperatura ambiente. Con agitación se disuelven en el agua 14,6 g de ácido acético (ácido acético glacial al 99%). Por medio de embudos de adición se añaden 20 g de 3-metilpirazol para la neutralización. A  
45 continuación se introducen con agitación 16 g de PVA 4-98 y 8,8 g de PVP en la disolución acuosa y se calienta hasta 80°C para disolver el PVA. Entonces se vierten en la mezcla 40 g de 1,2,4-triazol y se agita aproximadamente 2 horas para la disolución completa a 80°C. Al término se añaden 1,4 g de polisorbato 80 a la disolución.

De la misma manera se disponen previamente 82 g de agua (desmineralizada) a temperatura ambiente y se disuelven 32,8 g de ácido hidroxisuccínico (ácido málico). La operación de disolución discurre de manera endotérmica, la temperatura disminuye desde 20°C hasta 11°C. A temperatura ambiente se añaden gota a gota 20 g de 3-metilpirazol. A continuación se introducen con agitación PVA 4-98 y PVP a temperatura ambiente y se calienta hasta 80°C. En la mezcla se vierten 40 g de 1,2,4-triazol y se agita aproximadamente 2 horas para la disolución completa a 80°C. Al término se añaden 1,4 g de polisorbato 80 a la disolución.  
55

Los concentrados de inhibidores de la nitrificación producidos según los ejemplos 1 a 5 son disoluciones estables en almacenamiento. Pueden transportarse sin problemas a cualquier lugar de uso. Pueden usarse para todos los abonos sólidos a base de urea y/o de amonio de manera sencilla, como muestran los siguientes ejemplos.

60 Ejemplo 6

Aplicación de la mezcla básica de laboratorio de mezcla de inhibidores de la nitrificación sobre gránulos de urea

En un recipiente con rosca de 1000 ml se pesan 500 g de urea granulada (diámetro de gránulo medio de aproximadamente 3,3 mm). En esta urea a una temperatura de aproximadamente 22°C se pesan a temperatura ambiente 2,3 g de la mezcla (ejemplo 1) y se distribuyen bien, o se pulveriza la mezcla. Entonces se mueve el

recipiente cerrado 10 minutos para la distribución óptima en un agitador. A continuación pueden someterse a prueba los gránulos estabilizados en un invernadero para determinar su acción biológica. También pueden iniciarse un almacenamiento abierto correspondiente.

5 Ejemplo 7

Tratamiento de gránulos de urea/sulfato de amonio con mezcla de inhibidores de la nitrificación en el laboratorio

10 Como se explica en el ejemplo 6, se pulverizan igualmente 500 g de gránulos, compuestos por urea/sulfato de amonio en una proporción del 50% en peso/50% en peso, a temperatura ambiente con 1,1 g de una mezcla según el ejemplo 3. A continuación se mueve el recipiente cerrado 10 minutos en el agitador. Los gránulos de urea/sulfato de amonio estabilizados con inhibidor de la nitrificación TZ/MP 2/1 pueden usarse inmediatamente para el abonado. Pero también es posible su almacenamiento.

15 Aplicación de mezcla de inhibidores de la nitrificación sobre gránulos de urea

Ejemplo 8

20 En una hormigonera habitual en el mercado se pulverizan a temperatura ambiental (18°C) 10 kg de urea granulada con 37 g de la mezcla de inhibidores de la nitrificación (ejemplo 4). A continuación se mueve la mezcla 30 minutos más en la mezcladora. El abono de urea estabilizado puede esparcirse directamente sin secado adicional u otro tratamiento.

Ejemplo 9

25 Se mueven 15 kg de urea granulada habitual en el mercado en una hormigonera a temperatura ambiental (22°C). Sobre los gránulos movidos se pulverizan 56 g de mezcla de inhibidores de la nitrificación (ejemplo 3) y se mueve la mezcla 30 minutos más en la mezcladora. El abono de urea estabilizado puede esparcirse sin secado adicional o también almacenarse brevemente en una nave.

30 **Estudios con modelos para demostrar la reducción de la volatilidad de 3-metilpirazol mediante la incrustación en una matriz de poli(alcohol vinílico)-polivinilpirrolidona**

35 Tabla 1: Ensayo de laboratorio para determinar la volatilidad de 3-metilpirazol, almacenamiento en placas de cristalización (diámetro 5 cm, abiertas) a temperatura ambiente

Tiempo de almacenamiento en días	0,25 g de 3-MP	0,25 g de 3-MP + 0,50 g de TZ1	0,50 g de TZ
Pérdida en %			
1	12	5	0
2	26	12	0
3	40	19	1
6	87	28	2
12	100	34	2

<sup>1</sup> la mezcla contiene un 33% de 3-MP

40 Con ayuda de análisis termogravimétricos puede estudiarse de manera muy exacta el comportamiento térmico de sustancias y mezclas de sustancias. Además de reacciones de descomposición se demuestran también volatilizaciones mediante una pérdida de masa.

Con la realización de estos estudios a temperaturas ligeramente elevadas puede simularse un comportamiento de las mezclas a cámara rápida y así hacerse, por ejemplo, pronósticos para fertilizantes a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado a temperaturas de almacenamiento normales.

45 Para los presentes ensayos con modelos se produjeron las muestras según las instrucciones de los ejemplos 1 a 5, y para cada de 50 a 110 mg de la mezcla se mide con una carga térmica de entre 30°C y 130°C en análisis termogravimétrico (aparato de Mettler Toledo, tasa de calentamiento 1°C por minuto) la respectiva pérdida de masa (véase la tabla 2).

50 Tabla 2 Resumen de los resultados

PVA/PVP	Pérdida en % (tras 45 min/75°C)	Pérdida en % (tras 70 min/100°C)
PVA	30	40
2 partes de PVA + 1 parte de PVP	18	33
6 partes de PVA + 1 parte de PVP	26	34

Se hace evidente que la combinación PVA/PVP es la más adecuada para retener el 3-MP volátil.

**Resultados del almacenamiento abierto**

5 Los gránulos de urea revestidos en una hormigonera según el ejemplo 8 se almacenaron en una cantidad de 9 kg para la simulación del almacenamiento en un montón en recipientes cilíndricos abiertos en la parte superior (altura 30 cm, diámetro 30 cm) a temperatura y humedad ambientales. Tras un tiempo de almacenamiento de 2, 4 y 6 semanas se extrajeron muestras promedio y se determinó analíticamente el contenido de los inhibidores de la nitrificación TZ/3-MP. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3 Resultados de ensayos de almacenamiento simulados

Tiempo de almacenamiento (semanas)	Pérdidas de sustancia activa, con respecto al valor inicial	
	TZ (%)	MP (%)
2	0	2-5
4	0-1	8-10
6	0-3	15-20
6	-	891

<sup>1</sup> Ensayo comparativo: 3-metilpirazol puro pulverizado

10 En paralelo se almacenaron de la misma manera según el ejemplo 9 gránulos de urea revestidos y se estudiaron analíticamente muestras promedio de los mismos. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Resultados de ensayos de almacenamiento simulados

Tiempo de almacenamiento (semanas)	Pérdidas de sustancia activa, con respecto al valor inicial	
	TZ (%)	MP (%)
2	0	0-3
4	0-1	0-8
6	0-3	10-15
6	-	89

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Disolución acuosa de una mezcla para el tratamiento de fertilizantes a base de urea/que contienen amonio, que contiene 1,2,4-triazol y 3-metilpirazol en una razón en peso de 2/1 así como al menos un poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y un tensioactivo.
- 10 2. Disolución acuosa de una mezcla según la reivindicación 1, en la que el poli(alcohol vinílico) presenta un grado de hidrólisis de al menos el 90% y la viscosidad de la disolución acuosa al 4% asciende a de 2 a 5 mPas.
- 15 3. Disolución acuosa de una mezcla según la reivindicación 2, en la que el poli(alcohol vinílico) presenta un grado de hidrólisis de al menos el 95% y la viscosidad de la disolución acuosa al 4% asciende a de 2 a 4 mPas.
- 20 4. Disolución acuosa de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la polivinilpirrolidona presenta una masa molar en el intervalo de desde 2.000 hasta 40.000 g/mol.
- 25 5. Disolución acuosa de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, en la que como tensioactivo se utiliza un éster de un ácido graso seleccionado de ácido láurico, palmítico, esteárico y oleico con polioxietilensorbitano.
- 30 6. Disolución acuosa de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de la combinación de inhibidores de la nitrificación 1,2,4-triazol y 3-metilpirazol en una razón en peso de 2/1 se encuentra en el intervalo de desde el 20 hasta el 55 por ciento en masa.
- 35 7. Disolución acuosa de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración del poli(alcohol vinílico) se encuentra en el intervalo de desde el 5 hasta el 20 por ciento en masa, la de la polivinilpirrolidona en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 5 por ciento en masa y la del tensioactivo en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 3 por ciento en masa.
- 40 8. Disolución acuosa de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el 3-metilpirazol se utiliza en forma de una sal con un ácido mineral o un ácido orgánico.
- 45 9. Procedimiento para la producción de una mezcla según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se dispone previamente agua, se añaden sucesivamente con agitación tensioactivo, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y 1,2,4-triazol, se agita la mezcla hasta que se disuelve completamente el poli(alcohol vinílico) a temperaturas de desde 40 hasta 85°C y tras enfriar hasta de 20 a 30°C se añade la cantidad de 3-metilpirazol, con la que se consigue una razón en peso de 2:1 (1,2,4-triazol:3-metilpirazol).
10. Procedimiento para la producción de una mezcla según la reivindicación 8, caracterizado porque se dispone previamente agua, se disuelve el ácido en la misma, se neutraliza con 3-metilpirazol y se añade sucesivamente con agitación, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y 1,2,4-triazol, se agita la mezcla hasta que se disuelve completamente el poli(alcohol vinílico) a temperaturas de desde 40 hasta 85°C y finalmente se añade el tensioactivo.
11. Procedimiento para el tratamiento de fertilizantes a base de urea/que contienen amonio, caracterizado porque se pulveriza el fertilizante a base de urea/que contiene amonio a temperatura ambiental en una mezcladora con del 0,1 al 0,9% de una mezcla según las reivindicaciones 1 a 8.