

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 199**

51 Int. Cl.:

**C05C 9/00** (2006.01)

**C05D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2012 PCT/EP2012/077017**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098367**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2012 E 12813378 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2797854**

54 Título: **Composición de un compuesto de sulfato de magnesio y urea**

30 Prioridad:

**30.12.2011 EP 11196218**

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

**25.10.2017**

73 Titular/es:

**K+S KALI GMBH (100.0%)  
Bertha-von-Suttner-Strasse 7  
34131 Kassel, DE**

72 Inventor/es:

**KLEINE-KLEFFMANN, ULRICH y  
WALCZYK, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 639 199 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de un compuesto de sulfato de magnesio y urea

La presente invención se refiere a composiciones de un compuesto de sulfato de magnesio y urea de la fórmula I



- 5 en la que m se encuentra en el intervalo de 0,9 a 1,1 y n en el intervalo de 2,9 a 3,1, la preparación de las composiciones y su aplicación como fertilizante o aditivo para fertilizantes.

Aunque el magnesio esté presente en la corteza terrestre como el octavo elemento más abundante en aproximadamente un 1,94 %, a menudo los suelos presentan una falta de magnesio. Es por esto que las sales de magnesio tienen un amplio uso como fertilizantes o aditivo para fertilizantes. En particular, las sales de magnesio son utilizadas como fertilizante o aditivo para fertilizantes. Habitualmente, estas sales son empleadas como sulfato de magnesio en combinación con macro nutrientes como potasio, fósforo o nitrógeno, así como oligoelementos como manganeso, zinc, cobre, hierro, cobalto, molibdeno o boro.

Básicamente, en un compuesto fertilizante es de interés combinar la mayor cantidad de macro y micronutrientes posibles. Sin embargo, el uso conjunto del magnesio y el nitrógeno es limitado. Por lo tanto, una mezcla sólida simple de sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) y urea no es estable durante su almacenamiento. Después de poco tiempo se produce una reacción de ambos componentes de la mezcla en la que se forman masas pastosas, que además debido a su alta higroscopicidad se disuelven fácilmente y, por lo tanto, son difíciles de manipular y no pueden aplicarse, en particular, en compuestos fertilizantes sólidos.

Los compuestos de sulfato de magnesio y urea de la fórmula I se conocen principalmente por la bibliografía. De este modo, C. W. Whittaker et al. Journal of American Society, 1936, 58, 1975 describen estudios sobre el diagrama de fases del sistema magnesio sulfato de urea agua a 30°C. Como una de las fases se postula un compuesto de la fórmula  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Para la preparación de este compuesto se mezclan cantidades equimolares de sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) con urea. Aquí, se separa un producto cristalino. Nuestros propios estudios han demostrado que aquí se trata de una mezcla del compuesto de la fórmula  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  con sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) y urea sin consolidar, y no de la sustancia pura  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . No es posible obtener el compuesto  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  a partir de esta mezcla, debido a que el compuesto se descompone durante los experimentos de purificación.

Shkrobot et al., Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 21 (5) también describen en relación con el estudio de los diagramas de fase del sistema cuaternario  $\text{MgSO}_4 \text{ CoSO}_4 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ H}_2\text{O}$  la formación de una fase sólida que contiene  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  además de grandes cantidades de urea. No es posible obtener  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en forma pura de esta mezcla.

T. Hitomi et al. Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi, 1965, 36 (3), 63 informa sobre estudios acerca de la higroscopicidad de fertilizantes artificiales. Estos han demostrado que el compuesto de sulfato de magnesio y urea  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{-}6 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  es extremadamente higroscópico. Por lo tanto, no es posible emplear estos compuestos en los fertilizantes sólidos.

Por consiguiente, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar una composición a partir de sulfato de magnesio y urea que supere las desventajas antes mencionadas de los compuestos de magnesio-azufre-nitrógeno según el estado de la tecnología.

Sorprendentemente, se ha encontrado que por medio de métodos adecuados puede elaborarse el compuesto de sulfato de magnesio y urea de la fórmula I de una manera rápida y fácil con muy buenos rendimientos como un compuesto puro, cristalino y estable durante el almacenamiento, que no presente las desventajas del estado actual de la tecnología y que, en particular, no es higroscópico. El compuesto obtenido de este modo puede integrarse particularmente bien en compuestos fertilizantes.

El objetivo de la presente invención es un compuesto que contenga al menos un 80 % en peso, en particular al menos un 90 % en peso, respecto al peso total del compuesto, de un compuesto de sulfato de magnesio y urea de la fórmula (I):



en la que m se encuentra en el intervalo de 0,9 a 1,1 y n en el intervalo de 2,1 a 3,1, en la que la composición contiene, respecto al peso total de la composición, menos de un 10 % en peso, en particular, menos de un 5 % en peso, de  $\text{MgSO}_4$  libre en forma de anhidrato o en forma de hidratos libres de urea de sulfato de magnesio como sal de Epsom o sulfato de magnesio hexahidratado y/o menos de un 10 % en peso, en particular, menos de un 5 % en peso de urea sin consolidar. En particular, m presenta en la fórmula (I) el valor 1. En particular, n presenta en la fórmula (I) el valor 3.

Las composiciones según la presente invención son sólidas, por lo general, son composiciones cristalinas no o sólo ligeramente higroscópicas. A diferencia de los compuestos conocidos según el estado actual de la tecnología, el compuesto de fórmula I sólo presenta una pequeña proporción de reactivos como urea o sulfato de magnesio anhidro. Además, el compuesto de fórmula I puede obtenerse con altos rendimientos y puede conservarse de forma estable durante el almacenamiento. Además, estos compuestos pueden producirse fácilmente en forma de polvo o en forma de gránulos y, por lo tanto, emplearse de manera sencilla como fertilizante o aplicarse en componentes fertilizantes convencionales. Por otra parte, al disolver las composiciones en un disolvente como, por ejemplo, agua, pueden prepararse soluciones de las composiciones.

Por lo general, la composición según la presente invención contiene menos de un 10 % en peso de urea sin consolidar, en particular, menos que respecto al peso total de la composición, y, al mismo tiempo, menos de un 10 % en peso de  $MgSO_4$  libre, respecto al peso total de la composición, en forma de anhidrato o en forma de hidrato libre de urea de sulfato de magnesio. Preferiblemente, la composición contiene menos de un 5 % en peso de  $MgSO_4$  libre en forma de anhidrato o en forma de hidratos libre de urea de sulfato de magnesio, o menos de un 5 % en peso de urea sin consolidar, respectivamente en relación al peso total de la composición. La composición contiene, en particular, menos de un 5 % en peso, especialmente menos de un 3 % en peso, de  $MgSO_4$  libre en forma de anhidrato o en forma de hidratos libre de urea de sulfato de magnesio, y, al mismo tiempo, menos de un 5 % en peso, en particular, menos de un 3 % en peso, de urea sin consolidar, respectivamente en relación al peso total de la composición.

La proporción de  $MgSO_4$  libre en forma de anhidrato o en forma de hidratos de sulfato de magnesio como las sales de Epsom, el monohidrato de sulfato de magnesio o el hexahidrato de sulfato de magnesio, así como la proporción de urea libre puede determinarse a través la difracción de rayos X de polvos al comparar un patrón de difracción de polvo con patrones de difracción de polvo de referencia de impurezas como  $MgSO_4$  en forma de anhidrato, sal de Epsom ( $MgSO_4 \times 7 H_2O$ ) o también hexahidrato de sulfato de magnesio y urea. Estos métodos son conocidos por el especialista y pueden ser llevados a cabo de una manera convencional, por ejemplo, por medio del software de difracción de rayos X de polvos: "EVA" ver. 12.0.0.0 de la empresa Bruker AXS, base de datos: Archivos de difracción de polvos (PDF-2, publicado en 1999; conjuntos de datos 1-49, más 70-86) del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés).

En base a la ausencia de las reflexiones características de las impurezas también puede concluirse que la proporción de la impureza respectiva es insignificante de acuerdo con una evaluación cualitativa de los diagramas de RDA. Las reflexiones características del  $MgSO_4$  en forma del anhidrato, la sal de Epsom, el hexahidrato de sulfato de magnesio, así como de la urea pueden ser tomadas de la bibliografía o de bases de datos pertinentes, como las del Centro Internacional de Datos de Difracción (JCPDS por las siglas en inglés de la organización original).

El compuesto contenido en las composiciones de la fórmula I según la presente invención muestra en una difracción de rayos X de polvos tomada a 25°C (Cu- $K_{\alpha}$ - radiación:  $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$ ) al menos 3, y particularmente, al menos 5 y, especialmente, al menos 7 o todos los valores d de la siguiente tabla 1, en la que muestra, preferiblemente, al menos 3, particularmente, al menos 5 y, especialmente, al menos 7 de las reflexiones respectivas. cuya intensidad relativa es mayor a un 8 %, respecto a la intensidad del pico más alto (100 % intensidad rel.). En la Tabla 1, se describen las reflexiones características del compuesto I como longitudes de nomenclatura de red d (en ångströms), que pueden calcularse a partir de los 20 valores de la relación de Bragg.

Tabla 1

Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
10,1656	100
3,3994	63
3,8527	39
4,0752	21
2,9318	15
2,7558	15
4,2520	13
3,0064	13
4,8050	9

ES 2 639 199 T3

3,2015	9
5,0928	8
2,2609	8
2,4920	8
6,1384	7
3,5177	7
2,5505	7
2,2649	6
2,9572	6
2,2944	6
2,1393	6
2,1293	6
2,4767	5

5 Los compuestos contenidos en las composiciones según la presente invención pueden ser identificados en una difracción de rayos X de polvos de la composición tomada a 25°C (Cu-K<sup>α</sup> - Radiación: 1,5413 λ = Å) basándose en las reflexiones especificadas en la siguiente tabla 2, en la que para la identificación típicamente se aproximan al menos 3 y particularmente, al menos 5 y, especialmente, al menos 7 de los valores d especificados, con una intensidad relativa superior al 10 %. Un listado completo de los valores D se representa en la Figura 1.

Tabla 2

Impureza	Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
Urea	3,9916	100
	3,6138	24
	3,0435	25
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	4,2160	100
	4,2000	75
	5,3400	30
	5,9800	30
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	3,4050	100
	4,8150	75
	3,3510	70
	3,3130	70
MgSO <sub>4</sub>	3,5300	100
	3,6100	70
	4,1500	30

10 La estequiometría del compuesto puede ser determinada a través de un análisis elemental, considerando las impurezas existentes.

Se ha encontrado, además, un procedimiento según la presente invención para la elaboración de un compuesto de sulfato de magnesio y urea de la fórmula (I), caracterizado porque se emplea sulfato de magnesio anhidro con urea y agua. Este procedimiento se indicará a continuación como proceso 1. A diferencia de los procedimientos conocidos según el estado actual de la tecnología, en el que se emplean sales de Epsom con urea, el proceso 1 según la

5

presente invención produce combinaciones que presentan al menos un 80 % en peso, en particular, al menos un 90 % en peso del compuesto de la fórmula I con un grado de pureza muy elevado y una ausencia sustancial o completa de urea libre, es decir, sin consolidar y de sulfato de magnesio libre, es decir, sin consolidar en forma de anhídrido o en forma de hidratos de sulfato de magnesio.

10

Por lo general, en el proceso 1 se emplea sulfato de magnesio anhidro, urea y agua en la estequiometría requerida para el compuesto, es decir, en una proporción molar de sulfato de magnesio a urea en el intervalo de 1:0,9 a 1:1,1, en particular 1:0,95 a 1:1,05, y especialmente 1:0,98 a 1:1,02 y una proporción de sulfato de magnesio a agua está en el intervalo de 1:2,9 a 1:3,1, en particular 1:2,95 a 1:3,05, y especialmente 1:2,98 a 1:3,02.

15

El proceso 1 comprende la mezcla de sulfato de magnesio anhidro, urea y agua. En particular, para la realización según el proceso 1 se mezcla sulfato de magnesio anhidro con urea en la proporción molar antes mencionada y se le añade agua en la proporción molar antes mencionada. Una realización posible del proceso 1 se describe en el Ejemplo 1.

La realización según el proceso 1 es exotérmica. En esto ha demostrado ser ventajoso llevar a cabo la aplicación de los agentes reactivos sulfato de magnesio anhidro, urea y agua en el proceso 1 aprovechando el calor de la reacción. Preferiblemente, en ese caso no se excederá una temperatura de 70°C, en particular, de 60°C. Por lo tanto, de ser necesario, se enfriará la mezcla de reacción. La realización tiene lugar, en particular, a temperaturas en el intervalo de 30 a 60°C. De ser necesario, se tomarán medidas para devolverle el agua a la reacción que se evapora durante en la realización. Preferiblemente, la mezcla de reacción, que por lo general es líquida o plástica se mezcla durante la realización, por ejemplo, por medio de un dispositivo de agitación o de amasado adecuado, o por medio de un extrusor.

20

25

Después de finalizar la reacción, por lo general, se deja enfriar la composición resultante a temperatura ambiente. Esto da normalmente como resultado una masa sólida que puede ser triturada de una manera convencional.

Según una forma de realización preferida del proceso 1, la mezcla de reacción líquida o plástica es llevada durante la realización, o inmediatamente después de la realización, cuando la masa de reacción aún es plástica, específicamente a un tamaño y forma de la partícula deseadas, por ejemplo, a través de granulación o trituración. La granulación puede llevarse a cabo de un modo habitual, por ejemplo, llevando a cabo la realización en un mezclador o una devanadora o un granulador de bandeja. Normalmente, la granulación o trituración se llevará a cabo de una manera que en los gránulos obtenidos un máximo de un 10 % en peso de las partículas presenten un diámetro superior a 5 mm. Preferiblemente la granulación se llevará a cabo de manera que al menos un 90 % en peso de las partículas presenten un diámetro de las partículas en el intervalo de 0,5 a 5 mm. El diámetro de las partículas puede ser determinado por análisis granulométrico.

30

35

Sin embargo, también es posible triturar la composición sólida obtenida después de enfriar la mezcla de reacción. Para la trituración de la composición pueden ser utilizados los dispositivos convencionales para la trituración de materias sólidas, preferiblemente molinos de martillo o trituradoras de impacto, entre otros también trituradoras de mandíbulas, trituradoras de cilindros, trituradoras de rodillos, trituradoras de martillo, trituradora de levas, trituradora de tornillo sin fin, tren de laminación, molinos de impacto y centrífugos. Normalmente, la trituración se llevará a cabo hasta que al menos 90 % en peso de las partículas presenten un diámetro inferior a 5 mm. Preferiblemente la trituración se llevará a cabo de manera que al menos un 90 % en peso de las partículas presenten un diámetro de las partículas en el intervalo de 0,5 a 5 mm. El diámetro de las partículas puede ser determinado por análisis granulométrico.

40

45

El proceso 1 según la presente invención y el proceso 3, que se describe más adelante, hacen que sea posible producir el compuesto de la fórmula I con un mayor rendimiento, por lo general, prácticamente un 100 %, en relación al sulfato de magnesio y la urea. La proporción de sulfato de magnesio anhidro, ya sea en forma de anhídrido o de un hidrato libre de urea en la composición resultante asciende a menos de un 10 % en peso y en particular, menos de un 5 % en peso. El proceso según la presente invención permite además elaborar composiciones del compuesto de la fórmula I que contienen menos de un 10 % en peso y en particular, menos de un 5 % en peso de urea sin consolidar.

50

A diferencia del procedimiento según el estado actual de la tecnología, los procesos 1 y 3 según la presente invención no requieren de etapas de filtración y secado, y, por lo tanto, son particularmente sencillos y se pueden llevar a cabo con alta eficiencia energética.

55

Además del proceso 1 descrito anteriormente, se ha encontrado un proceso 2 para la elaboración de compuestos de sulfato de  $MgSO_4$  magnesio-urea de la fórmula (I), caracterizado porque primero se emplea una mezcla de sales de Epsom ( $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) con urea en una proporción molar de sal de Epsom a urea en el intervalo de 1:0,9 a 1:1,1, en particular 1:0,95 a 1:1,05, y especialmente 1:0,98 a 1:1,02 y añadiéndole más urea a la mezcla obtenida en el

curso de la realización. Este procedimiento se indicará a continuación como proceso 2. Una realización posible del proceso 2 se describe en el Ejemplo 2.

5 Preferiblemente, se le añade en el curso de la realización según el proceso 2 más urea en una cantidad de un 10 a un 30 % en mol, en relación a la cantidad de urea incorporada inicialmente a la mezcla de sales de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) y urea. La adición puede efectuarse en una porción o en varias porciones o también de forma continua. La adición del resto de la urea, por lo general, se lleva a cabo en un momento en que las sales de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) y la urea ya se han mezclado entre sí.

10 Preferiblemente, la realización tiene lugar según el proceso 2, a temperaturas en el intervalo de los 20 a 70°C y, en particular, en el intervalo de los 40 a 60°C. Debido a que la realización según el proceso 2 presenta poco calor de reacción, de ser necesario, la mezcla de sales de Epsom y urea se calentará a la temperatura deseada.

Preferiblemente, la mezcla de reacción, que por lo general es líquida o plástica se mezcla durante la realización, por ejemplo, por medio de un dispositivo de agitación o de amasado adecuado.

15 A diferencia del proceso 1, la mezcla de reacción obtenida en el proceso 2 se presenta en forma de una suspensión acuosa. A partir de aquí, la composición según la presente invención puede ser aislada a través de métodos habituales de separación de fases sólidas y líquidas, como, por ejemplo, por filtración o centrifugación. Por lo general, se le añadirá una etapa de secado. Preferiblemente, el secado tiene lugar a temperaturas por debajo de los 60°C, preferiblemente en el intervalo de los 30 a < 60°C y, en particular, en el intervalo de los 30 a 50°C.

20 La composición según la presente invención que se obtiene según el proceso 2, se presenta normalmente en forma de partículas, en las que menos de un 90 % en peso de las partículas presenta un diámetro superior a 1 mm. Preferiblemente, al menos un 90 % en peso de las partículas presenta un diámetro de partícula menor a 2 mm. El diámetro de las partículas puede ser determinado por análisis granulométrico.

25 El proceso 2 según la presente invención permite también la elaboración del compuesto de la fórmula I con un mayor rendimiento, por lo general, al menos un 70 %, en relación al sulfato de magnesio. La proporción de sulfato de magnesio anhidro, ya sea en forma de anhidrato o de un hidrato libre de urea en la composición resultante asciende a menos de un 10 % en peso y en particular, menos de un 5 % en peso. El proceso según la presente invención permite además elaborar composiciones del compuesto de la fórmula I que contienen menos de un 10 % en peso y en particular, menos de un 5 % en peso de urea sin consolidar.

30 Además de los procesos 1 y 2 descritos anteriormente, se ha encontrado un proceso 3 para la elaboración de compuestos de sulfato de magnesio-urea de la fórmula (I), caracterizado porque primero se emplea una mezcla de sulfato de magnesio anhidro, urea y sales de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Una realización posible del proceso 3 se describe en el Ejemplo 3.

35 Preferiblemente, en el proceso 3 se emplea sulfato de magnesio anhidro, urea y sales de Epsom en la estequiometría requerida para el compuesto, es decir, en una proporción molar de sulfato de magnesio anhidro a urea en el intervalo de 1:1,65 a 1:1,85 y la proporción molar de sulfato de magnesio anhidro a sales de Epsom en el intervalo de 1:0,65 a 1:0,85, en el que la proporción molar de urea a la cantidad total de sulfato de magnesio anhidro y sales de Epsom se encuentra en el intervalo de 0,9:1 a 1,1:1. Este procedimiento se denominará a continuación como proceso 3.

40 Preferiblemente, la mezcla de los reactivos antes mencionados primero se calienta de 30 a 60°C, preferiblemente a aproximadamente unos 50°C (es decir, de 40 a 55°C). Preferiblemente, la mezcla de reacción, que por lo general es líquida o plástica se mezcla durante la realización, por ejemplo, por medio de un dispositivo de agitación o de amasado adecuado, o por medio de un extrusor. La masa pastosa resultante de la composición resultante se solidifica tras enfriarse a temperatura ambiente. Esto da normalmente como resultado una masa sólida que puede ser triturada de una manera convencional.

45 Según una forma de realización preferida del proceso 3, la mezcla de reacción líquida o plástica es llevada durante la realización, o inmediatamente después de la realización, cuando la masa de reacción aún es plástica, específicamente a un tamaño y forma de la partícula deseada, por ejemplo, a través de granulación o trituración. La granulación puede llevarse a cabo de un modo habitual, por ejemplo, llevando a cabo la realización en un mezclador o una devanadora o un granulador de bandeja. Normalmente, la granulación o trituración se llevará a cabo de una manera que en los gránulos obtenidos un máximo de un 10 % en peso de las partículas presenten un diámetro superior a 5 mm. Preferiblemente la granulación se llevará a cabo de manera que al menos un 90 % en peso de las partículas presenten un diámetro de las partículas en el intervalo de 0,5 a 5 mm. El diámetro de las partículas puede ser determinado por análisis granulométrico.

55 Sin embargo, también es posible triturar la composición sólida obtenida después de enfriar la mezcla de reacción. Para la trituración de la composición pueden ser utilizados los dispositivos convencionales para la trituración de materias sólidas, preferiblemente molinos de martillo o trituradoras de impacto, entre otros también trituradoras de mandíbulas, trituradoras de cilindros, trituradoras de rodillos, trituradoras de martillo, trituradora de levass, trituradora de tornillo sin fin, tren de laminación, molinos de impacto y centrifugos. Normalmente, la trituración se llevará a cabo

hasta que al menos 90 % en peso de las partículas presenten un diámetro inferior a 5 mm. Preferiblemente la trituración se llevará a cabo de manera que al menos un 90 % en peso de las partículas presenten un diámetro de las partículas en el intervalo de 0,5 a 5 mm. El diámetro de las partículas puede ser determinado por análisis granulométrico.

- 5 A diferencia del procedimiento según el estado actual de la tecnología, el proceso 3 según la presente invención no requiere de etapas de filtración y secado, y, por lo tanto, es particularmente sencillo y se puede llevar a cabo con alta eficiencia energética. Por otra parte, en el proceso 3 no es necesario añadirle agua adicional a la mezcla de reacción.

10 La invención se refiere además a la aplicación de la composición según la invención de la fórmula (I) como un fertilizante o como un aditivo de fertilizantes.

15 La composición según la presente invención es adecuada como tal como fertilizante y representa en sí misma una composición fertilizante de nitrógeno-magnesio-azufre. Sin embargo, también es particularmente adecuada como una fuente de nitrógeno para las composiciones fertilizantes de magnesio-azufre convencionales. Mediante la adición de composiciones fertilizantes convencionales de magnesio-azufre pueden prepararse de ese modo de una manera sencilla composiciones fertilizantes de nitrógeno-magnesio-azufre.

Estas composiciones fertilizantes de nitrógeno-magnesio-azufre normalmente contienen el compuesto de fórmula I en una cantidad de 1 a 100 % en peso.

20 Además del compuesto de la fórmula I y, de ser necesario, el sulfato de magnesio, preferiblemente en forma de sales de Epsom, las composiciones fertilizantes de nitrógeno-magnesio-azufre pueden contener otros macronutrientes tales como el fósforo, preferiblemente en forma de fosfatos, y/o potasio, así como, de ser necesario, micronutrientes, tales como el manganeso, zinc, cobre, hierro, cobalto, molibdeno y/o boro. En esto, el manganeso y el zinc se emplean preferiblemente en la forma de sus sulfatos. El cobre, el cobalto y el hierro se emplean preferiblemente en forma de quelatos, como, por ejemplo, con EDTA. El boro se emplea preferiblemente como borato de sodio o ácido bórico. El molibdeno se emplea preferiblemente como molibdato de sodio o amonio o como una mezcla de los mismos.

30 Preferiblemente, la composición se emplea como aditivo en fertilizantes que contengan sales de Epsom. Estos fertilizantes o composiciones fertilizantes son nuevos y también objeto de la presente invención. La composición fertilizante según la presente invención contiene, además, en particular, sales de Epsom de 1 a un 90 % en peso, particularmente de un 5 a un 50 % en peso y especialmente, de un 10 a un 30 % en peso, en relación al peso total de la composición fertilizante, el compuesto de la fórmula I, así como, de ser necesario, uno o más de los micronutrientes antes mencionados. La proporción de micronutrientes, calculada como elemento, por lo general, no asciende a más de un 30 % en peso, en relación al peso total de la composición fertilizante, y con frecuencia se encuentra, si así se desea, en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso.

35 La composición según la presente invención del compuesto de la fórmula I también puede aplicarse junto con los denominados inhibidores de nitrificación y/o inhibidores de ureasa. Para esto, la composición según la presente invención del compuesto de la fórmula I puede o bien aplicarse en la mezcla con inhibidores de nitrificación o en la mezcla con inhibidores de ureasa o en la mezcla de inhibidores de nitrificación e inhibidores de ureasa.

40 Composiciones fertilizantes que contengan además de al menos un compuesto de la fórmula I en la forma de la composición según la presente invención y al menos un componente adicional escogido entre inhibidores de ureasa e inhibidores de nitrificación, también son objeto de la presente invención.

45 El especialista conoce los inhibidores de ureasa adecuados, por ejemplo, de Kiss et al. (Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Ureas e Activity, ISBN 1-4020-0493-1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherland). Son principalmente adecuados como inhibidores de ureasa triamidas de ácido N-alquilfosfórico y triamidas de ácido N-alquiltiofosfórico y las mezclas de las mismas, como se conocen, por ejemplo, a partir del documento WO 2009/079994 y la bibliografía allí citada. Son preferibles la triamida de ácido N-n-butiltiofosfórico (NBPT), triamida de ácido N-n-propiltiofosfórico (NPPT) y las mezclas de las mismas.

50 Además de la dicianidamida, principalmente los pirazoles y sus sales de adición de ácido son inhibidores adecuados de nitrificación, en particular, sus sales de adición de ácido fosfórico, así como 1-carboxialquilpirazol y las mezclas de los mismos. Aquí, los pirazoles y el 1-carboxialquilpirazol pueden ser sustituidos en los átomos de carbono por uno o más, por ejemplo, 1 o 2 sustitutos del grupo alquilo Ci-C4, en particular, metilo, nitro y halógeno, en particular, cloro. Este tipo de compuestos y su aplicación como inhibidores de nitrificación son, por ejemplo, a partir de los documentos US 3635690, US 4969946, EP 0808298 y EP 1120388. Los inhibidores de nitrificación preferidos son 3-compuestos de metilpirazol tales como 4-cloro-3-metilpirazol y sus sales de adición de ácido, N-hidroximetil-4-cloro-3-metilpirazol y sus sales de adición de ácido, así como compuestos 3, 4-dimetilpirazol 1 (DMP) tales como ácido 2-(3, 4-dimetilpirazol-1-il)-succínico, N-hidroximetil-3,4-dimetilpirazol y sus sales de adición de ácido, así como, principalmente, 3,4-dimetilpirazol y las sales de adición de ácidos del 3,4-dimetil pirazol, especialmente, sus sales de adición de ácido fosfórico (DMPP).

Este tipo de composiciones fertilizantes contienen el compuesto de la fórmula I y al menos otro componente del grupo de los inhibidores de nitrificación e inhibidores de ureasa, por lo general, en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, en particular, en una cantidad de 0,002 a 3 % en peso, en relación al peso total de la composición fertilizante.

5 Mientras que las composiciones fertilizantes de este tipo contengan al menos un inhibidor de ureasa, la concentración del inhibidor de ureasa asciende, por lo general, de un 0,001 a un 3 % en peso, en particular, de un 0,002 a un 2 % en peso, en relación a la urea en la composición fertilizante.

10 En tanto que las composiciones fertilizantes de este tipo contengan al menos un inhibidor de nitrificación, la concentración del inhibidor de nitrificación asciende, por lo general, de un 0,01 a un 3 % en peso, en particular de un 0,02 a un 2 % en peso, en relación al peso total de la composición fertilizante, en el caso de sales de adición de ácido de compuestos de pirazol, calculado como sal.

15 Mientras que las composiciones fertilizantes de este tipo contengan al menos un inhibidor de ureasa y al menos un inhibidor de nitrificación, la concentración total del inhibidor de ureasa + inhibidor de nitrificación asciende, por lo general, de un 0,011 a un 5 % en peso, en particular, de un 0,022 a un 3 % en peso, en relación al peso total de la composición fertilizante. Entonces normalmente la proporción del peso del, al menos un, inhibidor de nitrificación al, al menos un, inhibidor de ureasa, por lo general 1:10 a 10:1 y, preferiblemente, 1:5 a 5:1.

20 Las composiciones fertilizantes que contengan además de al menos un compuesto de la fórmula I en la forma de la composición según la presente invención y al menos un componente adicional escogido entre inhibidores de ureasa e inhibidores de nitrificación, también pueden contener, de ser necesario, sulfato de magnesio, preferiblemente en forma de sales de Epsom, y/u otros macro-nutrientes tales como el fósforo, preferiblemente en forma de fosfatos, y/o potasio, así como, de ser necesario, micronutrientes, tales como el manganeso, zinc, cobre, hierro, cobalto, molibdeno y/o boro. Aquí, el manganeso y el zinc se emplean preferiblemente en la forma de sus sulfatos. El cobre, el cobalto y el hierro se emplean preferiblemente en forma de quelatos, como, por ejemplo, con EDTA. El boro se emplea preferiblemente como borato de sodio o ácido bórico. El molibdeno se emplea preferiblemente como molibdato de sodio o amonio o como una mezcla de los mismos. Con respecto a las proporciones del compuesto de la fórmula I y de los micronutrientes aplica lo dicho anteriormente.

30 Como ya se mencionó anteriormente, al disolver las composiciones según la presente invención en un disolvente como, por ejemplo, agua, pueden prepararse soluciones de las composiciones según la presente invención. De esta manera, las composiciones según la presente invención pueden emplearse, entre otras cosas, en fertilizantes líquidos para la fertilización por riego (fertigación). El agua que no puede ser absorbida por las raíces de los cultivos, ya que, por ejemplo, es absorbida en el sustrato, o en capas de suelo inalcanzables para las raíces, se conoce como exceso de agua. La ejecución de la fertilización por riego con el fertilizante líquido de la composición según la presente invención puede efectuarse de tal modo que sustancialmente no se produzca ningún exceso de agua. Es preferible la fertilización por riego con el fertilizante líquido de la composición según la presente invención, en particular, una mezcla del fertilizante líquido de la composición según la presente invención con otros aditivos como, por ejemplo, inhibidores de ureasa, efectuado de tal modo que no se produzca ningún exceso de agua.

35 La composición según la presente invención y los procesos según la presente invención se explicarán en mayor detalle con los siguientes ejemplos y la figura 1.

40 Figura 1: Lista de las reflexiones características (valores D dados en ångströms) y su intensidad relativa en la difracción de rayos X de polvos de la urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), las sales de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), la kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), el sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) y el compuesto de la fórmula I ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

La captura de la difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo con un difractómetro Tipo D 8 Advance de la empresa Bruker, AXS (298K, Cu-K $\alpha$  - radiación:  $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$ ), Amplitud de paso: 0,018385738, duración del paso: 0,2 segundos, detector: Lynx Eye.

Los análisis elementales fueron llevados a cabo por:

45 N-Best. DIN ISO 13878, TOC-Best., DIN EN 1484, Mg/S método de asociación LUFA (K+S 0905.01)

Ejemplo 1

50 256,5 g de sulfato de magnesio anhidro y 128 g de urea examinada fueron mezclados bien en un recipiente de mezcla. A continuación, se añadieron 115,5 g de agua mientras se agitó en forma intensa y continua. En principio se formó una pasta de baja viscosidad, y la mezcla se calentó a 52°C. Al seguir agitando, la mezcla se tornó cada vez más sólida, se formaron grumos que fueron aplastados una y otra vez. Después de 10 horas, la masa estaba compacta, y después de 24 horas, muy dura. Después de otras 24 horas de reposo, la masa fue triturada al tamaño de partícula deseado < 0,8 mm con el martillo. El peso final ascendió a aproximadamente 500 g.

Análisis químico del sólido: 51,5 % de  $\text{MgSO}_4$ ; 27,1 % de urea; 21,4 % de agua. La proporción de sales de Epsom y sulfato de magnesio anhidro ascendió a 0 % en peso.

## ES 2 639 199 T3

La proporción calculada de urea libre ascendió a un 1,5 % en peso.

La composición teórica del compuesto puro  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  es 51,3 % de  $\text{MgSO}_4$ , 25,6 % de urea y 23,1 % de agua o 11,9 % N, 17,2 % MgO y 13,7 % S.

### Ejemplo 2

5 562,8 g de sales de Epsom y 137,2 g de urea examinada fueron mezcladas durante 24 horas a 50°C. Resultó una suspensión de baja viscosidad a la que entonces se añadieron otros 28 g de urea. A continuación, fue mezclada durante otras 24 horas a 50°C. Después de enfriar a 30°C, el sólido fue separado por filtración y la torta de filtrado deshidratada y triturada fue secada durante 10 minutos a 40°C en un lecho fluidizado de laboratorio. El rendimiento del sólido ascendió a 521 g.

10 Análisis químico del sólido secado: 49,1 % de  $\text{MgSO}_4$ ; 27,8 % de urea; 23,1 % de agua.

La proporción de sales de Epsom y sulfato de magnesio anhidro ascendió a 0 % en peso.

La proporción calculada de urea libre ascendió a un 2,2 % en peso.

### Ejemplo 3

15 137,6 g de sulfato de magnesio anhidro y 120,1 g de urea comprimida y 211,2 g de sales de Epsom fueron bien mezclados y calentados a 50°C. Después de una hora, cambió su consistencia. La mezcla se volvió, en principio, húmeda y grumosa. Al agitar ocasionalmente se produjo una pasta que se solidificaba cada vez más. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla estaba dura y fue triturada.

El peso final ascendió a aproximadamente 469 g.

20 Análisis químico del sólido: 54,0 % de  $\text{MgSO}_4$ ; 26,5 % de urea; 19,5 % de agua. La proporción de sales de Epsom y sulfato de magnesio anhidro ascendió a 2,7 % en peso.

La proporción de urea libre ascendió a un 0,9 % en peso.

### Ejemplo comparativo 1

25 80,4 g de sales de Epsom y 19,6 g de urea comprimida fueron mezcladas durante 24 horas a 23°C. El resultado es una suspensión de baja viscosidad. El sólido fue separado por filtración y la torta de filtrado deshidratada y triturada fue secada durante 2 horas a 35°C. Se obtuvo un sólido húmedo y pegajoso con un rendimiento de 66,6 g.

Análisis químico del sólido secado: 46,6 % de  $\text{MgSO}_4$ ; 18,0 % de urea; 35,4 % de agua. La proporción calculada de sales de Epsom y sulfato de magnesio anhidro ascendió a más del 20 % en peso.

### Ejemplo comparativo 2

30 80,4 g de sales de Epsom y 19,6 g de urea comprimida fueron mezcladas durante 24 horas a 50 °C. El resultado es una suspensión de baja viscosidad. El sólido fue separado por filtración y la torta de filtrado deshidratada y triturada fue secada durante 2 horas a 35°C. Se obtuvo un sólido húmedo y pegajoso con un rendimiento de 56,0 g.

Análisis químico del sólido secado: 48,5 % de  $\text{MgSO}_4$ ; 23,3 % de urea; 28,2 % de agua.

## REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene al menos un 80 % en peso, en relación al peso total de la composición, de un compuesto de sulfato de magnesio y urea de la fórmula (I):



- 5 en la que m se encuentra en el intervalo de 0,9 a 1,1 y n en el intervalo de 2,1 a 3,1, en la que la composición contiene, respecto al peso total de la composición, menos de un 10 % en peso de  $\text{MgSO}_4$  libre en forma de anhidrato o en forma de hidratos de sulfato de magnesio y menos de un 10 % en peso de urea sin consolidar.
2. Composición según la reivindicación 1, que contiene, en relación al peso total de la composición, menos de un 5 % en peso de  $\text{MgSO}_4$  libre en forma de anhidrato o en forma de hidratos de sulfato de magnesio y menos de un 5 % en peso de urea sin consolidar.
- 10 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que m en la fórmula (I) presenta el valor 1,0.
4. Composición según la reivindicación 3, en la que n presenta el valor 3,0.
- 15 5. Procedimiento para la elaboración de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea sulfato de magnesio anhidro con urea y agua, en el que a una mezcla de sulfato de magnesio anhidro y urea se le añade agua, en el que la realización se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 60°C, y la mezcla de reacción es mezclada durante la realización.
- 20 6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque se emplea sulfato de magnesio anhidro, urea y agua en una proporción molar de sulfato de magnesio a urea en el intervalo de 1:0,9 a 1:1,1 y sulfato de magnesio a agua en el intervalo de 1:2,9 a 1:3,1.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque la composición resultante de la realización es granulada durante la realización, o inmediatamente después de la realización, cuando la masa de reacción aún es plástica.
- 25 8. Proceso para la elaboración de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque primero se emplea una mezcla de sales de Epsom con urea en una proporción molar de 1:0,9 a 1:1,1 y añadiéndole más urea a la mezcla obtenida.
9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque se le añade de un 10 a un 30 % en mol de urea, en relación a la cantidad de urea incorporada inicialmente.
- 30 10. Proceso para la elaboración de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea sulfato de magnesio anhidro, urea y sales de Epsom, en el que la proporción molar de sulfato de magnesio anhidro a urea en el intervalo de 1:1,65 a 1:1,85 y la proporción molar de sulfato de magnesio anhidro a sales de Epsom en el intervalo de 1:0,65 a 1:0,85.
11. Aplicación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como fertilizante o como aditivo en fertilizantes.
- 35 12. Composición fertilizante de nitrógeno-magnesio-azufre que contiene una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y sales de Epsom.
13. Composición fertilizante de nitrógeno-magnesio-azufre que contiene una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y al menos un componente adicional escogido entre inhibidores de ureasa e inhibidores de nitrificación.
- 40 14. Procedimiento para la fertilización por riego de sustratos utilizados para la actividad agrícola o la jardinería, en el que se aplica sobre un sustrato agua con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o un fertilizante de nitrógeno-magnesio-azufre según una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13 y, de ser necesario, uno o más aditivos, de tal modo que sustancialmente no se produzca ningún exceso de agua.

Tabla 1:

Valores en ángströms (1Å = 0,1nm)

<b>Urea</b>		<b>Sales de Epsom</b>		<b>Kieserita</b>		<b>CMS</b>		<b>Sales de Epsom - Urea</b>	
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O		MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O		MgSO <sub>4</sub>		MgSO <sub>4</sub> · CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	
Valores d (Å)	Intensidades (%)	Valores d (Å)	Intensidades (%)	Valores d (Å)	Intensidades (%)	Valores d (Å)	Intensidades (%)	Valores d (Å)	Intensidades (%)
3,9916	100	5,9600	30	4,8150	75	4,1500	30	10,1656	100
3,6138	24	5,9400	16	3,4050	100	3,8700	10	6,1384	7
3,0435	25	5,3400	30	3,3510	70	3,6100	70	5,0828	8
2,8225	7	5,3100	20	3,3130	70	3,5300	100	4,8050	9
2,5245	11	4,5090	6	3,1060	13	3,3500	18	4,2520	13
2,4203	9	4,4770	12	3,0510	40	3,1800	16	4,0752	21
2,1711	5	4,2180	100	2,5900	35	2,6390	25	3,8527	39
		4,2000	75	2,5230	30	2,6050	16	3,5177	7
		3,7820	12	2,1850	7	2,4480	18	3,3694	63
		3,7570	7	2,0990	9	2,3710	10	3,2015	9
		3,4490	10	2,0540	20	2,3050	16	3,0064	13
		3,4250	10	1,9650	8	2,2860	12	2,9572	6
		2,9970	7	1,9039	5	2,1630	6	2,9318	15
		2,9830	12	1,9039	5	2,0420	8	2,7558	15
		2,9740	12	1,6750	14	2,0180	6	2,5505	7
		2,8800	20	1,6577	5	1,9650	8	2,4920	8
		2,7440	18	1,6227	8	1,8060	8	2,4767	5
		2,7220	2	1,5866	7	1,7630	16	2,2944	6
		2,6740	20			1,6730	10	2,2649	6
		2,6580	25					2,2609	8
		2,3820	7					2,1393	6
		2,2560	6					2,1293	6
		2,2040	10						
		2,1320	6						
		2,1080	10						
		2,1000	5						
		1,9593	7						
		1,9560	5						
		1,8930	6						
		1,6348	5						