

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 618**

51 Int. Cl.:

B01J 2/30 (2006.01)

C05G 3/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015** **E 15382380 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** **EP 3120922**

54 Título: **Composiciones antiapelmazamiento para fertilizantes sólidos, que comprenden compuestos de éster de amonio cuaternario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2020

73 Titular/es:

KAO CORPORATION, S.A. (100.0%)
Apartado de correos 74, Puig dels Tudons, 10
08210 Barbera del Vallés, Barcelona, ES

72 Inventor/es:

RIAZA MARTÍNEZ, JOAN ANTONI y
MUNDÓ BLANCH, MIQUEL

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 794 618 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

Composiciones antiapelmazamiento para fertilizantes sólidos, que comprenden compuestos de éster de amonio cuaternario

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden una mezcla de compuestos de éster de amonio cuaternario y un disolvente para impedir el apelmazamiento y la formación de costras en diversos tipos de fertilizantes sólidos.

Estado de la técnica

Los fertilizantes son materiales orgánicos o inorgánicos de origen natural o sintético (distintos de enmiendas calcáreas) que, cuando se añaden a un suelo, enriquecen ese suelo en sustancias que constituyen nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas.

Los fertilizantes pueden ser líquidos o sólidos, usándose alternativamente dependiendo del fin. Los fertilizantes líquidos proporcionan una alimentación rápida y directa para las plantas, mientras que los fertilizantes sólidos alimentan los microorganismos del suelo, actuando, por tanto, como liberadores lentos de los nutrientes. Entre los fertilizantes sólidos, dos de los tipos más usados generalmente son fertilizantes simples granulares y fertilizantes complejos granulares:

- Los fertilizantes simples granulares incluyen macronutrientes primarios, compuestos de potasio, fósforo o nitrógeno asimilables por las plantas. Algunos ejemplos son cloruro de potasio (KCl), nitrato de amonio (AN) y nitrato de calcio (CN), fosfatos de mono y diamonio y fertilizantes a base de urea.

- Los fertilizantes complejos granulares incluyen combinaciones de más de un macronutriente primario. Se denominan habitualmente NPK y pueden diferenciarse entre sí por su contenido de nitrógeno, fósforo y potasio, expresado como el porcentaje de nitrógeno (N), anhídrido fosfórico (P_2O_5) y óxido de potasio (K_2O) que el fertilizante complejo contiene.

Ambos tipos de fertilizantes, y generalmente los fertilizantes sólidos, tienen como principal problema de aplicación que, con bastante frecuencia, a menos que se traten para evitarlo, experimentan un fenómeno de apelmazamiento durante el almacenamiento. El fertilizante sólido fabricado de manera reciente muestra buena fluidez y homogeneidad, pero las sales contenidas en el mismo pueden provocar la aglomeración de partículas durante el almacenamiento y manejo a granel. Tal aglomeración depende mucho de las condiciones de temperatura, humedad y presión. Si no se evita, la aglomeración del fertilizante resulta en la formación de grumos grandes y aglomerados de fertilizante. Cuanto más grandes son los grumos, más difícil es mezclar el fertilizante con el suelo, lo que provoca la pérdida de la eficiencia del fertilizante. La aglomeración puede provocar la formación de una costra en la superficie del fertilizante. Por tanto, el apelmazamiento y la formación de costras de los fertilizantes es un gran inconveniente al dosificarlos y aplicarlos, y también tiene un impacto en las pérdidas económicas. Otro problema observado durante el manejo de fertilizantes granulares (también conocidos como fertilizantes particulados) es la formación de polvo durante la fabricación, el almacenamiento y el transporte de las partículas de fertilizante. La formación de polvo se provoca principalmente por la abrasión mecánica que resulta de los movimientos de las partículas de fertilizante. Otros procedimientos que contribuyen a la formación de polvo son la existencia de determinadas reacciones químicas continuas que dan como resultado la desintegración de las partículas y la aparición de un procedimiento de curado después de la formación inicial de la partícula. Además, la temperatura ambiental y la humedad son factores que determinan adicionalmente el grado de formación de polvo.

La formación de polvo puede ser realmente un gran problema. El polvo formado durante el manejo de las partículas de fertilizante puede permanecer suspendido en el aire durante un periodo de tiempo sustancialmente largo. La presencia de polvo en el aire puede generar problemas de seguridad, salud, medioambientales y económicos.

Una de las soluciones más comunes utilizadas para reducir tanto el problema de apelmazamiento como el problema de formación de polvo es la adición al fertilizante de un aditivo antiapelmazamiento y antiespolvoreo. Dicho aditivo puede aplicarse al fertilizante recién fabricado o después de un periodo de curado en el almacén. El fertilizante se trata con una composición fluida que comprende el compuesto antiapelmazamiento activo para que se forme un recubrimiento protector que comprende dicho aditivo sobre la superficie de las partículas o gránulos del fertilizante; el recubrimiento se solidifica rápidamente o adquiere suficiente viscosidad en contacto con el fertilizante sólido, y proporciona protección contra las desventajas de apelmazamiento y espolvoreo.

También en el campo de la industria de fertilizantes como en cualquier otra industria hoy en día, existe una demanda creciente de productos más respetuosos con el medioambiente y más fácilmente biodegradables, y esto se aplica también a los aditivos antiapelmazamiento de fertilizantes. A este respecto, el uso de agentes tensioactivos con una toxicidad ecológica reducida y un potencial de bioacumulación más bajo para impedir problemas medioambientales es de particular interés. Tal tendencia también se refleja en los cambios en las regulaciones que afectan a este campo.

Por ejemplo, la legislación en Europa está siendo más severa en el uso de aditivos antiapelmazamiento de fertilizantes con bajo perfil ecológico para garantizar que no se conviertan en un riesgo medioambiental.

Por tanto, existe la necesidad de aditivos que cumplan con las normas medioambientales y que den buenos resultados en la prevención de apelmazamiento de partículas de fertilizantes sólidos.

Una de las soluciones para productos antiapelmazamiento respetuosos con el medioambiente descritos en la técnica anterior es convertir determinados materiales residuales en productos valiosos, tales como recubrimientos para fertilizantes. El documento WO2006091076 describe el uso de flujos residuales de origen natural, preferiblemente flujos residuales vegetales, tales como residuos de maíz y trigo, como aditivos para fertilizantes, para reducir la tendencia al apelmazamiento, la absorción de humedad de los gránulos, la formación de polvo y/o la compresibilidad.

Otro enfoque es el uso de polímeros biodegradables como recubrimiento para fertilizantes. Por ejemplo, el documento WO2009151316 describe una composición de recubrimiento para un fertilizante que comprende un compuesto polimérico derivado de la fracción inferior del procedimiento de destilación de biodiésel, en el que dicho polímero se basa en monómeros insaturados que contienen grupos alquilo grasos.

El documento EP1390322 describe una solución diferente que consiste en usar como aditivo antiapelmazamiento una composición de recubrimiento que comprende cera, aceite (que es aceite vegetal, animal o marino), un tensioactivo, que es preferiblemente un sulfonato, éster de fosfato, glutinato, sulfato, amida etoxilada, y que comprende opcionalmente una resina y un polímero biodegradable. Preferiblemente, la composición contiene NP- (nitrógeno-fósforo), NK- (nitrógeno-potasio), NPK- (nitrógeno-fósforo-potasio), AN (nitrato de amonio) o fertilizantes nitrogenados con azufre, urea o CAN (nitrato de amonio y calcio), y el 0,05 - 1,5% en peso de la composición de recubrimiento.

El apelmazamiento también puede impedirse mediante el uso de composiciones de biomasa. Por ejemplo, el documento WO2009074679 describe el uso de partículas sólidas de biomasa y un dispersante, que es un aceite, grasa o cera, como composición de recubrimiento para fertilizantes. Describe una buena fluidez del fertilizante y una fácil absorción en el medioambiente del recubrimiento residual.

El documento EP0711739 describe una mezcla (que contiene aceite sintético o natural y un éster de ácido graso de alcanolamina) para fabricar fertilizantes sin polvo y sin apelmazamiento. La mezcla muestra buena biodegradabilidad.

Finalmente, otro enfoque para la prevención de tortas y polvo se divulga en el documento WO2009004024, en el que se describe una composición (que comprende un éster fosfórico y una trialquilamina grasa) para impedir el apelmazamiento de fertilizantes en forma de sólidos granulares. Estas composiciones antiapelmazamiento muestran un bajo punto de fusión, por tanto, requieren la aplicación de menos energía cuando se aplican al fertilizante, y esto da como resultado una aplicación más fácil del recubrimiento y una mejora medioambiental debido al ahorro de energía.

Del estado de la técnica expuesto anteriormente, puede observarse que la prevención del apelmazamiento de fertilizantes sólidos es un problema complejo y está lejos de considerarse completamente resuelto. También puede observarse que ya se han descrito varios enfoques con productos ecológicos. Sin embargo, existe la necesidad de composiciones antiapelmazamiento adecuadas para productos tales como fertilizantes. Estas composiciones antiapelmazamiento, al mismo tiempo, tendrán un precio lo suficientemente bajo y resolverán los diferentes problemas técnicos relacionados con su aplicación: buen rendimiento como agente antiapelmazamiento y antiespolvoreo, estabilidad y comportamiento reológico adecuado con la temperatura.

Sumario de la invención

El primer objeto de la presente invención es una composición que comprende un componente (a), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3) y un componente (b), que comprende un disolvente.

Un objeto adicional es una composición para impedir el apelmazamiento de fertilizantes sólidos, comprendiendo dicha composición un componente (a), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3), y un componente (b), que comprende un disolvente.

Otro objeto de la presente invención es un fertilizante sólido resistente al apelmazamiento, caracterizado porque los sólidos se recubren por una composición según la presente invención.

El uso de una composición según la invención para impedir el apelmazamiento de fertilizantes sólidos es también parte de la invención.

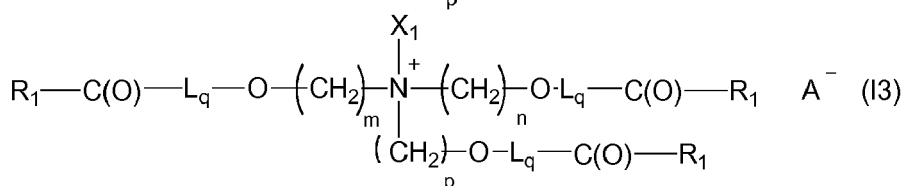
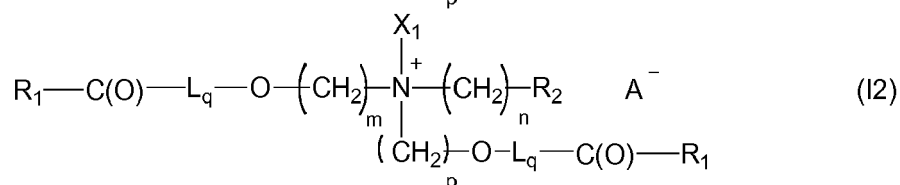
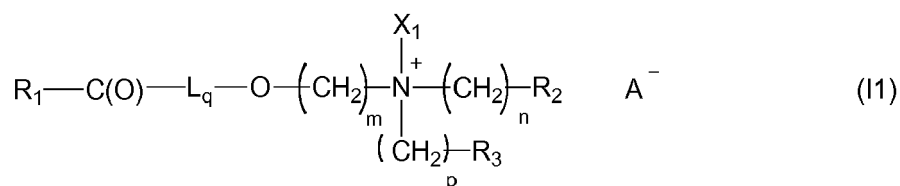
Otro objeto de la presente invención es un método para obtener fertilizantes sólidos protegidos, basado en la aplicación de una composición según la invención sobre la superficie del fertilizante sólido.

Descripción detallada de la invención

El principal objeto de la presente invención es una composición que comprende un componente (a), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3), en la que la suma del peso de compuesto de di y triéster de amonio (I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso, basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente del 80 al 100% en peso y más preferiblemente del 85 al 100% en peso; y un componente (b), que comprende un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales. Según una realización preferida, la composición anterior es una composición para impedir el apelmazamiento de fertilizantes sólidos.

(a): Componente a:

La presente invención comprende un componente (a), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario (conocidos habitualmente como monoesterquat (mono-EQ), diesterquat (di-EQ), triesterquat (tri-EQ)) de fórmula (I1), (I2), (I3):



en el que en las fórmulas I1, I2 e I3

R_2 y R_3 representan cada uno independientemente -H o -OH,

X_1 representa un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquilo que contiene un grupo aromático;

R_1 es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces. En las fórmulas I1, I2 e I3 cada R_1 puede representar independientemente la misma o diferente cadena alquílica lineal o ramificada;

A^- representa un anión;

L representa un grupo $-(OCH_2CH_2)_a-(OCHR_4CH_2)_b-$, en el que R_4 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a representa un número dentro del intervalo de 0 a 20, b representa un número dentro del intervalo de 0 a 6, y la suma de a+b representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 26;

m, n, p representan cada uno independientemente un número dentro del intervalo desde 1 hasta 4, q representa un número con el intervalo desde 0 hasta 26; en el que en dicho componente (a) la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 hasta 100% en peso y más preferiblemente desde el 85 hasta el 100% en peso.

La suma de porcentaje en peso de di-EQ y tri-EQ se calcula con respecto al peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a). Las especies cuaternizadas de componente (a) son compuesto de mono, di, triéster de amonio cuaternario así como alcanolamina cuaternizada.

Los compuestos de éster de amonio cuaternario de la invención pueden someterse a etoxilación y/o propoxilación, ya que a y b pueden ser mayores de 0. El orden de secuencia de los grupos óxido de etileno y óxido de propileno no es crítico para la invención.

5 En el caso en que q es 2 o mayor, cada grupo L puede ser el mismo o diferente. Además, los grupos (L)_q contenidos en las diferentes ramificaciones dentro de los compuestos de fórmula (I1), (I2), (I3) pueden representar independientemente diferentes significados.

10 La suma de a+b representa preferiblemente el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 10, más preferiblemente desde 0 hasta 6, el más preferido es 0.

Preferiblemente, X₁ es un grupo alquilo; más preferiblemente X₁ es un grupo metilo.

15 Preferiblemente, A⁻ se selecciona de un haluro, fosfato o alquilsulfato.

Dentro de la presente solicitud de patente, cuando se indica un intervalo numérico, se entiende que todos los números individuales en dicho intervalo están incluidos. Por ejemplo, un intervalo desde 0 hasta 10 incluirá todos los números individuales 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. Lo mismo debe aplicarse a cualquier otro intervalo indicado.

20 La suma de porcentaje en peso de compuesto de diéster de amonio cuaternario (di-EQ) representado por la fórmula (I2) y compuesto de triéster de amonio cuaternario (tri-EQ) representado por la fórmula (I3) es de desde el 70 hasta el 100% en peso, preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso y más preferiblemente desde el 85 hasta el 100% en peso, basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a) tal como se definió anteriormente.

25 En el caso en que el porcentaje en peso de tri-EQ es 0, la suma de porcentaje en peso de di-EQ y tri-EQ corresponde al porcentaje en peso de compuesto de di-EQ.

30 La suma de porcentaje en peso de compuestos de éster de amonio cuaternario de fórmula (I2) y (I3) puede determinarse según métodos de RMN convencionales conocidos por el experto en la técnica.

35 En una realización particularmente preferida, el componente (a) comprende una mezcla de al menos un compuesto de monoéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), al menos un compuesto de diéster de amonio cuaternario fórmula (I2), y al menos un compuesto de triéster de amonio cuaternario de fórmula (I3), en el que m=n=p=2; R-C(O)- es un grupo acilo lineal en el que R₁ es un alquilo lineal o un alquenilo lineal que contiene desde 11 hasta 21 átomos de carbono, preferiblemente derivado de ácido graso de sebo (hidrogenado o no hidrogenado); R₂ y R₃ representa cada uno -OH, q es 0 (es decir el compuesto no está alcoxlado); X₁ es un grupo metilo; y A⁻ se selecciona de un haluro, fosfato o alquilsulfato, preferiblemente alquilsulfato. La suma de porcentaje en peso de compuesto de diéster de amonio cuaternario de fórmula (I2) y compuesto de triéster de amonio cuaternario de fórmula (I3) es de desde el 80 hasta el 100% en peso, basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a) y más preferiblemente desde el 85 hasta el 100% en peso. Un compuesto de este tipo puede producirse sometiendo a esterificación el ácido graso de sebo y trietanolamina y sometiendo a metilación posteriormente la esteramina así obtenida.

45 En otra realización de la presente invención, el componente (a) comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario representados por la fórmula (I1), (I2), (I3) tal como se definieron anteriormente, en las que

50 R₂ y R₃ representan independientemente -OH;

m, n y p representan cada uno el número 2.

El resto de variables tienen los significados tal como se indicaron anteriormente para la fórmula (I1), (I2), (I3).

55 En otra realización de la presente invención, el componente (a) comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario representados por la fórmula (I1), (I2), (I3) tal como se definieron anteriormente, en las que

60 R₂ representa -H, R₃ representa -OH,

m y p representan cada uno el número 2, y n representa el número 1.

El resto de variables tienen los significados tal como se indicaron anteriormente para la fórmula (I1), (I2), (I3).

65 En otra realización de la presente invención, el componente (a) comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario representados por la fórmula (I1), (I2), (I3), en las que

R₂ y R₃ representan -H,

m representa el número 2, y n y p representan cada uno el número 1

En otra realización de la presente invención, R₁ es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alqueno lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces; preferiblemente, el grupo alquilo o alqueno contiene desde 11 hasta 21 átomos de carbono.

Tal como se usa en el presente documento, el término “alquilo” se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que contiene desde 5 hasta 23 átomos de carbono.

Tal como se usa en el presente documento, el término “alqueniilo” se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal que contiene desde 5 hasta 23 átomos de carbono y desde una hasta 3 insaturaciones.

Los ejemplos de grupos alquilo lineales o ramificados o alquénilos lineales son alquilos o alquénilos derivados de aceites y grasas de plantas y animales, tales como aceite palma, coco, girasol, soja, oleína de palma, oliva, canola, bogol o sebo, posiblemente total o parcialmente hidrogenados y purificados, o ácidos grasos sintéticos tales como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúico o mezclas de los mismos. Preferiblemente se usan aceite de palma, aceite de coco, sebo y ácido graso de sebo hidrogenado, más preferiblemente se usan sebo y ácido graso de sebo hidrogenado.

Tal como se usa en el presente documento, el término “grupo alquilo que contiene un grupo aromático” se refiere al grupo alquilo tal como se definió anteriormente, sustituido por un grupo aromático, en el que “grupo aromático” se refiere a un grupo arilo o heteroarilo.

"Ariilo" se refiere a sistemas de anillos aromáticos que comprenden de 6 a 14 átomos de carbono, más particularmente de 6 a 10, incluso más particularmente 6 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos ariilo son un radical fenilo, naftilo, indenilo, fenantrilo o antracilo, preferiblemente un radical fenilo o naftilo. Dicho radical ariilo puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes tales como hidroxilo, mercapto, halo, alquilo, fenilo, alcóxilo, haloalquilo, nitró, ciano, dialquilamino, aminoalquilo, acilo y alcóxicarbonilo, tal como se definen en el presente documento.

“Alcoxilo” se refiere a un grupo alquilo tal como se definió anteriormente unido a un átomo de oxígeno (R-O-).

Los ejemplos de átomos de halógeno son Br, Cl, I y F.

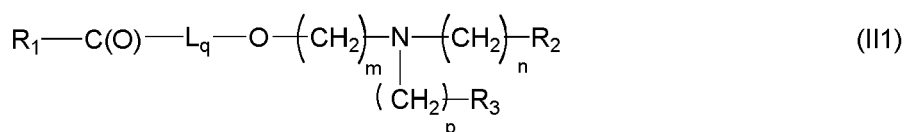
El término "heteroarilo" significa un anillo aromático monocíclico o policíclico que comprende átomos de carbono, átomos de hidrógeno, y uno o más heteroátomos, preferiblemente, de 1 a 3 heteroátomos, independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre. El grupo heteroarilo tiene de 3 a 15 miembros y preferiblemente de 4 a 8 miembros. Los ejemplos ilustrativos de grupos heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, piridinilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazilo, triazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, (1,2,3,) y (1,2,4)-triazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, tetrazolilo, furilo, tienilo, isoxazolilo, tiazolilo, fenilo, isoxazolilo y oxazolilo. Un grupo heteroarilo puede sustituirse o no sustituirse con uno o dos sustituyentes adecuados tales como hidroxilo, mercapto, halo, alquilo, fenilo, alcoxilo, haloalquilo, nitro, ciano, dialquilamino, aminoalquilo, acilo y alcóxicarbonilo, tal como se definen en el presente documento. Preferiblemente, un grupo heteroarilo es un anillo monocíclico, en el que el anillo comprende de 2 a 5 átomos de carbono y de 1 a 3 heteroátomos.

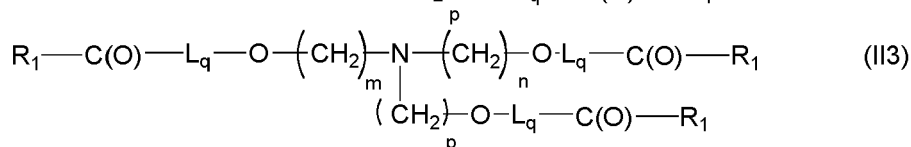
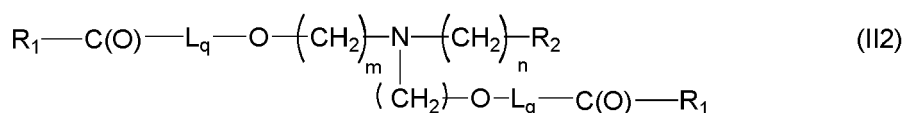
En una realización preferida de la presente invención, el componente (a) comprende al menos una mezcla de uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3), en las que

R₂ y R₃ representan independientemente -OH,

m, n y p representan cada uno el número 2.

En otra realización de la presente invención, el componente (a) puede comprender además una mezcla de al menos una o más mono, di o triesteramina de fórmula (II1), (II2), (II3):





en el que en la fórmula II1, II2, II3

R₁ es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces,

R₂ y R₃ representan cada uno independientemente -H o -OH,

L representa un grupo -(OCH₂CH₂)_a-(OCHR₄CH₂)_b-, en el que R₄ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a representa un número dentro del intervalo de 0 a 20, b representa un número dentro del intervalo de 0 a 6, y la suma de a+b representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 26,

m, n, p representan cada uno independientemente un número dentro del intervalo desde 1 hasta 4, y q representa un número con el intervalo desde 0 hasta 26. En el caso en el que es 2 o mayor, cada grupo L puede ser el mismo o diferente. Además, los grupos (L)_q contenidos en las diferentes ramificaciones dentro de los compuestos de fórmula (II1), (II2), (II3) pueden representar independientemente diferentes significados.

Los compuestos de esteramina de la invención puede someterse a etoxilación y/o propoxilación, ya que a y b pueden ser mayores de 0. El orden de secuencia de los grupos óxido de etileno y óxido de propileno no es crítico para la invención.

La suma de a+b representa preferiblemente el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 10, más preferiblemente desde 0 hasta 6, el más preferido es 0.

En otra realización de la presente invención, en la mezcla de al menos una o más de mono, di o triesteraminas de fórmula (II1), (II2), (II3) contenidas en el componente (a) de la composición según la presente invención, las variables contenidas en las mismas tienen los siguientes significados:

R₂ y R₃ representan independientemente -OH,

m, n y p representan cada uno el número 2.

El resto de variables tienen los significados tal como se indicaron anteriormente para las fórmulas (II1), (II2), (II3).

En otra realización de la presente invención, en la mezcla de al menos una o más de mono, di o triesteraminas de fórmula (II1), (II2), (II3) contenidas en el componente (a), las variables contenidas en las mismas tienen los siguientes significados:

R₂ representa -H, y R₃ representa -OH,

m, p representan cada uno el número 2, y n representa el número 1.

El resto de variables tienen los significados tal como se indicaron anteriormente para las fórmulas (II1), (II2), (II3).

En otra realización de la presente invención, en la mezcla de al menos una o más de mono, di o triesteraminas de fórmula (II1), (II2), (II3) contenidas en el componente (a), las variables contenidas en las mismas tienen los siguientes significados:

R₂ y R₃ representan -H,

m representa el número 2, y n y p representan cada uno el número 1

En otra realización de la presente invención, R₁ es un alquilo lineal o ramificado o un grupo alquenilo lineal o ramificado que contiene de 11 a 21 átomos de carbono, en el que en las fórmulas II1, II2, II3, cada R₁ puede representar independientemente la misma o diferente cadena alquílica lineal o ramificada.

Los ejemplos de alquilo lineal o ramificado o alquenilo grupos son productos obtenidos de aceites y grasas de plantas y animales, tales como aceite de palma, coco, girasol, soja, oleína de palma, oliva, canola, bogol o sebo, posiblemente total o parcialmente hidrogenados y purificados, o ácidos grasos sintéticos tales como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúico o mezclas de los mismos. Preferiblemente se usan aceite de palma, aceite de coco, sebo y ácido graso de sebo hidrogenado, más preferiblemente se usan sebo y ácido graso de sebo hidrogenado.

Preparación del componente (a)

El componente (a) comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario según la invención. Esta mezcla puede prepararse mediante i) esterificación, haciendo reaccionar un ácido graso (por ejemplo, pero sin limitarse a, ácido oleico, aceite de palma, sebo, posiblemente total o parcialmente hidrogenados) con una alcanolamina (por ejemplo, pero sin limitarse a, trietanolamina, metildietanolamina o dimetiletanolamina) para obtener una mezcla que contiene una esteramina, y ii) someter a cuaternización la mezcla con un agente alquilante.

i) Condiciones de esterificación:

La reacción entre el ácido graso y la alcanolamina es una esterificación, y puede realizarse de una manera conocida, tal como se describe, por ejemplo, en el documento ES-A-2021900. Preferiblemente, la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura de entre 120°C y 220°C, durante un periodo de 2-10 horas, preferiblemente a una presión reducida de aproximadamente 5 a 200 mbar y en presencia de uno de los catalizadores conocidos para la esterificación, tal como ácido hipofosforoso o ácido paratoluenosulfónico, y también en presencia de cualquiera de los estabilizadores y antioxidantes habituales tales como tocoferoles, BHT, BHA, etc.

La razón de ácido graso con respecto a amina es de desde 0,60 hasta 1 mol de ácido graso por 1 mol de grupo hidroxilo de la alcanolamina, preferiblemente desde 0,80 hasta 1 mol de ácido graso por 1 mol de grupo hidroxilo de la alcanolamina.

En una realización de la presente invención, el componente (a) comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3), en las que $m=n=p$; $R_1-C(O)-$ es un grupo acilo lineal en el que R_1 es un grupo alquilo o alquenilo que contiene desde 11 a 21 átomos de carbono, preferiblemente derivado de ácido graso de sebo (hidrogenado o no hidrogenado); R_2 y R_3 representan cada uno -OH, q es 0 (es decir, el compuesto no está etoxilado); X_1 es un grupo metilo; y A^- se selecciona de un haluro, fosfato o alquilsulfato, preferiblemente alquilsulfato. Tal compuesto puede producirse sometiendo a esterificación ácido graso de sebo y trietanolamina, en el que la razón de ácido graso de sebo con respecto a amina es de 0,83 mol de ácido graso de sebo por 1 mol de grupo hidroxilo de la trietanolamina, y sometiendo a metilación posteriormente la esteramina así obtenida.

En otra realización de la presente invención, el componente (a) comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3) en las que $m=p$, $R_1-C(O)-$ es un grupo acilo lineal en el que R_1 es un alquilo lineal o alquenilo que contiene desde 11 hasta 21 átomos de carbono, preferiblemente derivado de ácido graso de sebo (hidrogenado o no hidrogenado); R_2 representa -H, R_3 representa -OH, q es 0 (es decir, el compuesto no está etoxilado); X_1 es un grupo metilo; y A^- se selecciona de un haluro, fosfato o alquilsulfato, preferiblemente alquilsulfato. Tal compuesto puede producirse sometiendo a esterificación ácido graso de sebo y metildietanolamina, en el que la razón de ácido graso de sebo con respecto a amina es de 1 mol de ácido graso de sebo por 1 mol de grupo hidroxilo de la metildietanolamina, y sometiendo a metilación posteriormente la esteramina así obtenida.

El producto resultante de la reacción de esterificación comprende una mezcla de mono, di y triésteres de ácidos grasos. El producto también puede contener alcanolamina libre y ácido graso libre. El progreso de la reacción puede monitorizarse usando técnicas convencionales, por ejemplo, CCF o HPLC. La reacción, por ejemplo, puede monitorizarse por el consumo del ácido graso.

ii) Cuaternización:

La cuaternización del producto de la reacción de esterificación de alcanolamina con el ácido graso se realiza de una manera conocida, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A-9101295. Los agentes alquilantes preferidos incluyen, pero no se limitan a, cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o mezclas de los mismos. La cuaternización puede tener lugar a granel o en un disolvente, a temperaturas que oscilan desde 40°C hasta 100°C. Si se emplea un disolvente, entonces los materiales de partida y/o el producto debe ser soluble en el disolvente en la medida necesaria para la reacción (los posibles disolventes pueden ser los mismos disolventes que los usados como componente (b) tal como se definen a continuación). La cuaternización puede llevarse a cabo a temperaturas entre 40°C y 100°C. La composición que resulta del procedimiento de cuaternización comprende compuestos de éster cuaternizados que tienen uno (monoesterquat), dos (diesterquat) o tres (triesterquat) grupos éster. El producto también puede contener esteramina, alcanolamina cuaternizada y pequeñas cantidades del ácido graso no reaccionado.

En una realización de la presente invención, la composición que resulta del procedimiento de cuaternización comprende además una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triesteramina.

5 En otra realización de la presente invención, la composición que resulta del procedimiento de cuaternización comprende además una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triesteramina, en la que la mezcla de compuestos de esteramina se obtiene de la cuaternización parcial del producto de la reacción de esterificación. La reacción de cuaternización puede tener lugar en un grado de desde el 25% hasta el 95% de la totalidad de la reacción.

10 En otra realización de la presente invención, la composición que resulta del procedimiento de cuaternización comprende además una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triesteramina, en la que la mezcla de compuestos de esteramina se añade a la mezcla después del procedimiento de cuaternización. La mezcla de compuestos de esteramina añadidos a la mezcla después de la etapa de cuaternización puede obtenerse usando las mismas condiciones de reacción descritas previamente para obtener la mezcla de precursores de esteramina para la
15 mezcla de compuestos de éster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3).

En una realización de la presente invención, la mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3) se obtiene de una mezcla de esteraminas obtenida mediante esterificación de trietanolamina y sebo o ácido graso de sebo hidrogenado, en la que el grado de cuaternización es de desde el 25
20 hasta el 95%.

En otra realización de la presente invención, la mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3) se obtiene de una mezcla de esteraminas obtenida mediante esterificación de metildietanolamina y sebo o ácido graso de sebo hidrogenado, en la que el grado de cuaternización es de desde
25 el 25 hasta el 95%.

La preparación del componente (a) puede realizarse mediante la selección de las razones apropiadas de los reactantes o mediante la selección de las cantidades apropiadas de componentes según el experto en la técnica.

30 Compuesto (b): Disolvente

La presente invención comprende un componente (b), comprendiendo dicho componente al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites animales, y en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso. o más, basándose en el peso total de la
35 composición.

En otra realización de la invención, los disolventes preferidos son aceites minerales, especialmente preferidos son aceites de parafina o mezclas de aceites de parafina con parafinas macrocristalinas y parafinas microcristalinas; y grasas y aceites vegetales y animales tales como aceite de colza, aceite de palma o sebo.

40 *Aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo:*

Los aceites minerales, parafinas y ceras adecuados de petróleo según la presente invención son:

45 - aceites aromáticos, que son una mezcla de aceites minerales de petróleo con un alto contenido de componentes que tienen anillos de tipo aromático,

- aceites minerales blancos, que son derivados del petróleo muy refinados, usados generalmente como portadores, excipientes y lubricantes en diferentes aplicaciones industriales,

50 - aceites de parafina, que son derivados del petróleo ricos en componentes de parafina y tienen baja densidad y una viscosidad variable,

55 - parafinas macrocristalinas, que son derivados del petróleo que contienen principalmente cadenas de carbonos lineales con un peso molecular comprendido entre 250 y 500 y, aunque son sólidas a temperatura ambiente, tienen bajos puntos de fusión, comprendidos habitualmente entre 40°C y 70°C,

60 - parafinas microcristalinas, que son derivados del petróleo y son principalmente hidrocarburos saturados en los que son predominantes cadenas lineales con ramificaciones cortas (isoparafinas). Tienen habitualmente pesos moleculares medios comprendidos entre 500 y 800, y son sólidas a temperatura ambiente, teniendo puntos de fusión comprendidos entre 70°C y 100°C.

Grasas y aceites animales o vegetales

65 Las grasas y aceites animales o vegetales adecuados según la presente invención son ésteres de ácidos alcanocarboxílicos lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados con una longitud de cadena de 1 hasta 30

átomos de carbono y alcoholes lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados con una longitud de cadena de 1 hasta 30 átomos de carbono, del grupo de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados con una longitud de cadena de 1 hasta 30 átomos de carbono. Estos aceites pueden seleccionarse ventajosamente del grupo que consiste en miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isoocitilo, estearato de isononilo, isononanoato de isononilo, laurato de 2-etilhexilo, palmitato de 2-etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, estearato de 2-hexildecilo, isoestearato de 2-etilhexilo, palmitato de 2-octildodecilo, palmitato de cetilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, erucato de erucilo, así como mezclas sintéticas, semisintéticas y naturales de tales ésteres, tales como aceite de jojoba (una mezcla natural de ésteres de ácidos monocarboxílicos monoinsaturados con una cadena C18-C24 con también monoalcoholes monoinsaturados y con una cadena C18-C24 de longitud). Otros aceites adecuados del tipo de los ésteres de alcoholes y ácidos alcanocarboxílicos saturados son ésteres metílicos de ácidos grasos, preferiblemente ésteres metílicos de ácidos grasos C6-C24 de grasas y aceites animales y vegetales tales como aceite de algodón, cártamo, coco, colza, linaza, palma, palmiste, girasol, oleína, oliva, orujo de oliva, ricino, sebo, soja, bogol, etc., posiblemente total o parcialmente hidrogenados, así como purificados o ácidos grasos sintéticos tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúrico, o mezclas de los mismos.

Otras grasas y aceites animales o vegetales adecuados según la presente invención son triglicéridos de ácidos grasos, específicamente ésteres de triglicerina de ácidos alcanocarboxílicos lineales y/o ramificados, saturados y/o insaturados con una longitud de cadena de 6 hasta 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 hasta 18 átomos de carbono. Los de ácidos grasos que esterifican diferentes posiciones de la glicerina pueden ser diferentes, dando lugar a una gran cantidad de posibles combinaciones, incluyendo combinaciones posicionales. La posición de los diferentes ácidos grasos en triglicéridos naturales no es aleatoria, sino que depende del origen de la grasa. Los triglicéridos más simples son los constituidos por un único ácido graso. Los triglicéridos de ácidos grasos pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en aceites sintéticos, semisintéticos y naturales, como por ejemplo, grasas y aceites animales tales como sebo de vaca, manteca de cerdo, aceite de hueso, grasas y aceites de animales acuáticos (pescado, tal como arenque, bacalao o sardina; cetáceos; etc.); y grasas y aceites vegetales tales como aceite de aguacate, aceite de almendra, aceite de avellana, aceite de palma babasú, aceite de borragináceas, aceite de cacahuete, aceite de canola, aceite de cáñamo, aceite de cardo maría, aceite de cártamo, aceite de chufa, aceite de coco, aceite de colza, aceite de agenzuz común, aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de nuez de macadamia, aceite de maíz, aceite de nuez, aceite de oliva y sus subproductos tales como aceite de orujo de oliva, aceite de palma y sus fracciones tales como oleína de palma y estearina de palma, aceite de onagra, aceite de escaramujo, aceite ricino, aceite de salvado de arroz, aceite de hueso de albaricoque, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de calabaza, aceite de palmiste y sus fracciones tales como oleína de palmiste y estearina de palmiste, aceite de pepitas de uva, aceite de sésamo, aceite de soja, manteca de cacao, manteca de karité y similares.

Desde el punto de vista medioambiental, se prefieren grasas y aceites animales y vegetales como disolvente, ya que así se evita el uso de derivados del petróleo. Aunque para el experto en la técnica será evidente que, alternativamente, también pueden combinarse grasas y aceites animales y vegetales con aceites minerales, parafinas y ceras de petróleo, de manera que el disolvente resultante tenga propiedades adecuadas desde el punto de vista medioambiental (biodegradabilidad, ecotoxicidad, etc.) La composición según la presente invención puede contener componentes adicionales.

En una realización preferida de la invención, la composición comprende:

- (a) una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3) en la que en dicho componente (a) la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso y más preferiblemente desde el 85 hasta el 100% en peso; y en la que el componente (a) comprende además al menos una mezcla de una o más mono, di o triesteraminas de fórmula (II1), (II2), (II3).

- (b) al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición.

Preferiblemente, las composiciones definidas anteriormente se destinan a impedir el apelmazamiento de fertilizantes sólidos.

Composiciones antiapelmazamiento de la invención

Tal como se indicó anteriormente, la composición de la presente invención comprende

- un componente (a) que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio

cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3); en el que en dicho componente la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso basándose en el peso total del componente (a);

5 - un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales, en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición.

10 En una realización de la presente invención, el componente (a) comprende además una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triesteramina de fórmula (II1), (II2), (II3) que resultó del procedimiento de cuaternización parcial para obtener la mezcla de compuesto de mono, di o triamonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3).

15 En otra realización de la presente invención, el componente (a) comprende además una mezcla de al menos una o más mono, di o triesteraminas de fórmula (II1), (II2), (II3), que se añadieron a la mezcla después del procedimiento de cuaternización realizado para obtener la mezcla de mono, di o triesteramina de fórmula (I1), (I2), (I3).

En otra realización de la invención, la composición comprende

20 - un componente (a) que comprende al menos una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3); en el que en dicho componente la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso basándose en el peso total del componente (a);

25 - un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales, en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición; en el que la cantidad de agua de la composición es del 1% en peso o menos, preferiblemente el 0,5% en peso o menos.

En otra realización de la invención, la composición comprende

35 - un componente (a) que comprende al menos una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3); en el que en dicho componente la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 al 100% en peso basándose en el peso total del componente (a); y en el que el componente (a) comprende además una mezcla de al menos uno o más compuesto de mono, di o triesteramina de fórmula (II1), (II2), (II3)

40 - un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales, en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición; en el que la cantidad de agua de la composición es del 1% en peso o menos, preferiblemente el 0,5% en peso o menos.

45 En una realización preferida, la composición de la presente invención consiste en

50 - un componente (a) que comprende al menos una mezcla de compuesto de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1),(I2), (I3); en el que en dicho componente (a) la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso basándose en el peso total del componente (a) y más preferiblemente desde el 85 hasta el 100% en peso;

55 - un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales, y en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición.

En otra realización preferida, la composición de la presente invención consiste en

60 - un componente (a) que comprende al menos una mezcla de compuesto de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3); en el que en dicho componente (a) la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a), preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso basándose en el peso total del componente (a) y más preferiblemente desde el 85 hasta el 100% en peso; y en el que el componente (a) comprende además una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triesteramina de fórmula (II1), (II2), (II3)

- un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales, y en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición

En una realización particularmente preferida, el componente (a) comprende una mezcla de al menos un compuesto de monoéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), al menos un compuesto de diéster de amonio cuaternario de fórmula (I2), y al menos un compuesto de triéster de amonio cuaternario de fórmula (I3), en las que $m=n=p=2$; R-C(O)- es un grupo acilo lineal en el que R₁ es un alquilo lineal o alqueno que contiene de desde 11 hasta 21 átomos de carbono, preferiblemente derivado de ácido graso de sebo (hidrogenado o no hidrogenado); R₂ y R₃ representan cada uno -OH, q es 0 (es decir, el compuesto no está alcoxilado); X₁, es un grupo metilo; y A⁻ se selecciona de un haluro, fosfato o alquilsulfato, preferiblemente alquilsulfato. Un compuesto de este tipo puede producirse sometiendo a esterificación ácido graso de sebo y trietanolamina, en el que la razón de ácido graso de sebo con respecto a amina es de 0,83 mol de ácido graso de sebo por 1 mol de grupo hidroxilo de la trietanolamina y sometiendo a metilación posteriormente la esteramina así obtenida, en el que el grado de cuaternización es de desde el 25 hasta el 95%. Esta mezcla se combina preferiblemente con un disolvente seleccionado de grasas y aceites vegetales y animales, también puede combinarse con aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo.

Las composiciones según la invención para impedir el apelmazamiento y la formación de costras en fertilizantes sólidos comprenden preferiblemente los componentes individuales en las siguientes cantidades, expresadas como porcentaje en peso, con respecto al peso total de la composición:

- del 5% al 35% de una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de componente (a)

- del 50% al 95% de componente (b)

Preferiblemente, la mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de componente (a) está contenida en una cantidad, expresada como porcentaje en peso, del 10% al 30%, más preferiblemente del 15% al 25%.

Preferiblemente, el componente (b) está contenido en una cantidad, expresada como porcentaje en peso, del 55% al 90%, más preferiblemente del 65% al 85%.

En una realización preferida de la invención el componente (b) comprende aceites minerales, parafinas, ceras de petróleo, o mezclas de los mismos.

En otra realización preferida de la invención, la composición comprende el componente (b) que comprende grasas y aceites animales y vegetales.

En una realización preferida de la invención, la composición comprende, en las cantidades indicadas expresadas como porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición:

- del 5% al 35% de una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de componente (a), y hasta el 25% de una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o trieteramina de fórmula (II1), (II2), (II3) de componente (a);

- del 50% al 95% de componente b)

Preferiblemente, la mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de componente (a) está contenida en una cantidad, expresada como porcentaje en peso, del 10% al 30%, más preferiblemente del 15% al 25%.

Preferiblemente, la mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o trieteramina de fórmula (II1), (II2), (II3) está contenida en una cantidad, expresada como porcentaje en peso, de hasta el 15%, más preferiblemente de hasta el 10%.

Preferiblemente, el componente (b) está contenido en una cantidad, expresada como porcentaje en peso, del 55% al 90%, más preferiblemente del 65% al 85%.

En otra realización de la invención, la composición comprende, en las cantidades indicadas expresadas como porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición:

- del 5% al 35% de una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de componente (a), y hasta el 25% de una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o trieteramina de fórmula (II1), (II2), (II3) de componente (a)

- del 50% al 95% de componente b)

en el que la cantidad de agua en la composición es del 1% en peso o menos, preferiblemente el 0,5% en peso o menos.

En otra realización preferida de la invención, en la composición de la invención que comprende los componentes (a) y (b), el componente (b) comprende aceites minerales, parafinas y/o ceras de petróleo.

En otra realización de la invención, la composición preferida es la que comprende el componente (b) que comprende grasas y aceites animales y vegetales.

Las composiciones de la presente invención pueden obtenerse con un procedimiento convencional para mezclar los diferentes componentes, bien conocido por el experto en la técnica. Por ejemplo, los diferentes componentes pueden mezclarse en estado fundido y una vez que la mezcla se ha homogeneizado, se envasa y posiblemente se enfría.

Las composiciones objeto de la presente invención tienen, en relación con los fertilizantes sólidos, un amplio campo de aplicaciones, ya que son eficaces tanto para fertilizantes simples granulares como para complejos granulares. Son adecuadas para fertilizantes simples granulares y complejos granulares del tipo N, NP, NK y NPK, siendo especialmente preferibles para fertilizantes complejos granulares del tipo NPK y AN.

El uso de composiciones objeto de esta invención en fertilizantes sólidos proporciona dichos fertilizantes con una resistencia eficaz contra el apelmazamiento, haciendo que los fertilizantes muestren excelentes propiedades con respecto a su descomposición, incluso después de su periodo de transporte y almacenamiento. Dicho uso también forma parte de la invención.

Otro objeto de la invención es el procedimiento para aplicar las composiciones antiapelmazamiento. Estos procedimientos son bien conocidos por el experto en la técnica y consisten, por ejemplo, pero sin limitarse a, en aplicar las composiciones según la invención, en estado fundido, por medio de una técnica de pulverización, sobre la superficie del fertilizante sólido, una vez que tal fertilizante se ha fabricado.

La cantidad de aditivo que va a aplicarse sobre la superficie del fertilizante dependerá en cada caso de las condiciones de humedad, tiempo de almacenamiento y temperatura esperadas durante el almacenamiento del fertilizante, aunque pueden obtenerse buenos resultados cuando dichas composiciones se aplican sobre el fertilizante en proporciones comprendidas entre 500 y 5000 ppm con respecto al peso del fertilizante, preferiblemente entre 700 y 3000 ppm.

Las composiciones de fertilizantes, en las que se recubren fertilizantes sólidos aplicando sobre la superficie una composición según la invención también forman parte de la invención. Una composición según la invención puede aplicarse a ambos tipos de fertilizantes, fertilizantes simples granulares y fertilizantes complejos granulares, siendo especialmente preferible para fertilizantes complejos granulares del tipo NPK y para el tipo nitrato de amonio.

Los siguientes ejemplos se dan para proporcionar al experto en la técnica una explicación suficientemente clara y completa de la presente invención, pero no deben considerarse como limitativos de los aspectos esenciales de su contenido, tal como se expone en las partes precedentes de esta descripción.

Ejemplos

La primera parte de la sección de ejemplos se refiere a la preparación de las composiciones de la presente invención.

La segunda parte de la sección de ejemplos se refiere al rendimiento de la propiedad antiapelmazamiento de las composiciones de la presente invención.

Ejemplo 1

Preparación del componente a (a1 a a5)

Preparación del componente a1

Se introdujeron 453,6 g de ácido de sebo en una atmósfera inerte en un reactor, y se añadieron 124,6 g de trietanolamina con agitación. Se calentó la mezcla durante al menos 4 horas a 160-180°C para eliminar el agua de la reacción. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante un ensayo de valor de ácido que determina la acidez residual para obtener una esterificación de al menos el 90 al 95% de los ácidos grasos.

Se obtuvieron 548,0 g de producto, y se añadieron 99,9 g de sulfato de dimetilo a la mezcla con agitación a una temperatura de 40-90°C. Después de tres horas de digestión, se obtuvieron 648,0 g de producto. Se determinó la composición del producto con resonancia magnética nuclear de ¹H (1H-RMN) a 500 MHz, usando piridina como

disolvente y TMS como referencia. Los porcentajes, en peso, de los di y triésterquats medidos en las muestras se normalizan sobre la base del 100%.

La suma de porcentaje en peso de compuesto de diéster y triéster de amonio cuaternario es del 87,6%.

Preparación de los componentes a2 a a5

Todos los otros componentes (a2 a a5) usados para preparar las composiciones antiapelmazamiento en la tabla 1 se prepararon de manera análoga a a1. Si el procedimiento de cuaternización requiere un disolvente para mejorar su trabajabilidad, el producto esterificado se diluye en el mismo disolvente tal como se usa como el compuesto (b) de la composición antiapelmazamiento según sea necesario para permitir la reacción.

La tabla 1 resume la suma de porcentajes en peso y la razón de mol de ácido graso por mol de grupo hidroxilo de la alcanolamina de todos los compuestos de amonio cuaternario preparados a1 a a5:

TABLA 1

Componente (a)	Ácido graso	Alcanolamina	% de suma en peso de di-EQ + tri-EQ	Razón en moles de COOH: moles de OH de alcanolamina
a1	Sebo	Trietanolamina	87,6	0,66:1
a2	Sebo	Trietanolamina	97,2	0,83:1
a3	Sebo hidrogenado	Trietanolamina	88,7	0,66:1
a4	Sebo hidrogenado	Trietanolamina	97,5	0,83:1
a5	Sebo	Metildietanolamina	99,4	1:1

Ejemplos 2 a 9

Preparación de composiciones antiapelmazamiento A, B, C, D, E, F, G, H

Las composiciones A, B, C, D, E, F, G y H según la presente invención se detallan en la tabla 2. Las cantidades de los componentes indicados se expresan como partes en peso de cada componente añadido a cada composición, y se prepararon según el siguiente método general:

se cargó el disolvente en un recipiente dotado de agitación, a la temperatura necesaria para lograr una buena fluidez en el producto final, máximo 90°C. Se mantuvo la agitación y se añadió el componente a correspondiente (a1, a2, a3, a4, a5), manteniendo la misma temperatura. Se dejó la mezcla con agitación durante 30 minutos a la misma temperatura. Se realiza posteriormente la descarga y el envasado.

TABLA 2

Composiciones antiapelmazamiento

Componentes	A	B	C	D	E	F	G	H
a1	20,0	---	---	---	20,0	---	---	---
a2	---	20,0	---	20,0	---	---	---	---
a3	---	---	---	---	---	20,0	---	20,0
a4	---	---	---	---	---	---	20,0	---
a5	---	---	20,0	---	---	---	---	---
Aceite de palma refinado (LIPSA)	80,0	80,0	---	---	---	80,0	80,0	---
Aceite de proceso de parafina SN-100	---	---	---	80,0	80,0	---	---	80,0
Aceite de colza en bruto (Gustav Heess)	---	---	80,0	---	---	---	---	---

Ejemplo 10

Método de evaluación de la actividad antiapelmazamiento: prueba acelerada de apelmazamiento

Se trató una parte de fertilizante a base de urea ((18.5.7) NPK complejo granular), con las composiciones E y H descritas en la tabla 2, (tipo perlado) por medio de pulverización de dichas composiciones fundidas del fertilizante, en una mezcladora rotativa, a una dosis de 1000 ppm con respecto al peso del fertilizante (1 kg/Tm).

Las muestras representativas respectivas de fertilizante tratadas con las composiciones antiapelmazamiento según la invención, y del fertilizante no tratado, se sometieron a una prueba acelerada de apelmazamiento. La prueba consistía en las siguientes etapas: en primer lugar, se introdujeron 90 g de fertilizante en tubos de ensayo metálicos perforados cilíndricos con una altura de 60 mm y un diámetro de 45 mm, que puede abrirse longitudinalmente para extraer las muestras, usándose 2 tubos de ensayo para cada muestra de fertilizante. Una vez que se habían introducido las muestras en los tubos, se sometieron a una presión de 1,26 kg/cm² en un dinamómetro INSTRON, modelo 1011. Se mantuvieron los tubos de ensayo, a la presión indicada previamente, a una humedad relativa (H.R.) del 80% y a una temperatura de 20°C durante un periodo de 7 horas en una cámara climática HERAEUS, modelo HC 2057. Posteriormente, se cambiaron las condiciones climáticas, pasando a una H.R. del 20% y 40°C durante un periodo de 3 días.

Finalmente, se dejaron los tubos de ensayo a temperatura y humedad ambiental.

El primer aspecto que se evaluó es la aglomeración del fertilizante. El promedio de aglomeración en porcentaje es una medida de la extensión de la aglomeración experimentada por la muestra. La segunda medida es la resistencia a la rotura. La última se mide en el dinamómetro ya indicado, a una velocidad de 10 mm/minuto. El resultado obtenido se expresa como la resistencia a la rotura promedio en kg.

Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Resultados de las pruebas de apelmazamiento

Aditivo (Dosificación: 1 kg/Tm)	Promedio en % de aglomeración antes de la rotura	Resistencia promedio a la rotura (kg)
E	100	3,3
H	100	4,1
Blanco sin tratar	100	26,0

Ejemplo 11Método de evaluación de la actividad antiapelmazamiento: prueba acelerada de apelmazamiento

Se sometieron a prueba otras composiciones según la presente invención siguiendo el método descrito en el ejemplo 10, esta vez con un fertilizante granular NPK con la siguiente composición: el 13,6% de N; el 4,1% de P₂O₅ (soluble en agua); el 20,2% de K₂O (soluble en agua) a una dosis de 2000 ppm con respecto al peso del fertilizante (2 kg/Tm). Se mantuvieron los tubos de ensayo, a la presión indicada en el ejemplo 10, a una humedad relativa (H.R.) del 80% y a una temperatura de 20°C durante un periodo de 15 horas en una cámara climática HERAEUS, modelo HC 2057. Posteriormente, se cambiaron las condiciones climáticas, pasando a una H.R. del 20% y 40°C durante un periodo de 3 días.

Se sometieron a prueba algunas composiciones descritas en los ejemplos 1 a 9.

El resultado obtenido se expresa como el promedio de aglomeración en porcentaje y si la aglomeración ha sido completa, también como la resistencia a la rotura promedio en kg.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

Resultados de las pruebas de apelmazamiento

Aditivo (Dosificación: 2 kg/T)	% de aglomeración antes de la rotura	Resistencia promedio a la rotura (kg)
A	100,0	6,3

B	64,1	1,2
C	100,0	5,4
D	81,3	0,0
F	100,0	7,3
G	100,0	4,9
Blanco sin tratar	100,0	17,3

A partir de los resultados obtenidos, se deduce, como en el ejemplo 10, que algunas composiciones de la invención proporcionan buenos resultados como agentes antiapelmazamiento. Las composiciones B y D son especialmente preferidas para este fertilizante.

Ejemplo 12

Método de evaluación de la actividad antiapelmazamiento: prueba acelerada de apelmazamiento

Se sometieron a prueba otras composiciones según la presente invención siguiendo el método descrito en el ejemplo 10, esta vez con el nitrato de amonio granular con el 33,5% de nitrógeno de la fábrica Tertre (Bélgica) de la antigua compañía KEMIRA GROWHOW a una dosis de 2000 ppm con respecto al peso del fertilizante (2 kg/Tm).

Se mantuvieron los tubos de ensayo, a la presión indicada en el ejemplo 2, a una humedad relativa (H.R.) del 80% y a una temperatura de 20°C durante un periodo de 15 horas en una cámara climática HERAEUS, modelo HC 2057. Posteriormente, se cambiaron las condiciones climáticas, pasando a una H.R. del 20% y 40°C durante un periodo de 3 días.

Se sometieron a prueba algunas composiciones ya descritas en los ejemplos 1 a 9. El resultado obtenido se expresa como el promedio de aglomeración en porcentaje y si la aglomeración ha sido completa, también como la resistencia a la rotura promedio en kg.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

TABLA 5

Resultados de las pruebas de apelmazamiento

Aditivo (Dosificación: 2 kg/T)	% de aglomeración antes de la rotura	Resistencia promedio a la rotura (kg)
F	100,0	27,9
G	100,0	17,0
Blanco sin tratar	100,0	220,0

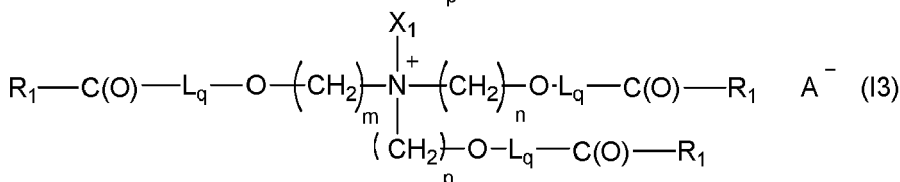
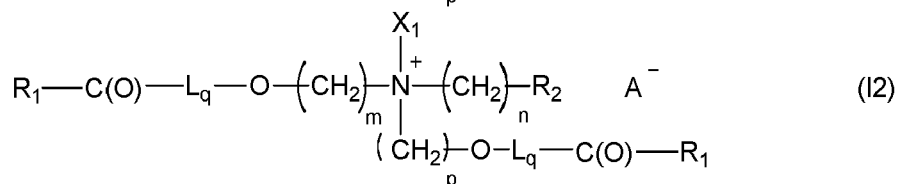
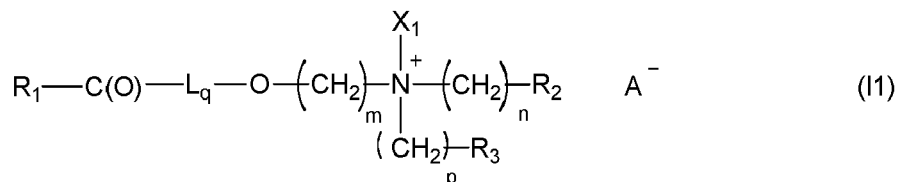
A partir de los resultados obtenidos, puede observarse que las composiciones de la presente invención pueden usarse como agentes antiapelmazamiento para fertilizantes sólidos, proporcionando buenos resultados en su rendimiento.

Las modificaciones que no afecten, alteren, cambien o modifiquen los aspectos esenciales de las composiciones descritas se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición para impedir el apelmazamiento de fertilizantes sólidos que comprende

5 - al menos un componente (a) que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3)



10 en la que en la fórmula I1, I2 e I3

15 R_2 y R_3 representan cada uno independientemente -H o -OH;

X_1 representa un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquilo que contiene un grupo aromático;

20 R_1 es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces;

25 L representa un grupo $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-(\text{OCHR}_4\text{CH}_2)_b-$, en el que R_4 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a representa un número dentro del intervalo de 0 a 20, b representa un número dentro del intervalo de 0 a 6, y la suma de a+b representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 26;

m, n y p representan cada uno independientemente un número dentro del intervalo desde 1 hasta 4, q representa un número dentro del intervalo desde 0 hasta 26 y A^- representa un anión.

30 en la que en dicho componente (a) la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 75 hasta el 100% en peso, basándose en el peso de componente (a)

35 - al menos un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el disolvente se selecciona de aceites minerales, parafinas y ceras derivados de petróleo y grasas y aceites vegetales y animales, y en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula (I1) y (I2), R_2 y R_3 representan independientemente -OH o $-\text{O}-\text{L}_q-\text{C}(\text{O})-\text{R}_1$.

40 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque en la fórmula (I1), (I2), (I3), m, n y p representan el número 2.

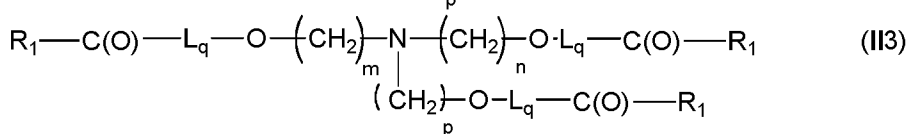
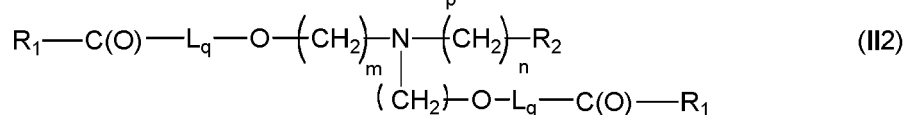
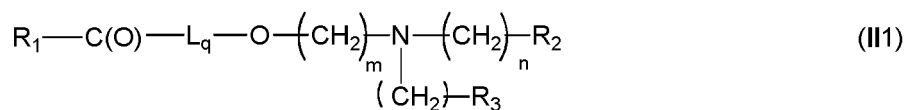
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1, y 3, caracterizada porque en la fórmula (I1) y (I2), R_2 representa -H.

45 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizada porque en la fórmula (I1), (I2), (I3), m y p representan el número 2 y n representa el número 1.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en la fórmula (I1), (I2),

(I3), R₁ representa independientemente un alquilo lineal o ramificado o un grupo alquenilo lineal que contiene de 11 a 21 átomos de carbono.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la composición que comprende el componente (a) y el componente (b) comprende además un componente (c), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de monoesteramina, diesteramina o triesteramina de fórmula (II1), (II2), (II3)



en la que en la fórmula II1, II2, II3

R₂ y R₃ representan cada uno independientemente -H o -OH,

R₁ es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces.

L representa un grupo -(OCH₂CH₂)_a-(OCHR₄CH₂)_b-, en el que R₄ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a representa un número dentro del intervalo de 0 a 20, b representa un número dentro del intervalo de 0 a 6, y la suma de a+b representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 26.

m, n, p representan cada uno independientemente un número dentro del intervalo desde 1 hasta 4, y q representa un número con el intervalo desde 0 hasta 26.

La suma de a+b representa preferiblemente el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 10, más preferiblemente desde 0 hasta 6, el más preferido es 0.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los componentes están comprendidos en las siguientes cantidades, expresadas como porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición:

componente (a): del 5% al 35%

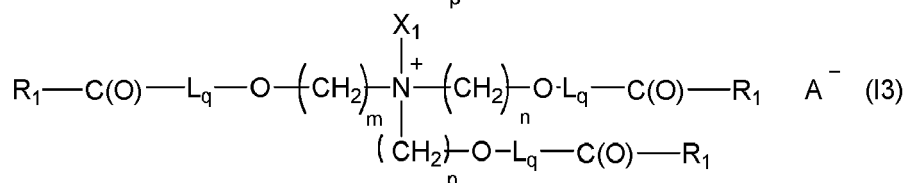
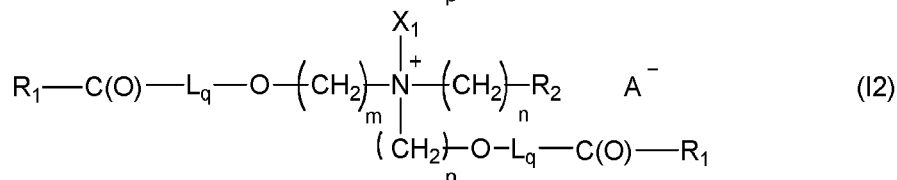
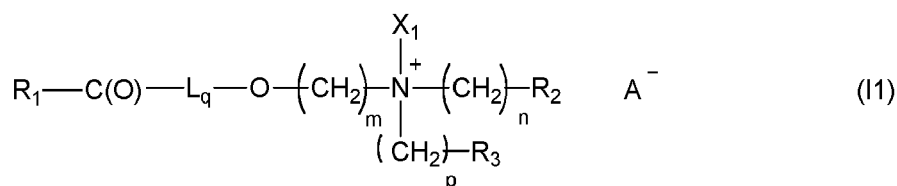
componente (b): del 50% al 95%.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición que comprende el componente (a) y el componente (b) comprende además hasta el 25% de al menos un compuesto de esteramina de fórmula (II) según la reivindicación 8.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la cantidad de agua de la composición es del 1% en peso o menos.

11. Uso de una composición para impedir el apelmazamiento de fertilizantes sólidos que comprende

al menos un componente (a), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3)



5 en la que en la fórmula I1, I2 e I3

R_2 y R_3 representan cada uno independientemente -H o -OH;

10 X_1 representa un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquilo que contiene un grupo aromático;

R_1 es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces;

15 L representa un grupo $-(OCH_2CH_2)_a-(OCHR_4CH_2)_b-$, en el que R_4 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a representa un número dentro del intervalo de 0 a 20, b representa un número dentro del intervalo de 0 a 6, y la suma de a+b representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 26;

20 m, n y p representan cada uno independientemente un número dentro del intervalo desde 1 hasta 4, q representa un número dentro del intervalo desde 0 hasta 26 y A^- representa un anión

25 en la que en dicho componente (a) la suma de porcentaje en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 75 hasta el 100% en peso, basándose en el peso de componente (a)

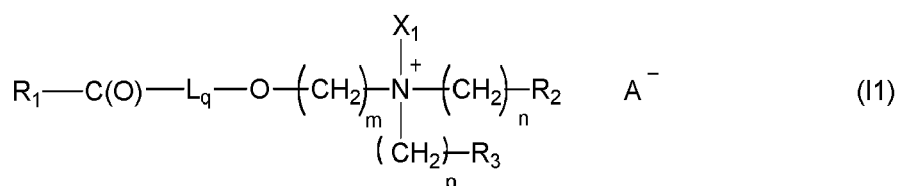
- al menos un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición.

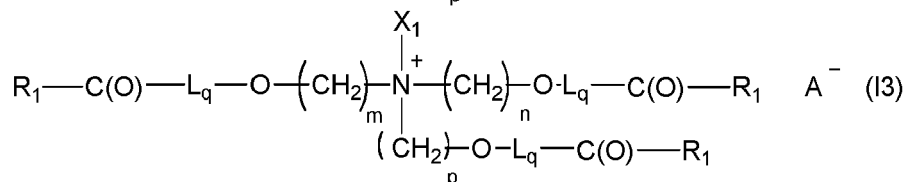
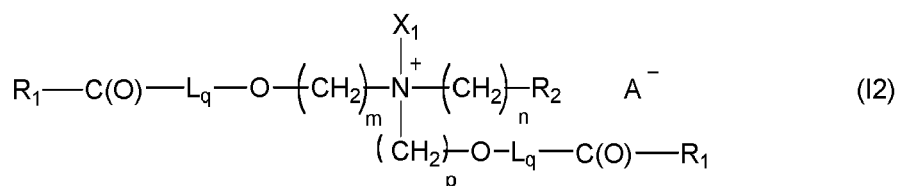
30 12. Método para obtener fertilizantes sólidos resistentes al apelmazamiento, caracterizado porque las partículas de fertilizantes sólidos

- se recubren; o

- se mezclan con una composición que comprende:

35 un componente (a), que comprende una mezcla de al menos uno o más compuestos de mono, di o triéster de amonio cuaternario de fórmula (I1), (I2), (I3)





en la que en la fórmula I1, I2 e I3

R₂ y R₃ representan cada uno independientemente -H o -OH;

X₁ representa un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquilo que contiene un grupo aromático;

R₁ es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 5 a 23 átomos de carbono o un grupo alquenilo lineal que contiene de 5 a 23 átomos de carbono y desde 1 hasta 3 dobles enlaces;

L representa un grupo -(OCH₂CH₂)_a-(OCHR₄CH₂)_b-, en el que R₄ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a representa un número dentro del intervalo de 0 a 20, b representa un número dentro del intervalo de 0 a 6, y la suma de a+b representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 0 hasta 26;

m, n y p representan cada uno independientemente un número dentro del intervalo desde 1 hasta 4, q representa un número dentro del intervalo desde 0 hasta 26 y A⁻ representa un anión,

en la que la suma de % en peso de compuesto de di y triéster de amonio cuaternario ((I2) y (I3)) es de desde el 70 hasta el 100% en peso, basándose en el peso total de especies cuaternizadas comprendidas en el componente (a);

- un componente (b) que comprende al menos un disolvente, en el que el contenido de disolvente es del 50% en peso o más, basándose en el peso total de la composición.