(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 994 384**

(51) Int. Cl.:

C05C 9/02 (2006.01)
C05C 9/00 (2006.01)
C05G 3/90 (2010.01)
C05G 5/23 (2010.01)
C05G 5/27 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2016 PCT/US2016/061620**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17083714**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2016 E 16801671 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024 EP 3374333**

(54) Título: **Método de formación de un fertilizante de urea**

(30) Prioridad:

11.11.2015 US 201562255565 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2025

(73) Titular/es:

KOCH AGRONOMIC SERVICES, LLC (100.00%)
4111 E. 37th Street North
Wichita, Kansas 67220, US

(72) Inventor/es:

BARR, DOUGLAS;
ETHEL, GARNIER y
OWUSU-ADOM, KWAME

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Método de formación de un fertilizante de urea

CAMPO DE LA DESCRIPCIÓN

La presente materia se refiere, en general, a composiciones que comprenden inhibidores de ureasa y a procedimientos para preparar y usar dichas composiciones.

ANTECEDENTES

Los fertilizantes se han utilizado durante bastante tiempo para proporcionar nitrógeno a la tierra. El fertilizante nitrogenado más ampliamente utilizado e importante desde el punto de vista agrícola es la urea, $CO(NH_2)_2$. La mayor parte de la urea producida actualmente se utiliza como fertilizante en su forma granular (o granulada). Después de la aplicación de urea a la tierra, se hidroliza fácilmente para producir amoníaco y dióxido de carbono. Este proceso es catalizado por la enzima ureasa, que es producida por algunas bacterias y hongos que pueden estar presentes en la tierra. Los productos gaseosos formados por la reacción de hidrólisis (es decir, amoníaco y dióxido de carbono) pueden volatilizarse a la atmósfera y, por lo tanto, pueden producirse pérdidas sustanciales de la cantidad total de nitrógeno aplicado a la tierra.

Los intentos de reducir las pérdidas de nitrógeno aplicado han utilizado inhibidores de ureasa y/o inhibidores de nitrificación como aditivos para el fertilizante. Los inhibidores de la ureasa son compuestos capaces de inhibir la actividad catalítica de la enzima ureasa sobre la urea en la tierra. Los inhibidores de la nitrificación son compuestos capaces de inhibir la oxidación bacteriana del amonio a nitrato en la tierra.

Los inhibidores de la ureasa y los inhibidores de la nitrificación pueden asociarse a los fertilizantes de varias maneras. Por ejemplo, pueden recubrirse sobre gránulos de fertilizante o mezclarse en matrices de fertilizante. Se conoce una serie de procedimientos de granulación, que incluyen cortina descendente, granulación en tambor de esferudización-aglomeración, pelletización y tecnologías de granulación en lecho fluido.

Los ejemplos de inhibidores de ureasa son los compuestos de triamida tiofosfórica descritos en la patente estadounidense n. º 4.530.714 de Kolc et al. Los compuestos de triamida tiofoesfórica descritos incluyen triamida N-(n-butil) tiofoesfórica (NBPT), el representante más desarrollado de esta clase de compuestos. Cuando se incorpora a un fertilizante que contiene urea, el NBPT reduce la velocidad a la que la urea se hidroliza en la tierra a amoníaco. Los beneficios obtenidos como resultado de la hidrólisis retardada de urea incluyen los siguientes: (1) el nitrógeno nutritivo está disponible para la planta durante un período de tiempo más largo; (2) se evita la acumulación excesiva de amoníaco en la tierra después de la aplicación del fertilizante que contiene urea; (3) se reduce el potencial de pérdida de nitrógeno a través de la volatilización del amoníaco; (4) se reduce el potencial de daño por altos niveles de amoníaco a las plántulas y plantas jóvenes; (5) se aumenta la absorción de nitrógeno por parte de la planta; y (6) se logra un aumento en los rendimientos de los cultivos. NBPT está disponible comercialmente para su uso en agricultura y se comercializa en productos tales como la línea de productos estabilizadores de nitrógeno AGROTAIN®. El documento WO 2015/027244 A1 describe una composición estabilizadora de urea-nitrógeno que comprende urea, NBPT y formaldehído. El documento WO 2011/137393 A1 describe el producto de reacción de formaldehído, una fuente de amoníaco y un inhibidor de nitrificación; un inhibidor de ureasa puede reaccionar opcionalmente con los reactivos anteriores; este producto de reacción se combina con una fuente de nitrógeno. El documento US 2007/157689 A1 describe un aditivo fluido seco para fertilizante fluido que contiene urea que comprende NBPT en el intervalo de aproximadamente 0,4 a 15%; DCD en el intervalo de aproximadamente 40 a 95%; dióxido de silicio en el intervalo de aproximadamente 0 a 0,3%; y UFP sólido en el intervalo de aproximadamente 3 a 15%.

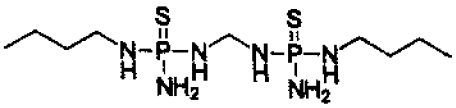
El NBPT de grado industrial es un compuesto sólido y ceroso que se descompone por la acción del agua, el ácido y/o la temperatura elevada. En particular, se cree que NBPT se degrada a temperaturas elevadas en compuestos que pueden no proporcionar los efectos inhibidores deseados sobre la enzima ureasa. Por consiguiente, su combinación con otros materiales sólidos para proporcionar un material capaz de inhibir la ureasa, particularmente a través de la granulación con urea (que generalmente emplea calor) puede ser un desafío. Como tal, existe la necesidad de composiciones que contengan inhibidores de ureasa que se puedan combinar con urea, deseablemente utilizando las prácticas actuales de fabricación de urea, para producir composiciones fertilizantes que proporcionen una inhibición eficaz de la ureasa.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Tal como se describe en la presente, se proporcionan composiciones que comprenden inhibidores de ureasa y procedimientos para su fabricación. Dichas composiciones generalmente comprenden un producto de reacción entre un inhibidor de ureasa (por ejemplo, triamida *N-(n*-butil) tiofosfórica, NBPT), urea y formaldehído. Dichos productos de reacción pueden caracterizarse como aductos, ya que los productos que surgen de la reacción retienen al menos porciones de dos o más de los reactivos (es decir, inhibidor de ureasa, urea y/o formaldehído). Las composiciones que surgen de dichas reacciones, que comprenden los productos de reacción descritos, se pueden proporcionar de forma independiente y, en determinadas realizaciones, se pueden combinar con otros componentes. Por ejemplo, dichas composiciones que contienen aductos se pueden combinar con materiales fertilizantes que comprenden fuentes de

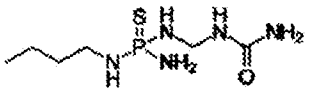
nitrógeno, que incluyen, entre otros, urea, amoníaco, nitrato de amonio y combinaciones de los mismos. De manera ventajosa, las composiciones que contienen aductos descritas en la presente, solas o en combinación con una o más fuentes de nitrógeno, pueden proporcionar fertilizantes que exhiben efectos inhibidores de ureasa sustanciales y, por lo tanto, se pueden caracterizar por bajas pérdidas de volatilización de amoníaco durante el uso (es decir, tras la aplicación a la tierra).

En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende un concentrado de urea-formaldehído (UFC), triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) y uno o más aductos de NBPT, donde los uno o más aductos son:

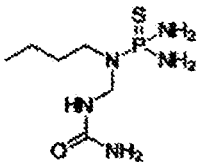


Aducto 4

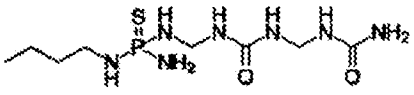
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1



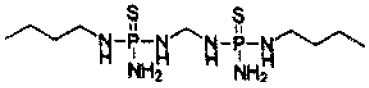
Aducto 2



Aducto 3

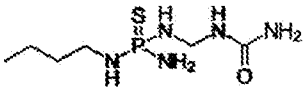
Las composiciones proporcionadas en la presente pueden, en algunas realizaciones, estar en forma de una solución del aducto (por ejemplo, con un disolvente orgánico, tal como los descritos en la presente a continuación). En ciertas realizaciones, la composición es una mezcla sinérgica de NBPT libre y el aducto. Las composiciones descritas pueden, en algunas realizaciones, no comprender sustancialmente diciandiamida (DCD). En algunas composiciones, al menos una parte (incluyendo toda) de la urea y el formaldehído están en forma de un producto de reacción de urea formaldehído que comprende dimetilolurea.

En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un procedimiento para preparar un concentrado de urea-formaldehído que inhibe la ureasa, comprendiendo el procedimiento combinar triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) con urea y formaldehído para formar el concentrado que incluye uno o más aductos de NBPT, donde el uno o más aductos de NBPT son:

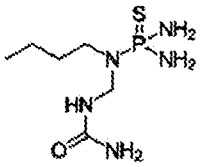


Aducto 4

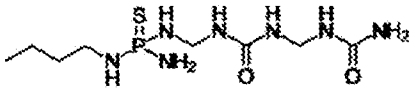
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1



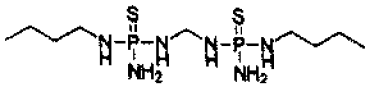
Aducto 2



Aducto 3

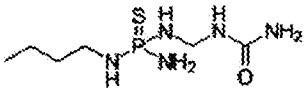
y donde la relación molar de NBPT con respecto al uno o más aductos está entre 1:1 y 1:10.

En un aspecto aún más, la descripción proporciona un procedimiento para formar un fertilizante de urea, comprendiendo el procedimiento añadir a la urea fundida una mezcla que comprende un concentrado de urea-formaldehído (UFC) y uno o más aductos de triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT), donde los uno o más aductos de NBPT son:

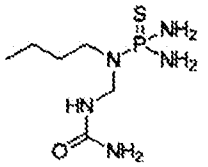


Aducto 4

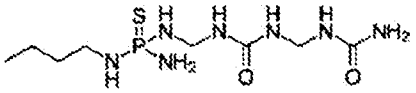
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1



Aducto 2



Aducto 3

donde la relación molar de NBPT con respecto al uno o más aductos está entre 1:1 y 1:10; y donde el procedimiento comprende combinar NBPT con el UFC antes de agregar la mezcla a la urea fundida, tal como donde el NBPT se inyecta en una corriente del UFC que se está suministrando a la urea fundida.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para proporcionar una comprensión de las realizaciones de la invención, se hace referencia a las figuras adjuntas. Estas figuras son solo ilustrativas y no deben interpretarse como limitantes de la invención.

La FIG. 1 es un gráfico del efecto de varios inhibidores de la ureasa sobre la volatilización del amoníaco (medido en ppm); y

La FIG. 2 es un gráfico de la pérdida de N acumulada (medida en %) de ureas tratadas con inhibidor de urea y ureasa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Cabe señalar que, como se emplea en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, "uno/a” y “el/la" incluyen referencias en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo. Todos los porcentajes, partes y relaciones se basan en el peso total de las composiciones de la presente invención, a menos que se especifique lo contrario. Todos los pesos relacionados con los ingredientes enumerados se basan en el nivel activo y, por lo tanto, no incluyen disolventes o subproductos que puedan incluirse en materiales disponibles comercialmente, a menos que se especifique lo contrario. El término "porcentaje en peso" puede denotarse como "% en peso" en la presente. Todos los pesos moleculares como se usan en esta invención son pesos moleculares promedio en peso expresados como gramos/mol, a menos que se especifique lo contrario.

Según la presente descripción, se proporcionan composiciones que presentan una inhibición eficaz de la ureasa y procedimientos para producir dichas composiciones. Sorprendentemente, se descubrió que, a medida que se añadían mayores cantidades de inhibidor de ureasa a las mezclas de urea y formaldehído, la cantidad de inhibidor de ureasa libre presente en la mezcla de producto final no se escalaba en consecuencia. Posteriormente, se determinó que al menos una parte del inhibidor de ureasa añadido a la urea y el formaldehído estaba reaccionando en las condiciones a las que se sometió para formar un aducto que comprende el inhibidor de ureasa (disminuyendo así la concentración de inhibidor de ureasa libre en la mezcla de producto final). Dichos productos de reacción y composiciones derivadas de estos se describen con más detalle en esta solicitud.

En particular, se proporcionan productos de reacción que comprenden aductos formados a partir de uno o más inhibidores de ureasa con urea y/o formaldehído. Dichos productos de reacción pueden proporcionarse tal como se forman, pueden purificarse para aislar uno o más componentes de los mismos, o pueden proporcionarse en combinación con uno o más componentes adicionales, tales como inhibidor de ureasa adicional o una composición fertilizante, por ejemplo, en forma de una fuente de nitrógeno que incluye, pero no se limita a, una fuente de urea. Las composiciones descritas en la presente pueden, en algunas realizaciones, exhibir una liberación lenta novedosa del uno o más inhibidores de ureasa.

Como se usa en esta invención, el término "inhibidor de ureasa" se refiere a cualquier compuesto que reduce, inhibe o ralentiza de otra manera la conversión de urea en amonio ($NH4^+$) en la tierra. Los ejemplos de inhibidores de ureasa incluyen triamidas tiofosfóricas y triamidas fosfóricas de fórmula general (I)

$$X{=}P(NH_2)_2NR^1R^2 \quad (I)$$

donde X = oxígeno o azufre, y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, C_1-C_{12} alquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo, C_6-C_{14} arilo, C_2-C_{12} alquenilo, C_2-C_{12} alquinilo, C_5-C_{14} heteroarilo, C_1-C_{14} heteroalquilo, C_2-C_{14} heteroalquenilo, C_2-C_{14} heteroalquinilo o C_3-C_{12} cicloheteroalquilo.

El inhibidor de ureasa es triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT). La preparación de inhibidores de fosforamida ureasa tales como NBPT se puede lograr, por ejemplo, mediante procedimientos conocidos a partir de cloruro de tiofosforilo, aminas primarias o secundarias y amoníaco, como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.770.771. En una primera etapa, el cloruro de tiofosforilo se hace reaccionar con un equivalente de una amina primaria o secundaria en presencia de una base, y el producto se hace reaccionar posteriormente con un exceso de amoníaco para proporcionar el producto final. Otros procedimientos incluyen los descritos en la patente estadounidense N. º 8.075.659, donde el cloruro de tiofosforilo se hace reaccionar con una amina primaria y/o secundaria y posteriormente con amoníaco. Sin embargo, este procedimiento puede dar como resultado mezclas. Por consiguiente, cuando se usan triamida A-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) u otros inhibidores de ureasa, debe entenderse que esto se refiere no solo al inhibidor de ureasa en su forma pura, sino también a varios grados comerciales/industriales del compuesto, que pueden contener hasta 50 por ciento (o menos), preferiblemente no más de 20 por ciento, de impurezas, dependiendo del procedimiento de síntesis y esquema(s) de purificación, si corresponde, empleado en la producción del mismo. Se conocen combinaciones de inhibidores de ureasa, por ejemplo, usando mezclas de NBPT y otras triamidas tiofosfóricas sustituidas con alquilo.

Los grados representativos de inhibidor de ureasa pueden contener hasta aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 40% aproximadamente 30%, aproximadamente 20% aproximadamente 19% en peso, aproximadamente 18% en peso, aproximadamente 17% en peso, aproximadamente 16% en peso, aproximadamente 15% en peso, aproximadamente 14% en peso, aproximadamente 13% en peso, aproximadamente 12% en peso, aproximadamente 11% en peso, 10% en peso, aproximadamente 9% en peso, 15 aproximadamente 8% en peso, aproximadamente 7% en peso, aproximadamente 6% en peso aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 4% en peso, aproximadamente 3% en peso, aproximadamente 2% en peso. o aproximadamente 1% en peso de impurezas, dependiendo del procedimiento de síntesis y los esquemas de purificación, si los hay, empleados en la producción del inhibidor de ureasa. Una impureza típica en NBPT es $PO(NH_2)_3$ que puede catalizar la descomposición de NBPT en condiciones acuosas. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el inhibidor de ureasa utilizado es de aproximadamente el 80%, aproximadamente el 81%, aproximadamente el 82%, aproximadamente el 83%, aproximadamente el 84%, aproximadamente el 85%, aproximadamente el 86%, aproximadamente el 87%, aproximadamente el 88%, aproximadamente el 89%, aproximadamente el 90%, aproximadamente el 91%, aproximadamente el 92%, aproximadamente el 93%, aproximadamente el 94%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98%, aproximadamente el 99%, aproximadamente el 99,1%, aproximadamente el 99,2%, aproximadamente el 99,3%, aproximadamente el 99,4%, aproximadamente el 99,5%, aproximadamente el 99,6%, aproximadamente el 99,7%, aproximadamente el 99,8% o aproximadamente el 99,9% puro.

La urea utilizada para producir los aductos descritos en el presente documento puede estar en diversas formas. Por ejemplo, la urea puede ser un sólido en forma de perlas, escamas, gránulos y similares, y/o una solución, tal como una solución acuosa, y/o en forma de urea fundida. Al menos una parte de la urea puede estar en forma de desechos animales. Tanto la urea como los productos combinados de urea-formaldehído se pueden usar según la presente descripción. Los productos ilustrativos de urea-formaldehído son el concentrado de urea-formaldehído («UFC»). Estos tipos de productos pueden ser como se discute y describe en las Patentes de EE. UU. n.º 5.362.842 y n.º 5.389.716 de Graves et al., por ejemplo. Se puede usar cualquier forma de urea o urea en combinación con formaldehído para hacer una UFP. Los ejemplos de UFP sólida incluyen PERGOPAK M® 2, disponible en Albemarle Corporation y NIT AMIN 36S, disponible en Koch Agronomic Services, LLC. Cualquiera de estas fuentes de urea se puede usar sola o en cualquier combinación para preparar el producto de reacción descrito en la presente.

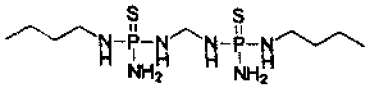
El formaldehído utilizado como reactivo para producir los productos de reacción descritos en la presente se puede proporcionar en combinación con la urea (por ejemplo, en forma de una mezcla o polímero con urea). En dichas realizaciones, no es necesario añadir formaldehído adicional para formar el aducto deseado, aunque la descripción no se limita a ello y es posible añadir formaldehído adicional a dichos productos de urea-formaldehído. Por consiguiente, aunque el formaldehído se describe en la presente como un reactivo separado e independiente para producir los aductos proporcionados según la presente descripción, se observa que, en ciertas realizaciones, el formaldehído incorporado dentro del aducto ya está presente dentro de la fuente de urea (es decir, el formaldehído no se agrega intencionalmente a la reacción).

En algunas realizaciones, el formaldehído se añade intencionalmente como un reactivo para preparar los productos de reacción descritos en la presente memoria, y el formaldehído puede estar en diversas formas. Por ejemplo, las formas de formaldehído comúnmente utilizadas son paraform (formaldehído sólido, polimerizado) y/o soluciones de formalina (soluciones acuosas de formaldehído, a veces con metanol, en aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 37% en peso, aproximadamente 40% en peso, o aproximadamente 50% en peso, según el peso de la solución de formalina). En algunas realizaciones, el formaldehído puede ser una solución acuosa que tiene una concentración de formaldehído que varía de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso según el peso total de la solución acuosa. También se puede usar gas de formaldehído. También se puede utilizar formaldehído sustituido en parte o en su totalidad con aldehídos sustituidos

tales como acetaldehído y/o propilaldehído como fuente de formaldehído. Cualquiera de estas formas de fuentes de formaldehído se puede usar sola o en cualquier combinación para preparar el producto de reacción descrito en la presente.

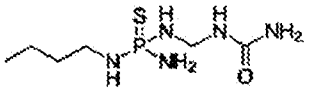
NBPT se combina con, se mezcla o se pone en contacto de otro modo con urea y formaldehído. Por consiguiente, la descripción proporciona un procedimiento para elaborar un aducto, que comprende combinar urea, formaldehído y NBPT de modo que se forme al menos un aducto. Por ejemplo, al menos una parte del NBPT puede reaccionar con al menos una parte de la urea y/o al menos una parte del formaldehído para formar uno o más aductos estructuralmente diferentes, como se describirá más adelante.

El procedimiento comprende agregar a la urea fundida una mezcla que comprende un concentrado de urea-formaldehído (UFC) y uno o más aductos de triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT), donde uno o más aductos de NBPT son:

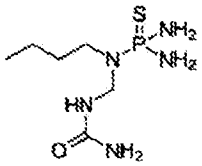


Aducto 4

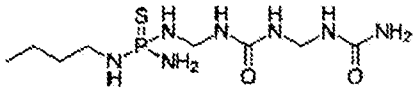
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1



Aducto 2



Aducto 3

donde la relación molar de NBPT con respecto al uno o más aductos está entre 1:1 y 1:10. El procedimiento comprende además combinar NBPT con el UFC antes de añadir la mezcla a la urea fundida, tal como donde el NBPT se inyecta en una corriente del UFC que se está suministrando a la urea fundida. Adicionalmente, en determinadas realizaciones, se pueden incluir otros componentes en cualquiera de estas etapas, solos o en combinación con la urea, formaldehído o NBPT. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un inhibidor de la nitrificación (tal como los descritos a continuación en el presente documento) puede combinarse con uno o más de los componentes, por ejemplo, que incluyen, pero no se limitan a, realizaciones donde el inhibidor de la nitrificación se combina con NBPT y esta mezcla se combina con los otros componentes.

En estas diversas realizaciones, la forma del NBPT añadido puede variar. Por ejemplo, el NBPT se puede usar en forma líquida fundida, en forma de solución o en forma de suspensión/dispersión. El material con el que se combina el NBPT tiene la forma de un líquido de urea fundida. La forma de NBPT, urea y formaldehído debe permitir un alto grado de contacto entre los reactivos para facilitar la reacción y la formación de aductos. La forma más preferida de NBPT es una solución o suspensión / dispersión.

Cuando se utilizan disolventes en cualquier etapa del proceso de combinación, los disolventes empleados son generalmente los suficientes para solubilizar uno o más de NBPT, urea y/o formaldehído. Los disolventes adecuados pueden incluir, por ejemplo, agua (incluyendo tampones acuosos), N-alquil-2-pirrolidonas (por ejemplo, N-metilpirrolidona), glicoles y derivados de glicol, acetato de etilo, propilenglicol, alcohol bencílico y combinaciones de los mismos. Los disolventes representativos que se sabe que solubilizan NBPT incluyen, de modo no taxativo, los disolventes descritos en las patentes estadounidenses n. º 5,352,265 y 5,364,438 de Weston, 5,698,003 de Omilinsky y col., 8,048,189 y 8,888,886 de Whitehurst y col., WO2014/100561 de Ortiz-Suarez y col., WO2014/055132 de McNight y col., WO2014/028775 y WO2014/028767 de Gabrielson y col., y EP2032589 de Cigler. En determinadas realizaciones, el disolvente, o mezcla de disolventes, empleado para combinar los componentes se puede seleccionar del grupo que consiste en agua (que incluye soluciones tamponadas, por ejemplo, soluciones tamponadas con fosfato), glicoles (por ejemplo, propilenglicol), derivados de glicol y glicoles protegidos (por ejemplo, glicerol que incluye gliceroles protegidos tales como isopropilidina glicerol, éteres de glicol, por ejemplo, éteres de monoalquilglicol, éteres de dialquilglicol), acetonitrilo, DMSO, alcanolaminas (por ejemplo, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, alquildietanolaminas, dialquilmonoetanolaminas, donde el grupo alquilo puede consistir en metilo, etilo, propilo o cualquier cadena de alquilo ramificada o no ramificada), alquilsulfonas (por ejemplo, sulfolano), amidas de alquilo (por ejemplo, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida o cualquier amida no cíclica), monoalcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico), ésteres dibásicos y derivados de los mismos, carbonatos de alquileno (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno), ésteres monobásicos (por ejemplo, lactato de etilo, acetato de etilo), ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido maleico, ácido oleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido glicólico), y/o tensioactivos (por ejemplo, sulfonatos de alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de etoxifenilo, polialcoxilados) y combinaciones de los mismos. Se pueden usar codisolventes adicionales, que incluyen, pero no se limitan a, amidas líquidas, 2-pirrolidona, N-alquil-2-pirrolidonas y tensioactivos no iónicos (por ejemplo,

alcoholes de alquilaril poliéter) en determinadas realizaciones.

Se pueden incluir varios otros aditivos que no afectan negativamente a la formación de los aductos descritos en la presente en la mezcla de reacción (es decir, ureasa, inhibidor(es), urea, formaldehído y disolvente(s) opcional (es)). Por ejemplo, los componentes (por ejemplo, impurezas) que generalmente están presentes en la urea y/o formaldehído se incorporan comúnmente en la mezcla de reacción. En algunas realizaciones, los componentes que se incluyen deseablemente en el producto final pueden incorporarse en la mezcla de reacción (por ejemplo, colorantes, como se describe con más detalle a continuación).

En determinadas realizaciones, se puede usar fosfato de monoamonio (MAP), fosfato de diamonio (DAP) y/o sulfato de amonio (AMS) para promover la formación de aductos. Aunque no pretende ser limitante, se cree que MAP, DAP o AMS pueden funcionar como catalizadores para facilitar la formación de los aductos descritos en la presente. En algunas realizaciones, puede ser posible, al incluir MAP, DAP y/o AMS (y/u otros catalizadores), reducir el tiempo de reacción y/o llevar a cabo la reacción a temperaturas más bajas de las que de otro modo se requerirían para formar los aductos. En ciertas realizaciones, mezclar gránulos de urea tratada con NBPT con gránulos de MAP, DAP o AMS también acelera la formación de los aductos descritos en la presente en comparación con realizaciones donde no se emplea catalizador. En algunas realizaciones, el uso de un catalizador particular puede tener un efecto sobre la cantidad y/o el o los tipos de diversos aductos formados durante la reacción.

La formación del aducto se puede llevar a cabo a diversos valores de pH y, en algunas realizaciones, puede ser deseable ajustar el pH de la mezcla de reacción (por ejemplo, mediante la adición de ácido y/o base). Los ácidos representativos incluyen, pero no se limitan a, soluciones de ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de bases incluyen, entre otros, soluciones de amoníaco, aminas (por ejemplo, aminas y poliaminas primarias, secundarias y terciarias), hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, puede ser deseable emplear una solución tampón para controlar el pH de la mezcla de reacción. Las soluciones tampón representativas incluyen, pero no se limitan a, soluciones de trietanolamina, borato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio y combinaciones de los mismos.

Las condiciones bajo las cuales se combinan el NBPT, la urea y el formaldehído (y opcionalmente, otros aditivos) pueden variar. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo a diversas temperaturas, por ejemplo, que varían de temperatura ambiente (alrededor de 25 °C) a temperaturas elevadas (por encima de 25 °C). En determinadas realizaciones, la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es de al menos aproximadamente 50 °C, al menos aproximadamente 60 °C, al menos aproximadamente 70 °C, al menos aproximadamente 80 °C, al menos aproximadamente 90 °C, o al menos aproximadamente 100 °C, tal como de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 150 °C, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 145 °C, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 140 °C, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 135 °C, o de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 130 °C.

Ventajosamente, en algunas realizaciones, el producto de reacción se puede preparar en condiciones de fabricación de urea convencional (como se describe, por ejemplo, en Jozeef Meesen, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2012), vol. 37, páginas 657-695). Dichas condiciones de fabricación de urea generalmente incluyen temperaturas a las que la urea está en forma fundida, por ejemplo, temperaturas que están a aproximadamente el punto de fusión de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 135 °C) o superior. Se añade NBPT al UFC antes de la inyección del UFC en la corriente de urea fundida. Por lo tanto, el producto de reacción se forma antes de la inyección en la corriente de urea fundida. Sin embargo, se entiende que el NBPT sin reaccionar todavía puede estar presente cuando la mezcla de UFC/NBPT entra en la corriente de urea fundida, y se pueden formar productos de reacción adicionales a medida que la mezcla de UFC/NBPT se combina con la urea fundida. A continuación, la corriente de urea fundida con los productos de reacción combinados en la misma se puede enfriar. La mezcla se puede combinar y luego enfriar para proporcionar un producto de reacción que comprende el producto de reacción, es decir, aducto de NBPT, urea y formaldehído. Por ejemplo, la composición se puede enfriar sometiendo la mezcla de reacción a procesos típicos de sólidos en pastilla, granulación o compresión de urea (por ejemplo, granulación en lecho fluidizado, granulación en tambor, granulación en lecho germinado y similares), que generalmente comprenden una etapa de enfriamiento después de la formación de pastillas, perlas y/o gránulos. En general, el proceso de secado proporciona el producto de reacción en forma de un material sólido (por ejemplo, un sólido en pastilla, granulado comprimido). El NBPT, la urea y el formaldehído (es decir, la mezcla de reacción) se pueden mantener juntos en las condiciones de reacción durante varios períodos de tiempo. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la reacción puede llevarse a cabo dentro de un período relativamente corto (por ejemplo, del orden de minutos, por ejemplo, de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 30 minutos, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 minutos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 minutos). En algunas realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 minuto o más, aproximadamente 2 minutos o más, aproximadamente 5 minutos o más, aproximadamente 10 minutos o más, aproximadamente 15 minutos o más, o aproximadamente 20 minutos o más. En determinadas realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo durante aproximadamente 2 horas o menos, aproximadamente 1 hora o menos, aproximadamente 30 minutos o menos, aproximadamente 25 minutos o menos, aproximadamente 20 minutos o menos, aproximadamente 15 minutos o menos, o aproximadamente 10 minutos o menos. En algunas realizaciones, los componentes se pueden hacer reaccionar juntos durante un periodo algo más largo, por ejemplo, durante un periodo de alrededor de 2 horas o más, alrededor de 4 horas o más, alrededor

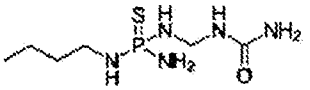
de 6 horas o más, alrededor de 8 horas o más, alrededor de 10 horas o más, alrededor de 12 horas o más, alrededor de 14 horas o más, alrededor de 16 horas o más, alrededor de 18 horas o más, alrededor de 20 horas o más, alrededor de 22 horas o más, o alrededor de 24 horas o más. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 48 horas, tal como de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 36 horas.

En ciertas realizaciones, la cantidad de tiempo durante la cual se lleva a cabo la reacción puede ser la cantidad de tiempo requerida para convertir un porcentaje dado de NBPT en la mezcla de reacción en forma de aducto. Por ejemplo, en una realización, la mezcla de reacción se hace reaccionar con alrededor de 10% o menos de NBPT libre (es decir, sin reaccionar) en peso, según el NBPT total añadido a la mezcla de reacción o con alrededor de 5% o menos de NBPT libre en peso, según el NBPT total añadido a la mezcla de reacción. En otra realización, la mezcla de reacción se hace reaccionar a aproximadamente el 40% o menos de NBPT libre (es decir, sin reaccionar) en peso, según el NBPT total añadido a la mezcla de reacción, o a aproximadamente el 30% o menos de NBPT libre en peso, según el NBPT total añadido a la mezcla de reacción, o a aproximadamente el 20% o menos de NBPT libre en peso, según el NBPT total añadido a la mezcla de reacción. En aun otra realización, la mezcla de reacción se hace reaccionar a alrededor de 2% o menos de NBPT libre en peso, sobre la base de NBPT total añadido a la mezcla de reacción, o a alrededor de 1% o menos de NBPT libre en peso, sobre la base de NBPT total añadido a la mezcla de reacción, o a alrededor de 0,1% o menos de NBPT libre en peso, sobre la base de NBPT total añadido a la mezcla de reacción. En una realización adicional, la mezcla de reacción se hace reaccionar a aproximadamente el 50% (es decir, sin reaccionar) de NBPT en peso, basándose en el NBPT total añadido a la mezcla de reacción para crear un producto de aducto: NBPT libre al 1: 1% en peso (medido por el contenido de fósforo). En aún una realización adicional, la mezcla de reacción se hace reaccionar para crear una relación en peso de aducto: producto NBPT libre en el intervalo de aproximadamente 4:1 a 1:4 (medido por el contenido de fósforo), que incluye 3:1 a 1:3, 2:1 a 1:2, y 1:1. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el procedimiento de producción de un aducto como se describe en la presente memoria comprende además controlar la cantidad de NBPT libre que queda en el transcurso de la reacción y evaluar la finalización de la reacción según la cantidad de NBPT libre en comparación con el contenido máximo deseado de NBPT libre en peso que se incluirá en el producto de reacción.

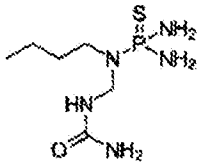
Se observa que los componentes de reacción particulares pueden afectar a las condiciones de reacción requeridas para producir el producto de reacción. Por ejemplo, la reacción de los componentes en un disolvente puede ser más eficiente que la reacción de esos componentes en un disolvente diferente y se entiende que, en consecuencia, se puede requerir menos tiempo y/o menor temperatura para la formación del aducto en el primer caso. Además, cuando se emplea un catalizador, se puede requerir menos tiempo y/o una temperatura más baja/más alta para la formación del aducto. También se observa que, en algunas realizaciones, el empleo de diferentes condiciones de reacción puede tener un efecto sobre la cantidad y/o el o los tipos de diversos aductos formados durante la reacción.

Los productos de reacción proporcionados según los procedimientos descritos anteriormente en la presente pueden comprender uno o una pluralidad de aductos estructuralmente diferentes. Por ejemplo, un producto de reacción dado puede comprender al menos un aducto, al menos dos aductos diferentes, al menos tres aductos diferentes, al menos cuatro aductos diferentes, al menos cinco aductos diferentes, al menos diez aductos diferentes, al menos veinticinco aductos diferentes, al menos alrededor de cincuenta aductos diferentes, o al menos alrededor de cien aductos diferentes. Los aductos pueden estar en forma de compuestos discretos, oligómeros, polímeros y combinaciones de estos. La cantidad total de aducto formado puede variar y, asimismo, la cantidad de cada aducto diferente (donde está presente más de un aducto en la composición) puede variar.

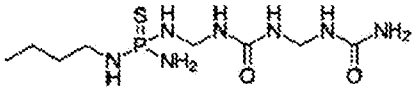
Ciertos aductos representativos que se han identificado en los productos de reacción, basados en reacciones entre urea, formaldehído y NBPT, son los siguientes (donde la referencia a estos aductos como "Aducto 1", "Aducto 2" y "Aducto 3" son nombres arbitrarios elegidos para distinguirlos entre sí y de otros aductos que pueden estar presentes en varios productos de reacción):



Aducto 1

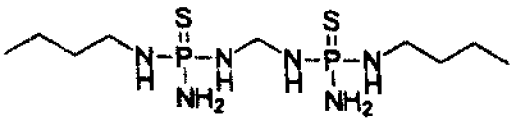


Aducto 2



Aducto 3

Además, también se forma el siguiente dímero de aducto de NBPT:



Aducto 4

El producto de reacción puede comprender varios otros componentes además de los aductos. Debe entenderse que otros componentes que pueden estar presentes en el producto de reacción pueden ser el resultado del procedimiento específico utilizado para producir el producto de reacción y, particularmente, de la cantidad de cada reactivo incluido en la mezcla de reacción. Por ejemplo, cuando las condiciones de reacción son tales que hay un exceso de uno o dos reactivos, el producto de reacción puede comprender reactivo libre (es decir, reactivo que no se incorpora en un aducto). En diversas realizaciones, el producto de reacción puede comprender al menos algún porcentaje en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en NBPT libre, formaldehído libre, urea libre, productos de urea-formaldehído libres (por ejemplo, UFP), catalizador (por ejemplo, MAP, DAP o AMS), impurezas (por ejemplo, que surgen de la calidad de los reactivos utilizados), disolvente, agua y combinaciones de los mismos. Las cantidades relativas de dichos componentes pueden variar, con cantidades y relaciones de ejemplo descritas a continuación.

Los productos de reacción descritos en la presente pueden incluir porcentajes molares ampliamente variables de urea, formaldehído y NBPT (incluidas las formas complejas y libres de cada componente, por ejemplo, según lo determinado por análisis elemental). De manera similar, los productos de reacción descritos en el presente documento pueden tener relaciones molares ampliamente variables, particularmente ya que el procedimiento de producción de las composiciones que contienen aducto puede variar. En algunas realizaciones específicas, los productos de reacción pueden tener una relación molar de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:2 de NBPT:urea (incluidas las formas complejadas y libres de cada componente, por ejemplo, según lo determinado por análisis elemental). En ciertas realizaciones, la urea se usa en gran exceso con respecto a la NBPT; en consecuencia, en dichas realizaciones, la relación molar de NBPT: urea es significativamente menor. En algunas realizaciones específicas, los productos de reacción pueden tener una relación molar de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:2 NBPT:formaldehído (incluidas las formas complejadas y libres de cada componente, por ejemplo, según lo determinado por análisis elemental). De nuevo, en algunas realizaciones, el formaldehído está presente en un exceso significativo con respecto a la NBPT y, en dichas realizaciones, la relación molar de NBPT:formaldehído es significativamente menor.

Los productos de reacción descritos en la presente memoria pueden exhibir ventajosamente inhibición de ureasa eficaz y, en realizaciones preferidas, pueden exhibir liberación lenta de NBPT, proporcionando propiedades de inhibición de ureasa extendidas. Por consiguiente, la inhibición de la ureasa exhibida por estos productos de reacción se puede lograr durante un período de tiempo más largo que el exhibido por una composición comparable que comprende solo NBPT libre (es decir, sin reaccionar). Sorprendentemente, los productos de reacción, en algunas realizaciones, pueden exhibir una inhibición eficaz de la ureasa incluso a niveles de NBPT que se han establecido como ineficaces. En otras palabras, un producto de reacción preparado usando una cantidad dada de NBPT puede, en algunas realizaciones, exhibir una inhibición eficaz de la ureasa incluso cuando una composición comparable que comprende esa misma cantidad de NBPT en forma libre (es decir, sin reaccionar) no muestra una inhibición significativa de la ureasa.

El producto de reacción obtenido según los procedimientos descritos en la presente se puede usar o almacenar para su uso posterior en la forma en que se proporciona, se puede tratar de alguna manera antes de usarse o almacenarse para su uso posterior (por ejemplo, para proporcionarlo en una forma diferente o para aislar uno o más componentes de este), y/o se puede combinar con otros componentes antes de usarse o almacenarse para su uso posterior. A continuación, se describen varias composiciones que comprenden al menos una parte de los productos de reacción descritos en la presente.

Por ejemplo, en una realización, el producto de reacción se mantiene sustancialmente en la forma en que se proporciona después de la reacción (por ejemplo, en forma líquida o sólida no diluida, en forma de solución, en forma de suspensión/dispersión, en forma de gránulos a base de urea que comprenden el aducto y similares). Como se señaló anteriormente, dichas formas pueden, en algunas realizaciones, comprender otros componentes, por ejemplo, reactivos residuales y/o disolvente. La forma específica de estos productos de reacción tal como se forman puede, en ciertas realizaciones, modificarse adicionalmente antes del uso y/o almacenamiento, por ejemplo, concentrando las formas de solución o suspensión/dispersión eliminando el disolvente de las mismas, diluyendo cualquiera de las formas añadiendo uno o más disolventes a las mismas, solubilizando las formas sólidas, o poniendo en contacto una forma sólida, líquida no diluida, solución o suspensión/dispersión con un soporte sólido para proporcionar el producto de reacción en forma sólida. En una realización particular, el producto de reacción se proporciona en forma de solución homogénea.

En otra realización, el producto de reacción se trata para aislar uno o más aductos de este. Por ejemplo, el producto de reacción se puede tratar para eliminar cualquiera o todos los componentes distintos de los aductos del producto de reacción para obtener una mezcla que comprende todos los aductos, una mezcla que comprende algunos aductos, o uno o más aductos aislados individuales. Dichas mezclas aisladas o aductos individuales se pueden proporcionar en sus formas naturales (por ejemplo, en forma sólida o líquida, sustancialmente pura) o se pueden tratar como se describe con respecto a los productos de reacción tal como se forman modificados antes de su uso o almacenamiento (por ejemplo, para proporcionar una solución o suspensión/dispersión del aducto o aductos mediante la adición de uno o más disolventes a los mismos, o para proporcionar un aducto o mezcla de aductos en forma sólida poniendo en contacto el aducto o mezcla de aductos en forma sólida, líquida no diluida, solución o suspensión/dispersión con un soporte sólido).

En una realización adicional, el producto de reacción (tal como se formó o modificó como se señaló anteriormente) o el o los aductos aislados (tal como se proporcionaron o modificaron como se señaló anteriormente) se pueden combinar con uno o más de otros componentes. Por ejemplo, se proporcionan ciertas composiciones que comprenden el producto de reacción mezclado con uno o más componentes diferentes, por ejemplo, una o más fuentes de nitrógeno (por ejemplo, urea o un producto de urea formaldehído) o NBPT libre. Se proporcionan determinadas composiciones que comprenden uno o más aductos aislados mezclados con uno o más componentes adicionales, por ejemplo, una o más fuentes de nitrógeno (por ejemplo, urea o un producto de urea formaldehído) o NBPT libre. Nuevamente, cualquiera de estas combinaciones puede estar en formas variables (por ejemplo, en forma sólida, forma líquida no diluida, forma de solución, forma de dispersión/suspensión y similares).

En algunas realizaciones, un producto de reacción como se describe en la presente se puede combinar con un material fertilizante. Como se usa en esta invención, un "material fertilizante" puede incluir cualquier fertilizante vegetal convencional aceptable para su uso en nutrición vegetal. En algunas realizaciones, el material fertilizante puede incluir ingredientes fertilizantes tales como nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, silicio, magnesio, calcio, manganeso, boro, hierro, materiales similares y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no taxativos de materiales fertilizantes que se pueden usar según la presente descripción incluyen: urea; nitrato de amonio; nitrato de amonio y magnesio; cloruro de amonio; sulfato de amonio; fosfato de amonio; nitrato de sodio; nitrato de calcio; nitrato de potasio; nitrógeno de cal; forma de urea; crotoniliden diurea (CDU); isobutiliden diurea (IBDU); guanilurea (GU); fertilizante de fosfato *(por ejemplo,* superfosfato de calcio, superfosfato concentrado, fosfato fusionado, fertilizante de fósforo ácido húmico, fosfato calcinado, fosfato concentrado calcinado, superfosfato de magnesio, polifosfato de amonio, metafosfato de potasio, metafosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de sulfato de amonio, fosfato de nitrato de amonio y potasio y fosfato de cloruro de amonio); fertilizante de potasa *(por ejemplo,* cloruro de potasio, sulfato de potasio, sulfato de potasio y sodio, sulfato de potasio, magnesia, bicarbonato de potasio y fosfato de potasio); muriato de potasa (MOP), que se refiere a composiciones que contienen potasio que pueden incluir cloruro de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, clorato de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, permanganato de potasio y similares; sulfato de potasa (SOP), una composición de aproximadamente 50% de óxido de potasio (K2O); fertilizante de silicato *(por ejemplo,* silicato de calcio); fertilizante de magnesio *(por ejemplo,* sulfato de magnesio y cloruro de magnesio); fertilizante de calcio *(por ejemplo,* óxido de calcio, hidróxido de calcio y carbonato de calcio); fertilizante de manganeso *(por ejemplo,* manganeso sulfato, sulfato de manganeso, magnesia y escoria de manganeso); fertilizante de boro *(por ejemplo,* ácido bórico y boratos); fertilizante de hierro *(por ejemplo,* escoria); y K-Mag, que es un fertilizante a base de potasio, magnesio y azufre.

Producto de reacción conforme a la forma

Como se describió en detalle anteriormente, los productos de reacción proporcionados en la presente pueden comprender cantidades variables de aducto(s) y pueden comprender además cantidades variables de otros componentes. La composición particular del producto de reacción puede determinar los procedimientos de uso para los que ese producto de reacción es particularmente adecuado.

Por ejemplo, cuando se proporciona un producto de reacción que comprende un contenido de urea libre significativo y/o un contenido de producto de urea-formaldehído significativo, el producto de reacción (en formas físicas variables, por ejemplo, como se describe anteriormente) se puede emplear como una composición fertilizante. Por ejemplo, aunque no se pretende que estén limitados, los productos de reacción que comprenden al menos alrededor de 50%, al menos alrededor de 60%, al menos alrededor de 70%, al menos alrededor de 80%, al menos alrededor de 90% de urea, al menos alrededor de 95% de urea, al menos alrededor de 98% de urea, o al menos alrededor de 99% de urea se pueden utilizar como composiciones fertilizantes. Como los productos de reacción pueden contener cantidades variables de producto de urea y/o urea-formaldehído, la cantidad del producto de reacción que se aplicará como una composición fertilizante puede variar en consecuencia. La velocidad a la que dichas composiciones se aplican a la tierra puede, en algunas realizaciones, ser idéntica a la velocidad a la que la urea se usa actualmente para una aplicación dada o se puede escalar en consecuencia (por ejemplo, según el porcentaje en peso de urea contenida en el producto de reacción).

Un producto de reacción que comprende una alta concentración de urea puede usarse ampliamente en todas las aplicaciones agrícolas donde se usa actualmente urea. Estas aplicaciones incluyen una gama muy amplia de especies de cultivos y césped, sistemas de labranza y procedimientos de colocación de fertilizantes. Las composiciones descritas en esta invención son útiles para fertilizar una amplia variedad de semillas y plantas, incluidas las semillas utilizadas para cultivar cultivos para consumo humano, para ensilaje o para otros usos agrícolas. De hecho, prácticamente cualquier semilla o planta se puede tratar según la presente invención usando las composiciones de la presente invención, tales como cereales, verduras, plantas ornamentales, coníferas, café, hierbas de césped, forrajes y frutas, incluyendo cítricos. Las plantas que se pueden tratar incluyen granos como cebada, avena y maíz, girasol, remolacha azucarera, colza, cártamo, lino, pasto canario, tomates, semilla de algodón, cacahuetes, soja, trigo, arroz, alfalfa, sorgo, frijol, caña de azúcar, brócoli, repollo y zanahoria. La aplicación de un producto de reacción que contiene una concentración significativa de urea a la tierra y/o plantas puede aumentar la absorción de nitrógeno por las plantas, mejorar los rendimientos de los cultivos y minimizar la pérdida de nitrógeno del suelo.

Dichos productos de reacción pueden ser útiles para fertilizar e inhibir la ureasa en diversos tipos de suelos. Aunque no se limitan a esto, dichas composiciones en determinadas realizaciones, encuentran un uso particular en suelos muy ácidos. Generalmente se entiende que la tierra ácida degrada la NBPT; sin embargo, se ha demostrado que los productos de reacción descritos en la presente tienen un buen rendimiento en la tierra ácida (por ejemplo, mejor que el fertilizante a base de urea combinado con una cantidad equivalente de NBPT libre).

En algunas realizaciones, el producto de reacción se usa (en formas variables, por ejemplo, como se describió anteriormente, incluso en forma de aducto aislado) en combinación con una o más composiciones fertilizantes.

Dichos procedimientos son aplicables tanto para los productos de reacción que comprenden una concentración de urea significativa como para los productos de reacción que comprenden una concentración de urea más baja (incluidos los productos de reacción que comprenden poca o ninguna urea libre). Por ejemplo, el producto de reacción se puede aplicar a la tierra antes, simultáneamente o después de la aplicación de una composición fertilizante a base de nitrógeno. El producto de reacción se puede combinar con la composición fertilizante, por ejemplo, dentro del suelo, sobre o alrededor de la superficie del suelo, o una combinación de los mismos. La urea puede incluir cualquiera de los tipos de urea descritos anteriormente, tales como urea libre, productos de urea-formaldehído y similares y adicionalmente puede incluir varias ureas sustituidas. Otra fuente de urea adecuada puede ser o puede incluir desechos animales tales como orina y/o estiércol producido por uno o más animales, por ejemplo, vacas, ovejas, pollos, búfalos, pavos, cabras, cerdos, caballos y similares.

En algunas realizaciones, la fuente de urea puede ser o puede incluir desechos animales tales como orina y/o estiércol depositados sobre y/o en la tierra o la fuente de nitrógeno puede ser o puede incluir un producto fertilizante previamente aplicado a la tierra. Como tal, el producto de reacción se puede aplicar a la tierra y mezclar con los desechos animales y/o fertilizantes aplicados previamente en la superficie y/o dentro del suelo. El producto de reacción se puede aplicar a la tierra antes, durante y/o después de que los desechos animales y/o fertilizantes se depositen sobre/en la tierra. En otro ejemplo, la fuente de urea puede ser o puede incluir desechos animales tales como orina y/o estiércol que se pueden recolectar y colocar dentro de un tanque de retención, estanque o similar, y el producto de reacción se puede agregar a los desechos animales para proporcionar una mezcla. La mezcla resultante se puede depositar sobre la tierra para actuar como un fertilizante en el mismo.

En algunas realizaciones, el producto de reacción puede estar en forma de una composición de UFC. El concentrado de urea-formaldehído puede definirse comprendiendo urea y formaldehído en una cantidad total de al menos el 50% en peso o más, al menos el 60% en peso o más, al menos el 75% en peso o más, o al menos el 80% en peso o más, tal como de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 60% en peso, de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 75% en peso, de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 80% en peso, de aproximadamente el 50% al 100% en peso, de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 75% en peso, de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 80% en peso, de aproximadamente el 60% al 100% en peso, de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 80% en peso, de aproximadamente el 75% al 100% en peso, o de aproximadamente el 80% al 100% en peso. Más particularmente, un UFC puede comprender formaldehído en una cantidad de al menos 45% en peso o mayor, al menos 50% en peso o mayor, o al menos 55% en peso o mayor, tal como de aproximadamente 45% a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 50% a aproximadamente 70% en peso, o de aproximadamente 50% a aproximadamente 65% en peso. Además, un UFC puede comprender urea en una cantidad de al menos el 10% en peso o mayor, al menos el 15% en peso o mayor, o al menos el 20% en peso o mayor, tal como de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 50% en peso, de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 45% en peso, o de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 40% en peso. El UFC puede comprender un disolvente, tal como agua, en una cantidad que es inferior al 50% en peso, inferior a aproximadamente el 40% en peso, o inferior a aproximadamente el 30% en peso, tal como de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 40% en peso, de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 30% en peso, o de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 25% en peso. Como ejemplos no limitantes, UFC 80 y UFC 85 son formulaciones comúnmente conocidas en la técnica, donde el UFC 80 está formado por aproximadamente 57% en peso de formaldehído, aproximadamente 23% en peso de urea y aproximadamente 20% en peso de agua, y el UFC 85 está formado por aproximadamente 60% en peso de formaldehído, aproximadamente 25% en peso de urea y aproximadamente 15% en peso de agua. En algunas realizaciones, un UFC puede comprender de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 70% en peso de formaldehído, de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 30% en peso de urea y de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso de agua.

Las composiciones según la presente descripción pueden comprender un UFC y uno o más aductos de NBPT. Dichas composiciones se pueden caracterizar por ser composiciones de UFC que inhiben la ureasa. Las composiciones de UFC inhibidoras de la ureasa se pueden preparar según una variedad de procedimientos. Por ejemplo, NBPT se puede añadir a una composición de UFC preformada. De manera alternativa, NBPT se puede utilizar en la preparación del UFC, tal como mediante la combinación de NBPT, urea y formaldehído en las cantidades adecuadas para formar el concentrado. La urea en dichos procedimientos particularmente puede ser pura ya que está sustancialmente libre de formaldehído antes de la combinación. En algunas realizaciones, la urea se puede combinar con NBPT, y la combinación se puede añadir a formaldehído para producir el UFC inhibidor de ureasa (por ejemplo, añadiendo la combinación de urea/NBPT a un absorbente de formaldehído. La UFC inhibidora de ureasa puede comprender, por ejemplo, de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 70% en peso del uno o más aductos de NBPT

según el peso total de la composición.

Producto de reacción + NBPT libre

En determinadas realizaciones, el producto de reacción (en formas variables, por ejemplo, como se describió anteriormente, incluso en forma de aducto aislado) se puede combinar con un inhibidor de ureasa libre adicional (por ejemplo, que incluye, entre otros, NBPT libre adicional). El producto de reacción y el inhibidor de ureasa libre pueden, en algunas realizaciones, combinarse durante el uso (por ejemplo, el producto de reacción puede aplicarse a la tierra antes, simultáneamente o después de la aplicación de NBPT libre).

En ciertas realizaciones, el producto de reacción y el inhibidor de ureasa libre se pueden proporcionar dentro de una única composición. El inhibidor de ureasa libre combinado con el producto de reacción puede ser el mismo inhibidor de ureasa o un inhibidor de ureasa diferente que el presente en el aducto o puede ser una combinación del mismo inhibidor de ureasa y un inhibidor de ureasa diferente. En tales composiciones, el inhibidor de ureasa libre (por ejemplo, NBPT) puede estar presente en cantidades variables. El aducto y el inhibidor de ureasa libre se pueden proporcionar en cantidades aproximadamente equivalentes, la cantidad de NBPT puede ser mayor que la cantidad de aducto, o la cantidad de NBPT puede ser menor que la cantidad de aducto. En algunas realizaciones, la relación molar de NBPT:aducto está entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:10, por ejemplo, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:7. En otras realizaciones, la relación molar puede estar entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1, por ejemplo, entre aproximadamente 7:1 y aproximadamente 1:1. En otras realizaciones, la relación en peso de aducto a producto de NBPT libre está en el intervalo de aproximadamente 4:1 a 1:4 (medido por el contenido de fósforo), que incluye 3:1 a 1: 3, 2: 1 a 1:2 y 1:1. Dichas realizaciones pueden incluir una solución de aducto y NBPT libre, o un fertilizante (sólido o fundido) que comprende aducto y NBPT libre. Una solución de aducto y NBPT libre puede contener entre aproximadamente 15% en peso en total de aducto y NBPT libre a aproximadamente 50% en peso en total de aducto y NBPT libre, incluyendo aproximadamente 20% en peso en total de aducto y NBPT libre a aproximadamente 40% en peso en total de aducto y NBPT libre, y aproximadamente 25% en peso en total de aducto y NBPT libre a aproximadamente 30% en peso en total de aducto y NBPT libre.

Como se señaló anteriormente, el producto de reacción descrito en este documento puede, en algunas realizaciones, contener ya algún porcentaje de NBPT libre (sin reaccionar), que se añadió a la mezcla de reacción (pero que no reaccionó en las condiciones de reacción para formar un aducto). Por consiguiente, en algunas realizaciones, se puede añadir NBPT libre al producto de reacción para llevar la cantidad total de NBPT libre dentro del intervalo deseado. En otras realizaciones (por ejemplo, donde el producto de reacción está en forma de aducto aislado), se entiende que poco o nada de NBPT está presente en los aductos individuales aislados o mezclas de los mismos; por consiguiente, se debe añadir suficiente NBPT libre para llevar el contenido de NBPT libre de la composición resultante dentro de los intervalos mencionados anteriormente.

Sorprendentemente, los aductos descritos en el presente documento en combinación con NBPT libre pueden, en algunas realizaciones, presentar actividad sinérgica. Por ejemplo, cuando un producto de reacción se combina con NBPT libre, la composición resultante puede exhibir una mayor inhibición de la ureasa de lo que se esperaría según la inhibición de la ureasa de una cantidad comparable de NBPT, todo en forma libre (sin reaccionar), o de lo que se esperaría según la inhibición de la ureasa de una cantidad comparable de aductos solos.

En ciertas realizaciones, las composiciones de producto de reacción/NBPT libre se pueden emplear directamente como composiciones fertilizantes (es decir, donde el producto de reacción comprende un contenido significativo de urea libre y/o un contenido significativo de producto de urea-formaldehído). Sin embargo, más comúnmente, dichas composiciones de producto de reacción/NBPT libre se usan en combinación con una fuente de nitrógeno. En tales realizaciones, una composición que comprende el producto de reacción y NBPT libre se puede aplicar en formas variables (por ejemplo, en líquido, solución, dispersión/suspensión o forma sólida) a la tierra antes, simultáneamente con o después de la aplicación de una composición fertilizante a base de nitrógeno. El fertilizante a base de nitrógeno puede incluir, por ejemplo, cualquiera de los tipos de productos de urea y urea-formaldehído descritos anteriormente. La composición se puede combinar con la composición fertilizante, por ejemplo, dentro del suelo, sobre o alrededor de la superficie del suelo, o una combinación de las mismas. La composición de producto de reacción/NBPT libre proporciona ventajosamente una inhibición eficaz de la ureasa con respecto a la composición fertilizante a base de nitrógeno.

Producto de reacción + urea

El producto de reacción puede, en algunas realizaciones, combinarse con una fuente de nitrógeno para proporcionar una composición fertilizante que contiene aducto. Por ejemplo, el producto de reacción (en diversas formas, incluida la forma de aducto aislado) puede, en algunas realizaciones, combinarse (por ejemplo, mezclarse o combinarse de otro modo) con una o más fuentes de nitrógeno (por ejemplo, productos de urea o urea-formaldehído). Las cantidades relativas de aducto y urea en dicha composición fertilizante pueden variar, y en determinadas realizaciones, la cantidad de aducto puede estar, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de aducto en la composición fertilizante, incluyendo aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 1000 ppm, y aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 800 ppm. Además, la cantidad de aducto en el fertilizante se puede medir sobre una base de fósforo (es decir, ppmP de los aductos) e incluye los intervalos de alrededor de 20 ppmP a

alrededor de 1000 ppmP, 50 ppmP a alrededor de 500 ppmP y 20 ppmP a 250 ppmP. Una composición proporcionada combinando el producto de reacción con urea puede proporcionar una composición fertilizante que comprende hasta alrededor de 95% en peso de urea, hasta alrededor de 98% en peso de urea, hasta alrededor de 99% en peso de urea, hasta alrededor de 99,5% en peso de urea o hasta alrededor de 99,9% en peso de urea, por ejemplo, entre alrededor de 95% y alrededor de 99,9% en peso de urea, entre alrededor de 98% y alrededor de 99,9% en peso de urea, o entre alrededor de 99% y alrededor de 99,9% en peso de urea, y similares.

En ciertas realizaciones, el producto de reacción se puede mezclar directamente con urea granulada o se puede usar como un aditivo para la urea líquida (fundida). La combinación del producto de reacción con urea se puede realizar a temperatura ambiente o a temperatura elevada, por ejemplo, al menos alrededor de 50 °C, al menos alrededor de 60 °C, al menos alrededor de 70 °C, al menos alrededor de 80 °C, al menos alrededor de 90 °C, o al menos alrededor de 100 °C, tal como alrededor de 20 °C a alrededor de 150 °C, alrededor de 50 °C a alrededor de 150 °C, alrededor de 70 °C a alrededor de 145 °C, alrededor de 80 °C a alrededor de 140 °C, alrededor de 90 °C a alrededor de 135 °C, o alrededor de 100 °C a alrededor de 130 °C. Ventajosamente, en algunas realizaciones, el producto de reacción se puede combinar con urea en condiciones de fabricación de urea convencional que generalmente incluyen temperaturas a las que la urea está en forma fundida, por ejemplo, temperaturas de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 135 °C, o mayores. En tales realizaciones, es beneficioso garantizar que se emplee una mezcla suficiente durante esta etapa de combinación para que el aducto se distribuya de manera sustancialmente homogénea dentro de la urea fundida, particularmente antes de que la masa fundida de urea se enfríe y solidifique en la etapa de granulación posterior. El producto de reacción se puede combinar con la urea en diversas formas, por ejemplo, en forma líquida, como una solución o suspensión/dispersión, o en forma sólida. La cantidad de producto de reacción añadido a la urea según esta realización depende del contenido de aducto deseado de la composición fertilizante resultante y del contenido de aducto del producto de reacción, y puede ser calculado fácilmente por los expertos en la materia. Se observa que, en alguna realización, se puede añadir NBPT libre adicional al producto de reacción, la urea o la combinación de los mismos. Otros componentes pueden estar presentes en la composición fertilizante que contiene aducto, que se pueden agregar intencionalmente o que pueden estar presentes inherentemente en uno o más de los componentes de la composición. Por ejemplo, las composiciones pueden comprender, además de la urea y los componentes del producto de reacción, algo de humedad, subproductos de síntesis de urea, disolvente(s) y, como se indica adicionalmente en el presente documento, pueden contener opcionalmente otros aditivos, tales como colorante(s), estabilizador(es) de NBPT, producto(s) biológico(s) y/o micronutriente(s).

Otros componentes opcionales (aplicables a todas las composiciones descritas en la presente)

Se pueden usar otros componentes opcionales en las composiciones de la presente invención. Ejemplos de otros componentes de este tipo incluyen, entre otros: inhibidores de la nitrificación; acondicionadores; goma de xantano; carbonato de calcio (cal agrícola) en sus diversas formas para añadir peso y/o aumentar el pH de los suelos ácidos; compuestos y minerales que contienen metales, tales como yeso, silicatos metálicos y quelatos de diversos metales micronutrientes, tales como hierro, zinc y manganeso; talco; azufre elemental; carbono activado, que puede actuar como un "protector" para proteger contra productos químicos potencialmente dañinos en la tierra; protectores de plantas; nutrientes; estabilizadores de nutrientes; polímeros superabsorbentes; agentes de absorción; agentes humectantes; estimulantes de plantas para acelerar el crecimiento; fertilizantes inorgánicos de tipo nitrógeno, fósforo, potasio (N-P-K); fuentes de fósforo; fuentes de potasio; fertilizantes orgánicos; tensioactivos, tales como alcoholes de alquilarilpoliéter; iniciadores; estabilizadores; reticulantes; antioxidantes; estabilizadores de UV; agentes reductores; colorantes, tales como tinte azul (FD y C Blue #1); pesticidas; herbicidas; fungicidas; y plastificantes. El contenido del componente o componentes adicionales descritos en la presente puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 por ciento en peso de la composición y depende, en parte, de la función deseada del componente o componentes adicionales y la composición de la composición a la que se agrega el componente o componentes adicionales.

Los ejemplos de acondicionadores incluyen, pero no se limitan a, fosfato tricálcico, bicarbonato de sodio, ferricianuro de sodio, ferricianuro de potasio, fosfato óseo, silicato de sodio, dióxido de silicio, silicato de calcio, polvo de talco, bentonita, silicato de calcio y aluminio, ácido esteárico y polvo de poliacrilato. Los ejemplos de protectores de plantas y estabilizadores de nutrientes incluyen dióxido de silicio y similares. Los ejemplos de nutrientes incluyen, pero no se limitan a, nutrientes a base de fósforo y potasio. Un nutriente fertilizante disponible comercialmente puede incluir, por ejemplo, K-Fol 040-53, que es una solución que contiene 40% en peso de fosfato y 53% en peso de potasio, que es fabricada y distribuida por GBS Biosciences, LLC.

Los inhibidores de la nitrificación son compuestos que inhiben la conversión de amonio en nitrato y reducen las pérdidas de nitrógeno en la tierra. Los ejemplos de inhibidores de la nitrificación incluyen, pero no se limitan a, diciandiamida (DCD) y similares. Aunque las composiciones descritas en este documento pueden incluir DCD, en determinadas realizaciones, las composiciones están sustancialmente libres de DCD. "Sustancialmente libre" significa que no se puede detectar DCD en la mezcla o, si se puede detectar DCD, (1) está presente en < 1% p/p (preferentemente, <0,85% p/p, <0,80% p/p o <0,75% p/p); y (2) no produce efectos característicos de DCD en proporciones más altas. Por ejemplo, una composición sustancialmente libre de DCD no produciría los efectos ambientales de la exposición a DCD concentrado o puro, incluso si se pudiera detectar una cantidad traza de DCD en la mezcla.

Determinadas composiciones de ejemplo pueden tener un contenido de DCD de menos de alrededor de 0,85% en peso, menos de alrededor de 0,80% en peso, menos de alrededor de 0,75% en peso, menos de alrededor de 0,5% en peso, o menos de alrededor de 0,25% en peso.

Ejemplos

Con el fin de proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se ofrecen los siguientes ejemplos no limitativos. Aunque los ejemplos pueden dirigirse a realizaciones específicas, no deben considerarse como limitantes de la invención en ningún aspecto específico. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Preparación sintética de aductos (no según la invención)

Como ejemplo representativo, a una solución de NBPT (5,0 g, 29,90 mmol) en *N*-metilpirrolidona (NMP, 25 ml), se le añadió urea de grado ACS (1,79 g, 29,90 mmol, 1 equiv.), seguido de formalina (50%, 795 µL, 29,90 mmol, 1 equiv.) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h. Se obtuvo una solución homogénea, que contenía ~10% de NBPT sin reaccionar (evaluado por HPLC) y aductos, entre otras especies.

Tabla 1: Formación de aductos observada con diferentes reactivos y condiciones de reacción

Tanda n.º	**Reactivos**	**Concentración de NBPT (% en peso)**	**Condiciones de reacción**			**NBPT conversión (% HPLC).**
			Disolvente	**Temp (°C)**	**Tiempo de reacción (h)**	
1	NBPT + HCHO 37% + ACS-U[a] (1:1:1)	15	Agua	25 °C	24	82
2	NBPT + dimetilolurea (1:1)	13	Agua	25 °C	24	98,9
3	NBPT + dimetilolurea (1:1)	13	Agua	25 °C	144	99,9
4	NBPT + dimetilolurea (1:1)	13	Agua	40 °C	24	96
5	NBPT + dimetilolurea (1:4)	9	Agua	40 °C	24	99,2
6	NBPT + reg-U[b]	0,027	Agua	25 °C	24	<1
7	NBPT + reg-U[b]	0,027	Agua (MAPA añadido como	25 °C	24	26

			catalizador)			
8	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:0.5:1)	15	NMP	25 °C	24	67
9	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:0.5:1)	15	Propileno glicol	25 °C	24	40
10	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:0.5:1)	15	Propileno carbonato	25 °C	24	55
11	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:0.5:1)	15	Acetonitrilo	25 °C	24	33
12	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:1:2)	14	NMP	25 °C	24	98,7
13	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:2:2)	13	NMP	25 °C	24	98,7
14	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:1:1)	15	NMP	25 °C	24	90
15	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:1:1)	40	NMP	25 °C	24	91
16	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:1:1)	55	NMP	25 °C	24	92
17	NBPT + HCHO 50% + ACS-U[a] (1:1:1)	15	NMP	40 °C	24	79

18	NBPT + urea formaldehído concentrado (1:1)	50	ninguno	25 °C	24	80
19	NBPT + urea formaldehído concentrado (1:1)	33	NMP	25 °C	24	95
20	NBPT + urea formaldehído concentrado (1:1)	25	NMP (MAPA añadido como catalizador)	25 °C	24	99
21	NBPT + urea formaldehído concentrado (1:1)	25	NMP/potasio m fosfato tampón pH 7	25 °C	24	99,9
22	NBPT + urea formaldehído concentrado (1:4)	13	NMP	25 °C	24	99,7
23	NBPT + urea formaldehído concentrado (1:1)	33	NMP	40 °C	24	-100

[a] ACS-U es urea de grado ACS, que se determina como libre de formaldehído y/o UF.

[b] Reg-U es urea de grado comercial que contiene aproximadamente 0.4% en peso de formaldehído como UF.

Ejemplo 2: Efecto catalizador (no según la invención)

La urea (>99% de pureza) se trató a 260 ppm con una solución de AGROTAIN® PRIME (es decir, solución que contiene NBPT); tenga en cuenta que el formaldehído ya está presente en la urea. Después de un día, la urea tratada con AGROTAIN® (ATU) resultante se mezcló con fosfato de monoamonio (MAP) al 50:50% en peso, fosfato de diamonio (DAP) al 50:50% en peso o sulfato de amonio (AMS) al 50:50% en peso. Las mezclas se retuvieron durante 6 meses y las muestras se recuperaron para su análisis en puntos de tiempo definidos. ATU se separó de los otros componentes de la mezcla antes del análisis por HPLC para el contenido de NBPT y por LC-MS para caracterizar NBPT y aductos.

Tabla 2: Formación de aductos en presencia de MAP

Día	**NBPT libre**	**Área máxima de LC-MS**			
		NBPT libre	**Aducto 1**	**Aducto 2**	**Aducto 3**
0	270	1421,5	0	0	0
1	170	947,9	78,8	0	0
2	120	637,9	202,4	6,4	28,1
3	90	516,7	253,1	8,5	45,0
4	70	311,8	210,7	8,7	51,8

7	50	219,3	238,2	11,9	74,3
8	40	196,0	230,9	9,6	72,2
9	30	207,9	200,7	10,5	73,4
10	30	94,3	145,7	8,4	50,5
11	30	129,9	179,3	8,1	71,7
14	20	75,2	128,2	7,8	48,0
16	10	91,5	138,2	8,2	58,1
18	10	76,9	126,3	8,7	57,7
21	10	51,6	87,3	3,6	39,7
24	10	48,1	93,4	5,1	43,3
28	8	38,5	84,2	4,5	36,0
31	6	29,7	81,1	2,7	41,3

Tabla 3: Formación de aductos en presencia de DAP

Día	**NBPT libre**	**Área máxima de LC-MS**			
		NBPT libre	**Aducto 1**	**Aducto 2**	**Aducto 3**
0	270	1421,5	0	0	0
2	200	882,2	80,6	0	5,5
3	170	795,5	110,8	2,7	8,7
4	150	812,5	189,0	4,8	18,5
7	140	624,0	240,5	6,5	26,0
8	130	712,8	245,9	5,8	23,7
9	110	454,1	238,1	6,5	27,7
10	100	448,0	272,9	7,0	39,2
11	80	563,6	349,0	9,0	49,5
14	70	339,6	322,2	8,8	58,0
16	60	239,1	304,4	10,9	63,7
18	60	299,0	365,8	10,9	68,4
21	50	196,4	377,1	9,8	87,5
24	50	175,1	373,9	14,3	101,8
28	40	197,4	395,2	15,8	103,3
31	30	148,9	355,3	16,6	108,0

Tabla 4: Formación de aductos en presencia de AMS

Día	NBPT libre	Área máxima de LC-MS			
		NBPT libre	Aducto 1	Aducto 2	Aducto 3
0	270	1421,5	0	0	0
2	200	850,1	74,0	4,4	7,8
3	190	1022,9	124,6	2,7	8,5
4	190	873,5	145,1	5,3	13,7
7	170	708,9	243,6	6,3	30,5
8	170	740,5	232,3	5,6	29,2
9	150	661,9	245,7	7,3	34,6
10	140	871,5	320,7	7,8	45,3
11	140	613,9	233,9	4,9	32,3
14	120	602,8	288,3	6,5	39,9
16	120	556,3	336,3	9,2	54,1
18	100	632	372,8	10,2	59,9
21	110	497,2	367,0	7,8	54,4
24	120	420,1	319,2	8,3	50,8
28	140	535,8	214,8	7,3	44,5
31	80	479,1	415,0	13,9	80,3

Ejemplo 3: Determinación de la inhibición de la ureasa

La eficacia de la inhibición de la ureasa se midió de la siguiente manera. Se usó una cucharada de agua para humedecer 4 oz (~ 100 g) de tierra Tifton, GA de pH 7,7. La tierra húmeda se colocó en una taza de plástico de 8 oz con una tapa ajustada. Se añadió aproximadamente 1 cucharadita (~2 g) de gránulos de urea tratados con NBPT y/o aducto a la superficie de la tierra y se selló el recipiente. El recipiente se incubó a temperatura ambiente durante tres días y se analizó para determinar la volatilización del amoníaco insertando un tubo Drager sensible al amoníaco a través de la tapa del recipiente sellado. De esta manera, se cuantificó la cantidad de amoníaco presente en el espacio de cabeza del contenedor hasta 600 ppm, el límite del tubo Drager. En general, los inhibidores de ureasa más eficaces se caracterizan por tener concentraciones más bajas de amoníaco en el espacio de cabeza. Todas las pruebas se realizaron por duplicado en presencia de un control positivo (es decir, urea no tratada), que típicamente exhibe >600 ppm de amoníaco después de 3 días después de la aplicación. Se prepararon varias composiciones que comprenden NBPT y/o los aductos descritos en la presente combinando NBPT y/o aductos con gránulos de urea; y la inhibición de la ureasa se determinó utilizando la metodología descrita anteriormente. Los aductos utilizados en este ejemplo se prepararon según la entrada 14, en la Tabla 1, anterior.

Los datos en la Fig. 1 muestran el efecto de varios inhibidores de ureasa, a saber, NBPT y/o los aductos descritos en la presente, sobre la volatilización del amoníaco de la urea tratada expuesta a la tierra según el procedimiento descrito anteriormente. Con fines comparativos, los datos se presentan según el contenido de fósforo (es decir, ppmP medido por ICP), de los diversos inhibidores utilizados para tratar la urea. Estos datos muestran que el aumento de la cantidad de NBPT con respecto al contenido de urea en el intervalo de 111 - 196 ppmP no tiene un efecto significativo en el inicio de una volatilización significativa del amoníaco. Por ejemplo, el inicio de la volatilización significativa del amoníaco (elegido arbitrariamente como > 100 ppm) es comparable para la urea tratada con cantidades variables de NBPT alrededor del Día 8 después de la aplicación, es decir, ATU 111 ppmP = ATU 128 ppmP = ATU 196 ppmP. Sin embargo, cuando parte del NBPT se reemplaza con los aductos descritos en la presente, con el mismo contenido de fósforo, se observa un retraso notable en el inicio de la volatilización significativa del amoníaco, por ejemplo, > 100 ppm de amoníaco no antes del Día 9 después de la aplicación, es decir, 'NBPT/Aductos 42/69 ppmP' > ATU 111 ppmP. Además, cuando NBPT y los aductos descritos en la presente se combinan con urea en una relación de

NBPT:aductos de 1:1 por contenido de fósforo, el inicio de la volatilización significativa del amoníaco no se observa hasta después del Día 10 después de la aplicación, es decir,'NBPT/Aductos 111/85 ppmP' >> ATU 196 ppmP. Sorprendentemente, los aductos por sí solos no superan una cantidad equivalente de NBPT, es decir,'Aductos 111 ppmP' = ATU 111 ppmP. Esto confirma la relación sinérgica entre NBPT y los aductos descritos en la presente, como se describió anteriormente.

Ejemplo 4: Análisis de volatilización

La pérdida acumulada de N a través de la volatilización se determinó durante un período de 14 días para los gránulos de urea tratados con NBPT y/o aductos aplicados a la tierra a un pH de 5,05. En general, los inhibidores de ureasa más eficaces se caracterizan por tener una menor producción de N. Todas las pruebas se realizaron por duplicado en presencia de un control (es decir, tierra no fertilizada).

Se obtuvo tierra (pH de 5,05) (que representa la superficie de 4 pulgadas (10 cm) de tierra de una ubicación dada) y la tierra se secó al aire, se pasó a través de un tamiz de 2 mm y se mezcló homogéneamente con un mezclador de cemento. Las partes de la tierra secada al aire (500 g cada una) se transfirieron a frascos individuales. La humedad de la tierra en cada frasco se ajustó a 2/3 de la capacidad de retención de agua añadiendo agua desionizada y mezclando a fondo para garantizar una humedad constante en toda la tierra dentro de cada frasco. Una vez que la humedad se equilibró en toda la tierra, los frascos se colocaron dentro de un armario de madera de temperatura controlada durante 24 h para equilibrar la tierra humedecida a 26 °C. Se evaluaron tres fuentes de N, incluidas dos ureas experimentales tratadas con inhibidor de ureasa y urea no tratada. Además, se incluyó tierra no tratada para evaluar los niveles de amoníaco de fondo. La urea para todos los tratamientos se pasó a través de un tamiz de malla 8 y se retuvo en un tamiz de malla 10 para garantizar la uniformidad. Las fuentes de nitrógeno se aplicaron a una tasa equivalente de 120 libras de N por acre (134 kg de N por hectárea) según la superficie de tierra en el frasco. Cada tratamiento se replicó 4 veces y se colocó aleatoriamente en cuatro cámaras separadas que contenían cuatro frascos cada una.

Los caudales de aire a través de las cámaras de tierra se controlaron a 1.00 L min^{1} y la temperatura se mantuvo a 26 °C. Se utilizaron trampas de ácido que contenían 100 ml de ácido ortofosfórico 0.02 M para capturar NH3 volatilizado en la corriente de aire que fluye sobre la superficie de la tierra. Las trampas de ácido se cambiaron a las 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 216, 264, 312 y 336 h (2 semanas) después del inicio del ensayo. Se pesaron las trampas de ácido y se calculó el volumen total de solución utilizando la densidad de ácido fosfórico 0,02 M a 25 °C. La concentración de N amónico en las trampas de ácido se determinó colorimétricamente utilizando un analizador de iones automatizado Lachat QuickChem (Lachat Instruments, Loveland, CO). El ensayo se analizó como un diseño de bloque aleatorizado con cuatro réplicas (bloques). Cada ensayo se analizó por separado usando análisis de varianza (ANOVA) usando Proc Mixed en SAS (SAS Institute, 2009). Se utilizó la separación media de la diferencia mínima significativa (LSD) para determinar las diferencias de tratamiento en el N acumulado capturado en las trampas de ácido a a = 0,05. Las tasas de pérdida máxima se calcularon dividiendo el porcentaje de NH3 perdido durante un intervalo de muestreo por la duración (horas) de los intervalos de muestreo.

La Tabla 5, a continuación, proporciona los resultados del estudio, donde la fuente de N de tierra K1 representa urea tratada solo con portadores (N-metil pirrolidona y un colorante), la fuente de N de tierra K2 representa ATU (111 ppmP) y la fuente de N de tierra K3 representa urea tratada con aducto (aducto/NBPT, 55 ppmP/55 ppmP). La urea tratada con aducto utilizada en este ejemplo se preparó según la entrada 14, en la Tabla 1, anterior.

Tabla 5: Pérdida N acumulada por volatilización

Origen Tierra N	**Pérdida N acumulada (mg/kg)**											
	Día 0	**Día 1**	**Día 2**	**Día 3**	**Día 4**	**Día 5**	**Día 6**	**Día 7**	**Día 9**	**Día 10**	**Día 12**	**Día 14**
K1	0,00	1,89[a]	21,65[a]	26,18[a]	28,26[a]	29,50[a]	30,34[2]	31,39[a]	31,72[a]	32,13[a]	32,32[a]	32,38[a]
K2	0,00	0,02[b]	1,77[b]	5,08[b]	8,02[b]	10,45[b]	125[b]	14,13[b]	14,65[b]	15,27[b]	15,56[b]	15,65[b]
K3	0,00	0,02[b]	0,46[b]	1,50[b]	3,01[c]	4,79[b]	6,73[b]	9,51[b]	10,21[b]	10,99[b]	11,36[b]	11,47[b]

Tierra sin fertilizar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LSD P= 0,05		1,000	3,690	3,986	4,824	5,678	6,461	7,606	7,871	8,162	8,289	8,326
Desviación estándar	0,000	0,550	2,030	2,193	2,654	3,124	3,554	4,184	4,330	4,490	4,560	4,580
CV	0,00	85,66	25,51	20,08	20,26	20,95	21,62	22,81	22,96	23,07	23,09	23,10
Replicar F	0,000	0,828	1,401	1,789	1,396	0,923	0,596	0,352	0,318	0,292	0,281	0,278
Replicar Prob(F)	1,000	0,533	0,345	0,266	0,346	0,494	0,644	0,790	0,813	0,830	0,837	0,840
Tratamiento F	0,00	15,39	136,80	148,02	101,49	68,74	48,31	30,40	27,52	24,77	23,65	23,35
Tratamiento Prob(F)	1,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003

[a] Las medias seguidas de la misma letra o símbolo no difieren significativamente (P = 0,05, LSD)

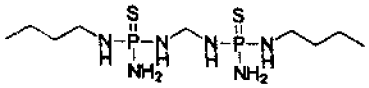
[b] Comparación de medias realizada solo cuando el tratamiento AOV (P(F) es significativo en la comparación media OSL

[c] Tratamiento no tratado 4 excluido del análisis

Los datos presentados en la Tabla 5 muestran claramente que la urea tratada con aducto (K3) produjo una pérdida de N significativamente menor a través de la volatilización que la urea tratada solo con portadores (K1) y la ATU (K2) a partir del Día 2 después de la aplicación a la tierra ácida en este estudio. Después de 2 días, la urea tratada con aducto (K3) dio una reducción del 98% en la pérdida de N en comparación con la urea tratada solo con portadores (K1) y se desempeñó un 75% mejor que la ATU (K2). Después de 14 días, la urea tratada con aducto (K3) dio una reducción del 65% en la pérdida de N en comparación con la urea tratada solo con portadores (K1) y se desempeñó un 25% mejor que la ATU (K2). Además, la pérdida máxima de N por volatilización se retrasó 2-3 días usando la urea tratada con aducto (K3) en comparación con la exhibida por ATU (K2), incluso en tierra ácida (comparar el día 7 de K3 con la pérdida equivalente de N para K2 en la curva generada a partir de estos datos en la Figura 2, día 4-5).

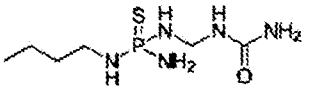
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un concentrado de urea-formaldehído (UFC), triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) y uno o más aductos de NBPT, donde los uno o más aductos de NBPT son:

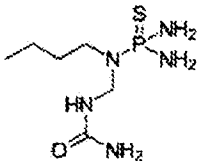


Aducto 4

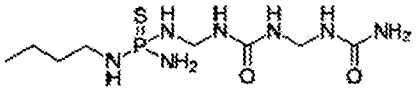
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1

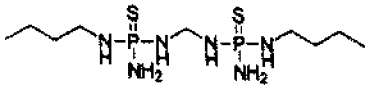


Aducto 2



Aducto 3

2. La composición según la reivindicación 1, donde el aducto de triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) es:



Aducto 4.

3. La composición según la reivindicación 1 o 2, donde la composición no comprende diciandiamida.

4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el UFC comprende urea y formaldehído en una cantidad total de al menos el 50% en peso o superior.

5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el UFC comprende urea y formaldehído en una cantidad total de al menos el 75% en peso o superior.

6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el UFC comprende formaldehído en una cantidad de al menos 50% o mayor.

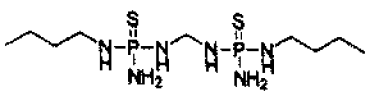
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el UFC comprende urea en una cantidad de al menos 15% o más.

8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el uno o más aductos de NBPT comprenden alrededor de 1% en peso a alrededor de 70% en peso de la composición.

9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el NBPT comprende alrededor de 10% en peso a alrededor de 90% en peso de la composición.

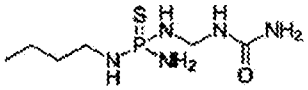
10. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la composición es un líquido.

11. Un procedimiento de fabricación para preparar un concentrado de urea-formaldehído que inhibe la ureasa, comprendiendo el procedimiento combinar triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT) con urea y formaldehído para formar el concentrado que incluye uno o más aductos de NBPT, donde el uno o más aductos de NBPT son:

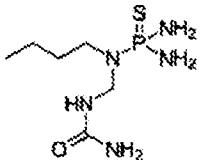


Aducto 4

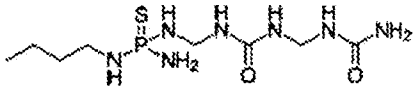
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1



Aducto 2



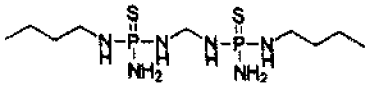
Aducto 3

y donde la relación molar de NBPT con respecto al uno o más aductos está entre 1:1 y 1:10.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, donde el procedimiento comprende agregar el NBPT a un concentrado de urea-formaldehído preformado.

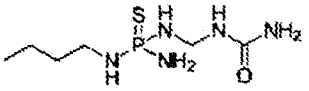
13. El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, donde el NBPT, la urea y el formaldehído se combinan en cantidades tales que el concentrado formado comprende de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 90% en peso del uno o más aductos de NBPT.

14. Un procedimiento de formación de un fertilizante de urea, comprendiendo el procedimiento añadir a la urea fundida una mezcla que comprende un concentrado de urea-formaldehído (UFC) y uno o más aductos de triamida N-(n-butil)tiofosfórica (NBPT), donde el uno o más aductos de NBPT son:

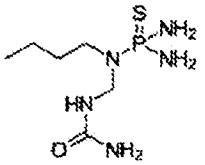


Aducto 4

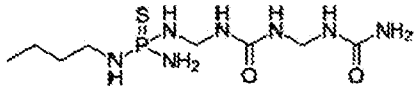
y opcionalmente uno o más de los siguientes:



Aducto 1



Aducto 2



Aducto 3

donde la relación molar de NBPT con respecto al uno o más aductos está entre 1:1 y 1:10; y donde el procedimiento comprende combinar NBPT con el UFC antes de agregar la mezcla a la urea fundida, tal como donde el NBPT se inyecta en una corriente del UFC que se está suministrando a la urea fundida.

FIGURA 1

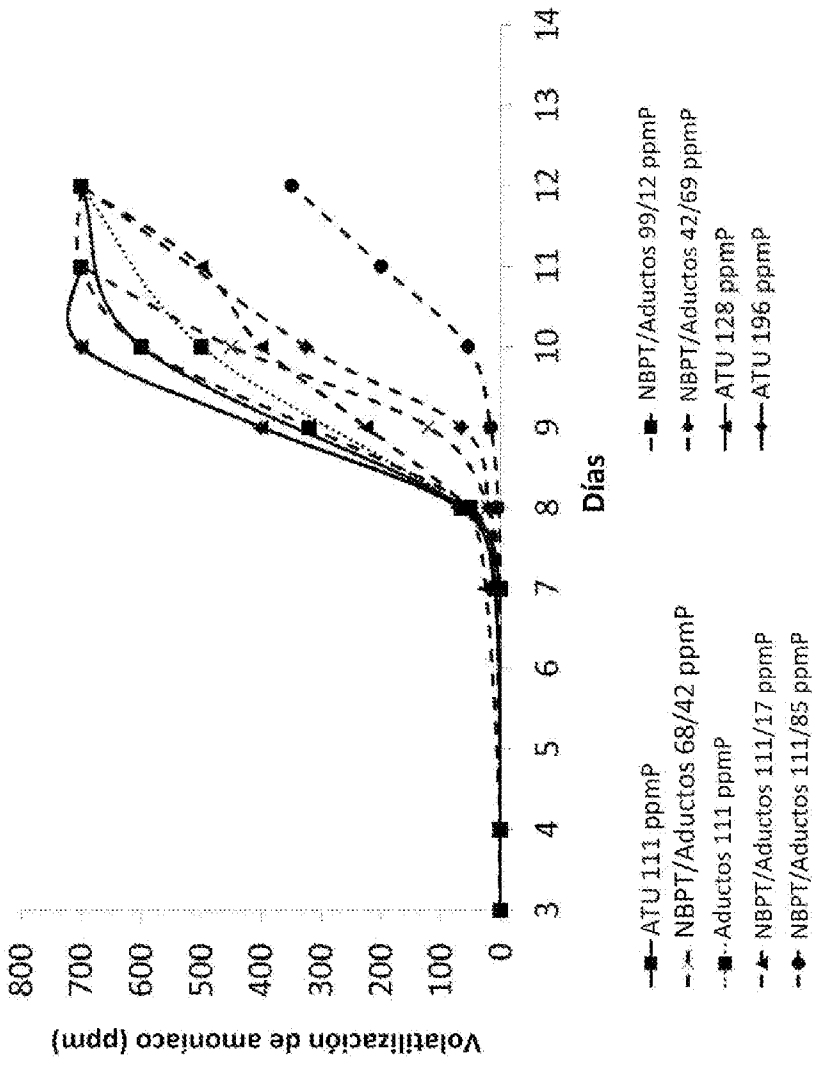
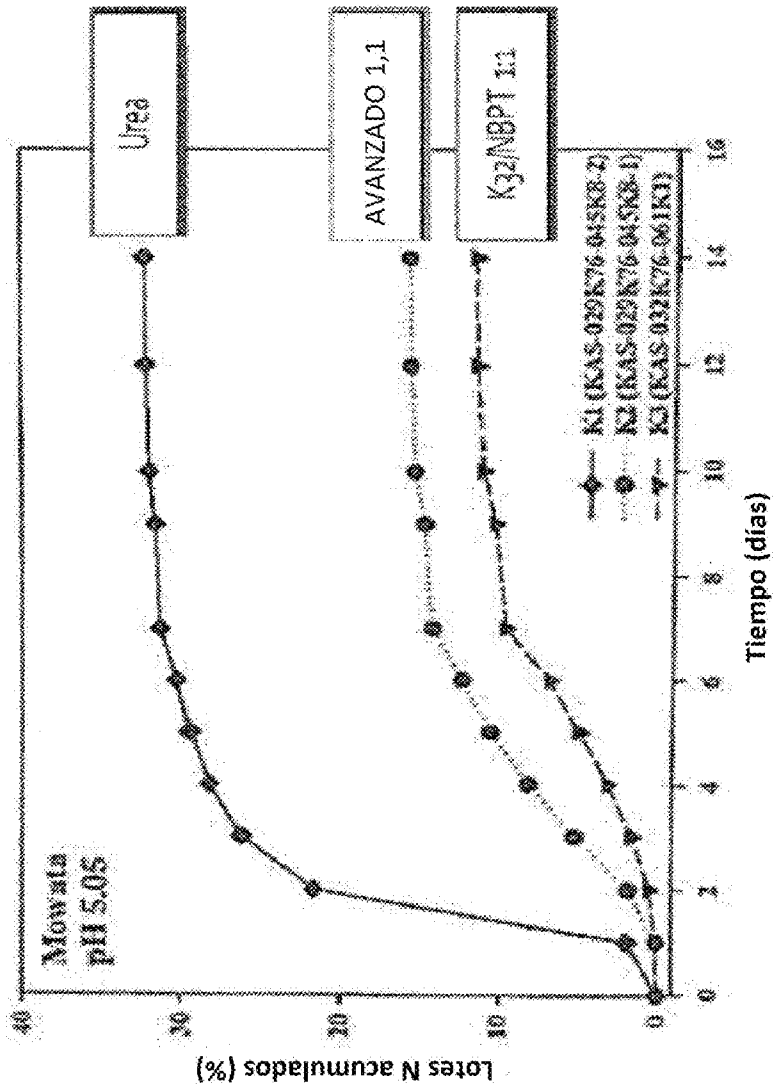

Volatilización de amoníaco (ppm)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
Días
ATU 111 ppmP
NBPT/Aductos 68/42 ppmP
Aductos 111 ppmP
NBPT/Aductos 111/17 ppmP
NBPT/Aductos 111/85 ppmP
NBPT/Aductos 99/12 ppmP
NBPT/Aductos 42/69 ppmP
ATU 128 ppmP
ATU 196 ppmP

FIGURA 2


Urea
AVANZADO 1,1
K32/NBPT 1:1
Mowata
pH 5,05
Lotes N acumulados (%)
Tiempo (días)
K1 (KAS-029K76-04502-2)
K2 (KAS-023K76-04502-1)
K3 (KAS-032K76-061K3)