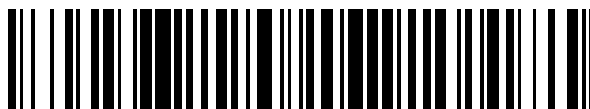


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 128**

51 Int. Cl.:

C05C 9/00 (2006.01)

C05G 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2016** **PCT/US2016/043626**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017** **WO17019528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2016** **E 16747680 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 3303265**

54 Título: **Composición que contiene aductos de triamida de N-(n-butil) tiofosfórico y productos de reacción**

30 Prioridad:

24.07.2015 US 201562196781 P

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

14.10.2020

73 Titular/es:

KOCH AGRONOMIC SERVICES, LLC (100.0%)
4111 East 37th Street North
Wichita, Kansas 67220, US

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 787 128 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición que contiene aductos de triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico y productos de reacción

5 **Campo de la descripción**

La presente materia sujeto se refiere, generalmente, a composiciones que comprenden inhibidores de ureasa y a métodos para preparar y usar dichas composiciones.

10 **Antecedentes**

Los fertilizantes se han utilizado durante algún tiempo para proporcionar nitrógeno al suelo. El fertilizante de nitrógeno más ampliamente utilizado e importante desde el punto de vista agrícola es la urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. La mayor parte de la urea producida actualmente se utiliza como fertilizante en su forma granulada (o en pellets). Después de aplicar la urea al suelo, esta se hidroliza rápidamente para producir amoníaco y dióxido de carbono. Este proceso está catalizado por la enzima ureasa, producida por algunas bacterias y hongos que pueden estar presentes en el suelo. Los productos gaseosos formados por la reacción de hidrólisis (es decir, amoníaco y dióxido de carbono) se pueden volatilizar a la atmósfera y, por lo tanto, se producen pérdidas sustanciales de la cantidad total de nitrógeno aplicado al campo.

Los intentos de reducir las pérdidas de nitrógeno aplicado han utilizado inhibidores de ureasa y/o inhibidores de nitrificación como aditivos del fertilizante. Los inhibidores de ureasa son compuestos capaces de inhibir la actividad catalítica de la enzima ureasa en la urea del suelo. Los inhibidores de la nitrificación son compuestos capaces de inhibir la oxidación bacteriana del amonio a nitrato en el suelo. Los inhibidores de ureasa y los inhibidores de nitrificación se pueden asociar con fertilizantes de diversas maneras. Por ejemplo, pueden recubrirse sobre gránulos fertilizantes o mezclarse en matrices de fertilizante. Se conocen varios métodos de granulación, incluyendo tecnologías de cortina descendente, granulación en tambor con esferoidización-aglomeración, granulación y granulación en lecho fluidizado.

Los ejemplos de inhibidores de ureasa son compuestos de triamidas de tiofosfórico descritos en la patente US-4.530.714 de Kolc y col. Los compuestos de triamidas de tiofosfórico descritos incluyen triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico (NBPT), los representantes más desarrollados de esta clase de compuestos. Cuando se incorpora en un fertilizante que contiene urea, la NBPT reduce la velocidad a la que se hidroliza la urea en el suelo formando amoníaco. Los beneficios obtenidos como resultado de la hidrólisis retardada de la urea incluyen los siguientes: (1) el nitrógeno nutriente está disponible para la planta durante un período de tiempo más largo; (2) se evita una acumulación excesiva de amoníaco en el suelo tras 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 daños por altos niveles de amoníaco en plántulas y plantas jóvenes; (5) aumenta la absorción de nitrógeno por las plantas; y (6) se logra un aumento de producción en las cosechas. La NBPT está comercialmente disponible para uso agrícola y se comercializa en productos como la línea de productos estabilizadores de nitrógeno AGROTAIN®.

La NBPT de calidad Industrial (NBPT) es un compuesto sólido y ceroso que se descompone por la acción del agua, ácidos y/o por una temperatura elevada. En particular, se cree que NBPT se degrada a temperaturas elevadas formando compuestos que pueden no proporcionar los efectos inhibidores deseados sobre la enzima ureasa. En consecuencia, su combinación con otros materiales sólidos para proporcionar un material capaz de inhibir la ureasa, especialmente mediante su granulación con urea (que generalmente emplea calor) puede ser difícil. De esta forma, existe la necesidad de composiciones que contengan inhibidor de ureasa que puedan combinarse con urea, deseablemente usando prácticas actuales de fabricación de urea, para producir composiciones fertilizante que proporcionen una inhibición de ureasa eficaz.

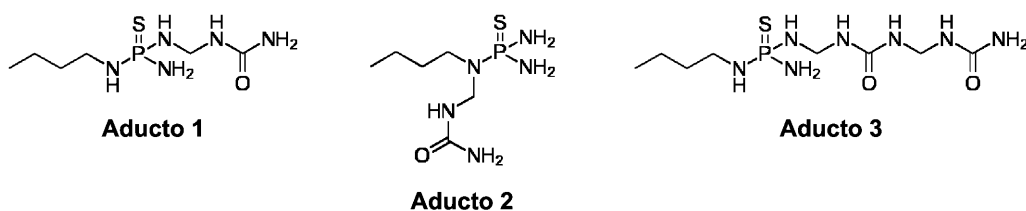
El documento WO 2015/027244 se refiere a una composición estabilizadora de urea y a métodos, sistemas y aparatos para elaborar la misma. El documento WO 2011/137393 se refiere a un fertilizante, que comprende: una fuente de nitrógeno que comprende urea, amoníaco, nitrato de amonio, o cualquier combinación de los mismos; y un producto de reacción de formaldehído, una fuente de amoníaco y un inhibidor de nitrificación. El documento WO 2008/002503 se refiere a un fertilizante de urea sólido preparado por mezclado de un polímero sólido fluido de urea-formaldehído con una fuente de urea, tal como urea fundida o sólida, para formar un fertilizante que tiene características favorables de resistencia a la trituración, un contenido bajo de biuret, y/o propiedades deseables de almacenamiento y manipulación.

55 **Resumen de la invención**

Como se describe en la presente descripción, se proporcionan composiciones que comprenden inhibidores de ureasa y métodos para su elaboración. Dichas composiciones generalmente comprenden un producto de reacción entre un inhibidor de ureasa (p. ej., triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico, NBPT), urea y formaldehído. Estos 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 reactantes (es decir, inhibidor de ureasa, urea y/o formaldehído). Las composiciones que surgen de estas reacciones, que comprenden los productos de reacción descritos, pueden proporcionarse independientemente y, en ciertas realizaciones, pueden combinarse con otros componentes. Por ejemplo, dichas composiciones que contienen aductos pueden combinarse con materiales fertilizantes que comprenden fuentes de nitrógeno que incluyen, aunque no de forma limitativa, urea, amoníaco, nitrato de amonio, y combinaciones de los mismos. De forma ventajosa, las

composiciones que contienen aductos descritas en la presente descripción, solas o en combinación con una o más fuentes de nitrógeno, pueden proporcionar fertilizantes que presenten importantes efectos inhibidores de ureasa y, por lo tanto, se pueden caracterizar por bajas pérdidas de amoníaco por volatilización durante el uso (es decir, tras aplicarse al suelo).

- 5 En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende un aducto de NBPT, urea y formaldehído. En otro aspecto, la descripción proporciona una composición que comprende un aducto de NBPT, urea y formaldehído, y uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en NBPT libre, formaldehído libre, polímero de urea-formaldehído (UFP), agua, y combinaciones de los mismos. En un aspecto adicional, la descripción proporciona una composición que comprende un aducto de NBPT, urea y formaldehído, en donde la
- 10 composición no comprende sustancialmente ninguna dicianidamida. En otro aspecto adicional, la descripción proporciona una composición que comprende uno o más aductos de NBPT), urea y formaldehído, en donde el uno o más aductos están representados por las siguientes estructuras:



- 15 Las composiciones proporcionadas en la presente descripción pueden, en algunas realizaciones, estar en forma de una solución del aducto (p. ej., con un disolvente orgánico, tal como las que se describen más adelante). En ciertas realizaciones, la composición es una mezcla sinérgica de NBPT y el aducto. Las composiciones descritas pueden, en algunas realizaciones, no comprender prácticamente ninguna dicianidamida (DCD). En algunas
- 20 composiciones, al menos una parte (que incluye todo) de la urea y el formaldehído están en forma de un producto de reacción de urea-formaldehído que comprende dimetilurea.

- En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición fertilizante que comprende urea y un aducto de NBPT, urea y formaldehído. Cualquiera de las composiciones que comprenden un aducto de NBPT, urea y formaldehído que se describen en la presente descripción se pueden utilizar en dichas composiciones fertilizantes. Las composiciones fertilizantes pueden comprender, en ciertas realizaciones, una cantidad significativa de urea, p. ej., al menos aproximadamente 90 % en peso de urea, al menos aproximadamente 95 %
- 25 en peso de urea, al menos aproximadamente 98 % en peso de urea, al menos aproximadamente 99 % en peso de urea, o al menos aproximadamente 99,5 % en peso de urea.

- 30 En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un método para formar una composición fertilizante, comprendiendo el método combinar una composición que comprende un aducto de NBPT, urea y formaldehído tal como se describe en la presente descripción, con un material fertilizante. El método puede comprender, en ciertas realizaciones, mezclar la composición que contiene aducto con partículas sólidas del material fertilizante y, en
- 35 otras realizaciones, puede comprender mezclar la composición que contiene aducto con una corriente fundida del material fertilizante. En algunas realizaciones, el método puede comprender, además, combinar NBPT libre con uno o ambos del material fertilizante y la composición que contiene aducto.

- En otro aspecto, la descripción proporciona un método para fabricar un fertilizante inhibidor de ureasa, comprendiendo el método combinar urea, formaldehído y NBPT a una temperatura de 25 °C y superior, de manera que esté presente un exceso de urea, para formar un aducto de NBPT, urea y formaldehído, donde dicho aducto queda incorporado a la urea remanente. En algunas composiciones, la urea y el formaldehído están en forma de un producto de reacción de urea-formaldehído que comprende dimetilurea.
- 40

- 45 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para reducir la hidrólisis de urea a amoníaco en el suelo, comprendiendo el método aplicar una composición que comprende un aducto de NBPT, urea y formaldehído al suelo. Dichos métodos pueden comprender combinar una fuente de nitrógeno con la composición antes de dicha aplicación, aplicar la composición al suelo después de la aplicación de una fuente de nitrógeno al suelo, o aplicar la composición al suelo antes de la aplicación de una fuente de nitrógeno al suelo.

- 50 En otro aspecto adicional, la descripción proporciona un método para incorporar un aducto de NBPT, urea y formaldehído a urea fundida, que comprende combinar dicho aducto (p. ej., que incluye, aunque no de forma limitativa, el aducto en forma de una composición que contiene aducto) con urea fundida. Además, la descripción proporciona un método para formar un aducto de NBPT, urea y formaldehído que comprende poner en contacto NBPT con una corriente de urea fundida que comprende formaldehído y/o productos de reacción de urea y formaldehído.
- 55

En un aspecto, la descripción proporciona específicamente una composición que comprende una mezcla de: un aducto de triamida de *N*-(*n*-butil)tioposfórico (NBPT), urea y formaldehído; y NBPT libre. La descripción proporciona, además, una composición fertilizante que comprende urea y dicha composición. Además,

proporciona un método para conformar una composición fertilizante, comprendiendo el método poner en contacto un material fertilizante con una composición de este tipo y también un método para reducir la hidrólisis de urea a amoníaco en el suelo, que comprende aplicar dicha composición al suelo.

5 Breve descripción de los dibujos

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

10 La Fig. 1 es una representación del efecto de diversos inhibidores de ureasa sobre la volatilización del amoníaco (medido en ppm); y

la Fig. 2 es una representación de la pérdida acumulada de N (medida en %) a partir de urea y de ureas tratadas con un inhibidor de ureasa.

15

Descripción detallada de la invención

Se señala aquí que como se utiliza en esta especificación y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares “uno”, “una”, “el” y “la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

20 Todos los porcentajes, partes y relaciones son con respecto al peso total de las composiciones de la presente invención, salvo que se indique lo contrario. Todos estos pesos, dado que pertenecen a ingredientes enumerados, son con respecto al nivel activo y, por lo tanto, no incluyen disolventes o subproductos que puedan estar incluidos en materiales comerciales, salvo que se indique lo contrario. La expresión “porcentaje en peso” puede denotarse como “% en peso” en la presente descripción. Todos los pesos moleculares como se utilizan en la presente memoria son pesos moleculares promedio en peso expresados en gramos/mol, salvo que se indique lo contrario.

25

Según la presente descripción, se proporcionan composiciones que presentan una inhibición de ureasa eficaz y métodos para producir dichas composiciones. Se ha descubierto sorprendentemente que, como se añadieron cantidades mayores de inhibidor de ureasa a mezclas de urea y formaldehído, la cantidad de inhibidor de ureasa libre presente en la mezcla final del producto no se había escalado en consecuencia. Posteriormente, se determinó que al menos una porción del inhibidor de ureasa añadido a la urea y el formaldehído reaccionaba en las condiciones a las que estaba sometido para formar un aducto que comprende el inhibidor de ureasa (reduciendo así la concentración de inhibidor de ureasa libre en la mezcla del producto final). Dichos productos de reacción y las composiciones derivadas de los mismos se describen más detalladamente en la presente descripción.

35

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 se pueden proporcionar tal como fueron formados, se pueden purificar para aislar uno o más componentes a partir de los mismos, o se pueden proporcionar junto con uno o más componentes adicionales, tales como un inhibidor de ureasa adicional o una composición fertilizante, p. ej., en forma de una fuente de nitrógeno que incluye, aunque no de forma limitativa, una fuente de urea. En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente descripción pueden presentar una novedosa liberación lenta del uno o más inhibidores de ureasa.

40

Como se utiliza en la presente descripción, la expresión “inhibidor de ureasa” se refiere a cualquier compuesto que reduce, inhibe, o retarda de cualquier otra forma la conversión de urea a amonio (NH_4^+) en el suelo. Los inhibidores de ureasa ilustrativos incluyen triamidas de tiofosfórico y fosfotriamidas de la fórmula general (I)

45



50

donde X = oxígeno o azufre, y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{14}$, heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, heteroalquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{14}$, heteroalquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{14}$, o cicloheteroalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$.

55

En ciertas realizaciones, los inhibidores de ureasa son inhibidores de ureasa de triamida de *N*-(alquil)tiofosfórico como se describe en la patente US-4.530.714 de Kolc y col. Los inhibidores de ureasa ilustrativos particulares pueden incluir, aunque no de forma limitativa, triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico, triamida de *N*-(*n*-butil)fosfórico, tiofosforiltri- amida, fosforoamidato de fenilo, triamida de ciclohexilfosfórico, triamida de ciclohexiltiofosfórico, triamida de fosfórico, hidroquinona, *p*-benzoquinona, hexamidociclotrifosfaceno, tiopiridinas, tiopirimidinas, *N*-óxido de tiopiridina, *N,N*-dihalo-2-imidazolidinona, *N*-halo-2-oxazolidinona, derivados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. Otros ejemplos de inhibidores de ureasa incluyen fenilfosfodiamidato (PPD/PPDA), hidroquinona, triamida del ácido *N*-(2 nitrofenil)fosfórico (2-NPT), tiosulfato de amonio (ATS) y compuestos organofosforados análogos de urea, que son inhibidores eficaces de la actividad ureasa (véase, p. ej., Kiss y Simihaian, Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Países Bajos, 2002; Watson, Urease inhibitors. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry Association, París, Francia 2005).

65

En realizaciones particulares, el inhibidor de ureasa puede ser o puede incluir triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico (NBPT). La preparación de inhibidores de fosfoamida ureasa tales como NBPT se puede llevar a cabo, por ejemplo, según métodos conocidos a partir de cloruro de tiofosforilo, aminas primarias o secundarias y amoníaco, como se describe, por ejemplo, en la patente US-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 obtener el producto final. Otros métodos incluyen los descritos en la patente US-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 método puede dar como resultado mezclas. En consecuencia, cuando se utiliza triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico u otros inhibidores de ureasa, se debe entender que este término no solo se refiere a los inhibidores de la ureasa en su forma pura, sino también a las diferentes calidades comerciales/industriales del compuesto, que pueden contener hasta 50 por ciento (o menos), preferiblemente no más de 20 por ciento, de impurezas, dependiendo del método de síntesis y del uno o más esquemas de reacción, de existir, utilizados en la producción de los mismos. Se conocen combinaciones de inhibidores de ureasa, por ejemplo, utilizando mezclas de NBPT y otras triamidas de tiofosfórico sustituidas con alquilo.

Las calidades representativas del 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, 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 método de síntesis y del uno o más esquemas de reacción, de existir, utilizados en la producción del inhibidor de ureasa. Una impureza típica de NBPT es $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, que puede catalizar la descomposición de NBPT en condiciones acuosas. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el inhibidor de ureasa utilizado tiene una pureza de aproximadamente 80 %, aproximadamente 81 %, aproximadamente 82 %, aproximadamente 83 %, aproximadamente 84 %, aproximadamente 85 %, aproximadamente 86 %, aproximadamente 87 %, aproximadamente 88 %, aproximadamente 89 %, aproximadamente 90 %, aproximadamente 91 %, aproximadamente 92 %, aproximadamente 93 %, aproximadamente 94 %, aproximadamente 95 %, aproximadamente 96 %, aproximadamente 97 %, aproximadamente 98 %, aproximadamente 99 %, aproximadamente 99,1 %, aproximadamente 99,2 %, aproximadamente 99,3 %, aproximadamente 99,4 %, aproximadamente 99,5 %, aproximadamente 99,6 %, aproximadamente 99,7 %, aproximadamente 99,8 %, o aproximadamente 99,9 %.

Para simplificar, la invención se puede describir con respecto a realizaciones en donde NBPT es el inhibidor de ureasa. La descripción de la invención en los términos en donde NBPT es el inhibidor de ureasa no se deben considerar necesariamente como excluyente del uso de otros inhibidores de ureasa, o combinaciones de inhibidores de ureasa, a menos que se indique expresamente.

La urea utilizada para producir los aductos descritos en la presente descripción puede estar en diversas formas. Por ejemplo, la urea puede ser un sólido en forma de pellets, 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 residuos de animales. Tanto la urea como los productos de urea-formaldehído combinados pueden utilizarse según la presente descripción. Los productos de urea-formaldehído ilustrativos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, concentrado de urea-formaldehído ("UFC") y polímeros de urea-formaldehído ("UFP"). Estos tipos de productos pueden ser como se analiza y se describe en las patentes US-5.362.842 y 5.389.716 de Graves y col., por ejemplo. Se puede utilizar cualquier forma de urea o urea en combinación con el formaldehído para fabricar un UFP. Los ejemplos de UFP sólido incluyen PERGOPAK M® 2, comercializado por Albemarle Corporation y NITAMIN 36S, comercializado por 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 descripción.

Como se ha citado anteriormente en la presente memoria, en algunas realizaciones, el formaldehído utilizado como reactivo para producir los productos de reacción descritos en la presente descripción se puede proporcionar junto con la urea (p. ej., 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 esto y es posible añadir formaldehído adicional a tales productos de urea-formaldehído.

En algunas realizaciones, el formaldehído se añade intencionalmente como reactivo para preparar los productos de reacción descritos en la presente descripción, y el formaldehído puede estar en diversas formas. Por ejemplo, las soluciones de paraform (formaldehído polimerizado sólido) y/o formalina (soluciones acuosas de formaldehído, algunas 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, con respecto al peso de la solución de formalina) son formas habitualmente utilizadas del formaldehído. En algunas realizaciones, el formaldehído puede ser una solución acuosa que tiene una concentración de formaldehído comprendida de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso con respecto al peso total de la solución acuosa. También se puede usar gas formaldehído. El formaldehído sustituido en todo o en parte con

aldehídos sustituidos tales como acetaldehído y/o propilaldehído también pueden utilizarse 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 descripción.

El método para preparar el producto de reacción descrito en la presente descripción puede variar. Generalmente, NBPT se combina, se mezcla o se pone en contacto de cualquier otra manera con la urea y el formaldehído. En consecuencia, en algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para preparar un aducto, que comprende combinar urea, formaldehído, y NBPT, de manera que se forma al menos un aducto. Por ejemplo, al menos una parte de 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 después con mayor detalle.

Los reactantes (es decir, urea, formaldehído y NBPT) se pueden combinar entre sí en cualquier orden o secuencia. Por ejemplo, en una realización, la urea y el formaldehído se combinan primero y se añade NBPT a los mismos. En otra realización, se combinan urea y un producto de urea-formaldehído (por ejemplo, un concentrado de urea-formaldehído o un polímero de urea-formaldehído) y se añade NBPT a los mismos. En otra realización, se combinan un producto de urea-formaldehído y formaldehído, y se añade NBPT a los mismos. En otra realización, se combinan urea y NBPT y se añade formaldehído o un producto de urea-formaldehído a los mismos. Además, en ciertas realizaciones, pueden incluirse otros componentes en cualquiera de estas etapas, solos o junto con la urea, formaldehído o NBPT. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un inhibidor de nitrificación (tal como los descritos más adelante en la presente descripción) se puede combinar con uno o más de los componentes, p. ej., incluyendo, aunque no de forma limitativa, realizaciones en donde el inhibidor de la nitrificación se combina con NBPT y esta mezcla se combina con el resto de componentes.

En estas diversas realizaciones, la forma de NBPT añadida puede variar. Por ejemplo, el NBPT se puede usar en forma líquida fundida, en forma de solución o en forma de suspensión/dispersión. Similarmente, la forma del material con el que se combina el NBPT (es decir, la mezcla de urea/formaldehído, la mezcla de producto de urea/urea-formaldehído, o la mezcla del producto de urea-formaldehído/formaldehído) puede variar. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el material con el que se combina el NBPT puede estar en forma de solución, puede estar en forma de dispersión/suspensión, o puede estar en forma de urea líquida fundida. En cualquier caso, la forma de NBPT, urea y formaldehído deberá permitir un alto grado de contacto entre los reactivos para facilitar la reacción y formación de aductos. La forma más preferida de NBPT es una solución o suspensión/dispersión. La forma más preferida de la mezcla de urea/formaldehído, mezcla de producto de urea/urea-formaldehído, mezcla de producto de urea-formaldehído/formaldehído es una solución o urea líquida fundida que contiene el formaldehído. En otra realización que emplea un catalizador de MAP, DAP o AMS para facilitar la reacción, la forma de mezcla de urea/formaldehído, mezcla de producto de urea/urea-formaldehído, mezcla de producto de urea-formaldehído/formaldehído puede ser un sólido (es decir, gránulo de urea) y la forma de NBPT una solución.

Cuando los disolventes se utilizan en cualquier etapa del proceso de combinación, los disolventes empleados son generalmente aquellos 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 conocidos por solubilizar NBPT incluyen, aunque no de forma limitativa, aquellos disolventes descritos en las patentes US-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., el documento WO2014/100561 de Ortiz-Suarez y col., el documento WO2014/055132 de McNight y col., los documentos WO2014/028775 y WO2014/028767 de Gabrielson y col., y en el documento EP2032589 de Cigler. En ciertas realizaciones, el disolvente o mezcla de disolventes utilizados para combinar los componentes se puede seleccionar entre el grupo que consiste en agua (incluidas soluciones tamponadas, p. ej. soluciones tamponadas con fosfato), glicoles (p. ej., propilenglicol), derivados de glicol y glicoles protegidos (p. ej. glicerol incluidos glicerol protegidos tales como isopropilidenglicerol, éteres de glicol p. ej. éteres de monoalquilglicol, éteres de dialquilglicol), acetonitrilo, DMSO, alcanolaminas (p. ej. trietanolamina, dietanolamina o monoetanolamina, alquildietanolaminas, dialquilmonoetanolaminas, en donde el grupo alquilo puede consistir en metilo, etilo, propilo o cualquier cadena alquílica ramificada o no ramificada), alquilsulfonas (p. ej., sulfolano), alquilamidas (p. ej., *N*-metilpirrolidona, *N*-etilpirrolidona, dimetilformamida o cualquier amida no cíclica), monoalcoholes (p. ej., metanol, etanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico), ésteres dibásicos y derivados de los mismos, carbonatos de alquilenos (p. ej., carbonato de etileno, carbonato de propileno), ésteres monobásicos (p. ej., lactato de etilo, acetato de etilo), ácidos carboxílicos (p. ej. ácido maleico, ácido oleico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico) ésteres de glicol, y/o tensioactivos (p. ej. alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de lignina, alquilfenoles etoxilados, aminas polialcoxiladas) y combinaciones de los mismos. Otros codisolventes incluyen, aunque no de forma limitativa, amidas líquidas, 2-pirrolidona, *N*-alquil-2-pirrolidonas y tensioactivos no iónicos (p. ej., alcoholes de poliéter de alquilarilo) pueden utilizarse en ciertas realizaciones.

Otros diversos aditivos que no afectan negativamente la formación de los aductos descritos en la presente descripción pueden incluirse 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 están generalmente presentes en urea y/o formaldehído se incorporan habitualmente a la mezcla de reacción. En algunas realizaciones, los componentes que se incluyen deseablemente en el producto final se pueden incorporar a la mezcla de reacción (p. ej., tintes, como se describe más detalladamente a continuación).

En determinadas realizaciones, se pueden usar fosfato monoamónico (MAP), fosfato diamónico (DAP) y/o sulfato amónico (AMS) para promover la formación de aductos. Aunque no se pretende que sea limitativo, se cree que MAP, DAP o AMS pueden funcionar como catalizadores para facilitar la formación de los aductos descritos en la presente descripción. En algunas realizaciones, puede ser posible, mediante la inclusión de 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 serían necesarias de cualquier otra manera para formar los aductos. En determinadas realizaciones, el mezclado de gránulos de NBPT tratada con gránulos de MAP, DAP o AMS también acelera la formación de los aductos descritos en la presente descripción en comparación con realizaciones en las que no se emplea catalizador. En algunas realizaciones, el uso de un catalizador particular puede tener un efecto sobre la cantidad y/o tipo(s) de diversos aductos formados durante la reacción.

La formación del aducto se puede realizar 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, aunque no de forma limitativa, soluciones de ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, y combinaciones de los mismos. Las bases ilustrativas incluyen, aunque no de forma limitativa, soluciones de amoníaco, aminas (por ejemplo, aminas primarias, secundarias y terciarias y poliaminas), hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, puede ser deseable emplear una solución tamponadora para controlar el pH de la mezcla de reacción. Las soluciones tamponadoras representativas incluyen, aunque no de forma limitativa, soluciones de trietanolamina, borato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, y combinaciones de los mismos.

Las condiciones en las cuales se combinan NBPT, urea y formaldehído (y opcionalmente, otros aditivos) pueden variar. La reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde temperatura ambiente (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 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 aproximadamente 150 °C.

De forma ventajosa, 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 incluyen, generalmente, temperaturas a las cuales la urea está en forma fundida, por ejemplo, temperaturas de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 135 °C. Por ejemplo, en dichas realizaciones, el NBPT se puede añadir a una mezcla fundida de urea y formaldehído (o de urea y urea-formaldehído (es decir, UF, UFC o UFP)). La mezcla se puede combinar y después enfriar para proporcionar un producto de reacción que comprende el producto de reacción, es decir, un aducto de NBPT, urea y formaldehído. Por ejemplo, la composición se puede enfriar sometiendo la mezcla de reacción a procesos típicos de elaboración de pastillas de urea, pellets de urea o de granulación (p. ej., granulación en lecho fluidizado, granulación en tambor, granulación en lecho salpicado, y similares), que generalmente comprenden una etapa de enfriamiento seguida de la formación de pastillas, pellets y/o gránulos. Generalmente, el proceso de secado proporciona el producto de reacción en forma de un material sólido (p. ej., un sólido en forma de pastillas, gránulos o pellets).

Los NBPT, urea y 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 se puede realizar en un periodo de tiempo relativamente corto (por ejemplo, de algunos 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 realizar durante aproximadamente 1 minuto o más tiempo, aproximadamente 2 minutos o más tiempo, aproximadamente 5 minutos o más tiempo, aproximadamente 10 minutos o más tiempo, aproximadamente 15 minutos o más tiempo, o aproximadamente 20 minutos o más tiempo. En determinadas realizaciones, la reacción se puede realizar 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 pueden reaccionar entre sí durante un plazo algo más prolongado, p. ej., durante un periodo de aproximadamente 2 horas o más tiempo, de aproximadamente 4 horas o más tiempo, de aproximadamente 6 horas o más tiempo, de aproximadamente 8 horas o más tiempo, de aproximadamente 10 horas o más tiempo, de aproximadamente 12 horas o más tiempo, de aproximadamente 14 horas o más tiempo, de aproximadamente 16 horas o más tiempo, de aproximadamente 18 horas o más tiempo, de aproximadamente 20 horas o más tiempo, de aproximadamente 22 horas o más tiempo, o de aproximadamente 24 horas o más tiempo. 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.

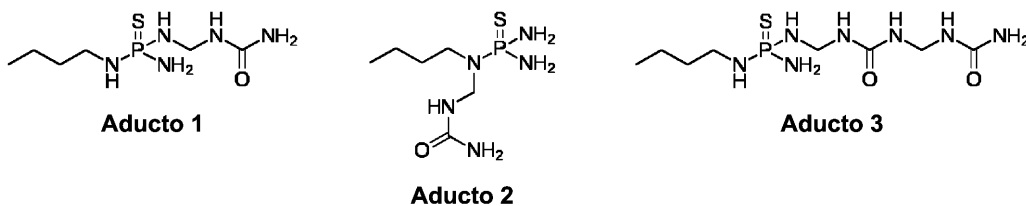
En ciertas realizaciones, la cantidad de tiempo durante el que se realiza la reacción puede ser la cantidad de tiempo necesaria para convertir un porcentaje determinado de NBPT en la mezcla de reacción a la forma del aducto. Por ejemplo, en una realización, la mezcla de reacción se hace reaccionar hasta aproximadamente 10 % o menos NBPT libre (es decir, sin reaccionar) en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción o hasta aproximadamente 5 % o menos de NBPT libre en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción. En otra realización, la mezcla de reacción se hace reaccionar hasta aproximadamente 40 % o menos de

NBPT libre (es decir sin reaccionar) en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción, o hasta aproximadamente 30 % o menos de NBPT libre en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción, o hasta aproximadamente 20 % o menos de NBPT libre en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción. En otra realización más, la mezcla de reacción se hace reaccionar hasta aproximadamente 2 % o menos de NBPT libre en peso, con respecto al peso de NBPT añadido a la mezcla de reacción, o hasta aproximadamente 1 % o menos de NBPT libre en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción, o hasta aproximadamente 0,1 % o menos de NBPT libre en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción. En otra realización adicional, la mezcla de reacción se hace reaccionar hasta aproximadamente 50 % de NBPT (es decir, sin reaccionar) en peso, con respecto al peso total de NBPT añadido a la mezcla de reacción para crear un producto de aducto:NBPT libre de 1:1 % en peso (medido según el contenido de fósforo). En una realización adicional más, la mezcla de reacción se hace reaccionar para crear una relación en peso de aducto: un producto de NBPT libre en el intervalo de aproximadamente 4:1 a 1:4 (medido según el contenido de fósforo), incluidos de 3:1 a 1:3, de 2:1 a 1:2 y 1:1. En consecuencia, en algunas realizaciones, el método para producir un aducto que se describe en la presente descripción comprende, además, controlar la cantidad de NBPT libre remanente durante el curso de la reacción y evaluar la integridad de la reacción basándose en la cantidad de NBPT libre en comparación con el contenido máximo deseado de NBPT libre en peso a incluir en el producto de reacción.

Se observa que los componentes de reacción específicos pueden afectar las condiciones de reacción necesarias para producir el producto de reacción. Por ejemplo, la reacción de los componentes en un disolvente puede ser más eficaz que la reacción de dichos componentes en un disolvente diferente y se entiende que, en consecuencia, puede necesitarse menor tiempo y/o menos temperatura para la formación del aducto en el caso anterior. Además, cuando se emplea un catalizador, se puede necesitar menos tiempo y/o menos temperatura para la formación del aducto. También se observa que, en algunas realizaciones, el uso de diferentes condiciones de reacción puede tener un efecto sobre la cantidad y/o tipo(s) de diversos aductos formados durante la reacción.

Los productos de reacción proporcionados según los métodos descritos anteriormente pueden comprender uno o una pluralidad de aductos estructuralmente diferentes. Por ejemplo, un determinado producto de reacción 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 aproximadamente cincuenta aductos diferentes, o al menos cien aductos diferentes. Los aductos pueden estar en forma de compuestos, oligómeros, polímeros discretos y combinaciones de los mismos. La cantidad total de aducto formado puede variar y, análogamente, la cantidad de cada aducto diferente (cuando está presente más de un aducto en la composición) puede variar.

Algunos aductos representativos que se han identificado en productos de reacción, basándose en las reacciones entre urea, formaldehído y NBPT, son los siguientes (en donde la referencia a estos aductos como “Aducto 1”, “Aducto 2” y “Aducto 3” son nombres arbitrarios seleccionados para distinguirlos entre sí y del resto de los aductos que están presentes en diversos productos de reacción):



El producto de reacción puede comprender otros diversos componentes además del uno o más aductos. Debe entenderse que otros componentes que pueden estar presentes en el producto de reacción pueden ser el resultado del método específico usado para producir el producto de reacción y, en particular, 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 reactantes, el producto de reacción puede comprender el reactante libre (es decir, reactante que no se ha incorporado a un aducto). En varias realizaciones, el producto de reacción puede comprender al menos cierto 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 (p. ej., UFP), catalizador (p. ej., MAP, DAP o MAS), impurezas (p. ej., según la calidad de los reactivos utilizados), disolvente, agua, y combinaciones de los mismos. Las cantidades relativas de estos componentes pueden variar, donde las cantidades y las relaciones ilustrativas se describen a continuación.

Los productos de reacción descritos en la presente descripción pueden incluir porcentajes en moles muy variables de urea, formaldehído y NBPT (que incluyen formas complejadas y libres de cada componente, p. ej., según se determina por análisis elemental). Análogamente, los productos de reacción descritos en la presente descripción pueden tener relaciones molares muy variables, en particular, ya que el método para producir 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 formas complejadas y libres de cada componente, p. ej., según se determina mediante análisis elemental). En ciertas realizaciones, la urea

se usa en gran exceso con respecto a 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 de NBPT:formaldehído (incluidas formas complejadas y libres de cada componente, p. ej., según se determina mediante 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 inferior.

Los productos de reacción descritos en la presente descripción pueden presentar de forma ventajosa una inhibición de ureasa eficaz y, en realizaciones preferidas, pueden presentar una liberación lenta de NBPT, proporcionando propiedades de inhibición de ureasa prolongadas. En consecuencia, la inhibición de ureasa presentada por estos productos de reacción se puede conseguir durante un período de tiempo más largo que el que presenta una composición comparable que comprende solo NBPT libre (es decir, sin reaccionar). Sorprendentemente, los productos de reacción, en algunas realizaciones, pueden presentar inhibición de ureasa eficaz incluso a niveles NBPT que han sido reconocidos como ineficaces. En otras palabras, un producto de reacción preparado usando una cantidad determinada de NBPT, en algunas realizaciones, puede presentar una inhibición de ureasa eficaz, incluso cuando una composición comparable que comprende la misma cantidad de NBPT en forma libre (es decir, sin reaccionar) no muestra una inhibición de ureasa significativa.

El producto de reacción obtenido según los métodos descritos en la presente descripción se puede usar o almacenar para uso posterior en la forma en la que se proporciona, se puede tratar de alguna manera antes de utilizarse o almacenarse para uso posterior (p. ej., para proporcionarlo en una forma diferente o para aislar uno o más componentes del mismo) y/o puede combinarse con otros componentes antes de utilizarse o almacenarse para uso posterior. A continuación se describen diversas composiciones que comprenden al menos una parte de los productos de reacción descritos en la presente descripción.

Por ejemplo, en una realización, el producto de reacción se mantiene sustancialmente en la forma en la que se proporciona después de la reacción (p. ej., en forma líquida no diluida o sólida, en forma de solución, en forma de suspensión/dispersión, en forma de gránulos de urea que comprenden el aducto, y similares). Como se ha indicado anteriormente, dichas formas pueden, en algunas realizaciones, comprender otros componentes, p. ej., reactivos y/o disolvente residuales. La forma específica de estos productos de reacción tal como fueron formados puede, en ciertas realizaciones, modificarse adicionalmente antes de utilizarse o almacenarse, p. ej., mediante la concentración de la solución o suspensión/dispersión eliminando el disolvente de la misma, diluyendo cualquiera de las formas mediante la adición de uno o más disolventes a la misma, solubilizando las formas sólidas, o poniendo en contacto un sólido, 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 la misma. Por ejemplo, el producto de reacción se puede tratar para eliminar cualquiera o todos los componentes diferentes a 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 pueden proporcionarse en sus formas naturales (p. ej., en forma sólida o líquida, sustancialmente pura) o se pueden tratar como se describe con respecto a los productos de reacción tales como fueron formados previamente antes del uso o almacenamiento (p. ej., para proporcionar una solución o suspensión/dispersión del aducto o aductos añadiendo uno o más disolventes al mismo, o proporcionar un aducto o mezcla de aductos en forma sólida poniendo en contacto el aducto o mezcla de aductos en una forma sólida, líquida no diluida, solución o suspensión/dispersión con un soporte sólido).

En otra realización, el producto de reacción (tal como fue formado, o modificado como se ha indicado anteriormente) o el uno o varios aductos aislados (tal como fueron proporcionados, o modificados como se ha indicado anteriormente) puede combinarse con uno o más componentes adicionales. Por ejemplo, se proporcionan determinadas composiciones que comprenden el producto de reacción premezclado con uno o más componentes adicionales, p. ej., una o más fuentes de nitrógeno (p. ej., urea o un producto de urea-formaldehído) o NBPT libre. Se proporcionan ciertas composiciones que comprenden el uno o más aductos aislados premezclados con uno o más componentes diferentes, p. ej., una o más fuentes de nitrógeno (p. ej., urea o un producto de urea-formaldehído) o NBPT libre. Nuevamente, cualquiera de estas combinaciones puede estar en diversas formas (p. ej., en forma sólida, forma líquida no diluida, forma de solución, forma de dispersión/suspensión y similares).

Producto de reacción tal como fue formado

Como se describe detalladamente en lo anterior, los productos de reacción proporcionados en la presente descripción pueden comprender cantidades variables de aducto(s) y pueden comprender, además, cantidades variables de otros componentes. La elaboración particular del producto de reacción puede determinar los métodos de uso para los que el producto de reacción es especialmente adecuado.

Por ejemplo, cuando se proporciona un producto de reacción que comprende un contenido significativo de urea libre y/o un contenido significativo de producto de urea-formaldehído, el producto de reacción (en diversas formas físicas, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente) puede emplearse como una composición fertilizante. Por

ejemplo, aunque no se pretende que sea limitativa, los productos de reacción que comprenden al menos aproximadamente 90 % de urea, al menos aproximadamente 95 % de urea, al menos aproximadamente 98 % de urea, o al menos aproximadamente 99 % de urea pueden utilizarse como composiciones fertilizantes. Puesto que los productos de reacción pueden contener cantidades variables de urea y/o producto de urea-formaldehído, la cantidad del producto de reacción que se aplicará como composición fertilizante puede variar en consecuencia. La tasa a la que dichas composiciones se aplican al suelo puede, en algunas realizaciones, ser idéntica a la velocidad a la que la urea se usa realmente en una aplicación determinada o se puede escalar en consecuencia (p. ej., basándose en el porcentaje en peso de la urea contenida en el producto de reacción).

Un producto de reacción que comprende una alta concentración de urea se puede utilizar ampliamente en todas las aplicaciones agrícolas en las que se utiliza la urea actualmente. Estas aplicaciones incluyen una amplia variedad de especies de cultivo y métodos de cultivo y pasto, sistemas de labranza, y métodos de colocación de fertilizante. Las composiciones descritas en la presente descripción son útiles para la fertilización de una amplia variedad de semillas y plantas, que incluyen semillas utilizadas para obtener cultivos para consumo humano, para ensilado, o para otros usos agrícolas. De hecho, prácticamente cualquier semilla o planta puede tratarse según la presente invención utilizando las composiciones de la presente invención, como cereales, verduras, plantas ornamentales, coníferas, café, hierba de césped, forrajes y frutas, incluidos cítricos. Las plantas que pueden tratarse incluyen granos tales como cebada, avena y maíz, girasol, remolacha azucarera, colza, cártamo, lino, alpiste, tomate, semilla de algodón, cacahuete, guisante, soja, trigo, arroz, alfalfa, sorgo, judías, caña de azúcar, brócoli, repollo y zanahoria. La aplicación de un producto de reacción que contiene una concentración significativa de urea al suelo 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 la fertilización y la inhibición de ureasa en diversos tipos de suelo. Aunque de manera no limitativa, dichas composiciones en ciertas realizaciones, son de gran utilidad en suelos muy ácidos. Generalmente se entiende que el suelo ácido degrada NBPT; sin embargo, se ha comprobado que los productos de reacción descritos actualmente funcionan bien en suelo ácido (p. ej., mejor que el fertilizante basado en urea combinado con una cantidad equivalente de NBPT libre).

En algunas realizaciones, el producto de reacción se usa (en diversas formas, p. ej., como se ha descrito anteriormente, que incluye en forma de aducto aislado) en combinación con una o más composiciones fertilizantes. Estos métodos son aplicables tanto a productos de reacción que comprenden una concentración de urea significativa como a productos de reacción que comprenden una concentración de urea más baja (incluyendo productos de reacción que comprenden poca o ninguna urea libre). Por ejemplo, el producto de reacción puede aplicarse al suelo antes, al mismo tiempo o después de la aplicación de una composición fertilizante basada en nitrógeno. El producto de reacción puede combinarse con la composición fertilizante, por ejemplo, dentro del suelo, sobre o cerca de la superficie del suelo, o una combinación de los mismos. La urea puede incluir cualquiera de los tipos de urea descritos anteriormente en la presente descripción, tales como urea libre, productos de urea-formaldehído, y similares y además pueden incluir varias ureas sustituidas. Otra fuente de urea adecuada puede ser o puede incluir residuo(s) animal(es) tales como orina y/o excrementos producidos 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 residuos animales tales como orina y/o excrementos depositados sobre y/o en el suelo o la fuente de nitrógeno puede ser o puede incluir un producto fertilizante previamente aplicado al suelo. Así, el producto de reacción se puede aplicar al suelo y mezclarse con los residuos animales y/o uno o varios fertilizantes aplicados anteriormente sobre la superficie de y/o dentro del suelo. El producto de reacción puede aplicarse al suelo antes, durante y/o después de que los desechos animales y/o fertilizantes(s) se depositen sobre/en el suelo. En otro ejemplo, la fuente de urea puede ser o puede incluir residuos animales tales como orina y/o excrementos que se pueden recoger e introducirse en un tanque de reserva, estanque o similares, y el producto de reacción puede añadirse al residuo animal para proporcionar una mezcla. La mezcla resultante puede depositarse después cerca del suelo para actuar como fertilizante del mismo.

Producto de reacción + NBPT libre

En ciertas realizaciones, el producto de reacción (en diversas formas, p. ej., como se ha descrito anteriormente, que incluye en forma de aducto aislado) se puede combinar con un inhibidor de ureasa libre adicional (p. ej., que incluye, aunque no de forma limitativa, NBPT libre). En algunas realizaciones, el producto de reacción y el inhibidor de ureasa libre pueden combinarse durante el uso (p. ej., el producto de reacción se puede aplicar al suelo antes, al mismo tiempo o después de la aplicación de NBPT libre).

En ciertas realizaciones, el producto de reacción y el inhibidor de ureasa libre pueden proporcionarse en una sola 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 del que está presente en el aducto o puede ser una combinación del mismo inhibidor de ureasa y un inhibidor de ureasa diferente. En dichas 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 del NBPT:aducto está comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:10, p. ej.,

entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:7. En otras realizaciones, la relación molar puede estar comprendida entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1, p. ej., entre aproximadamente 7:1 y aproximadamente 1:1. En otras realizaciones, la relación de peso entre el aducto y el producto de NBPT libre está comprendida en el intervalo de aproximadamente 4:1 a 1:4 (medido según el contenido de fósforo), incluidos de 3:1 a 1:3, de 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 hasta aproximadamente 50 % en peso en total de aducto y NBPT libre, incluida 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 ha indicado anteriormente, el producto de reacción descrito en la presente descripción puede, en algunas realizaciones, ya contener 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). En consecuencia, en algunas realizaciones, se puede añadir NBPT libre al producto de reacción para que la cantidad total de NBPT libre esté comprendida en el intervalo deseado. En otras realizaciones (p. ej., en donde el producto de reacción está como un aducto en forma aislada), poco o ningún NBPT se entiende presente en los aductos individuales aislados o mezclas de los mismos; en consecuencia, debe añadirse suficiente NBPT libre para que el contenido de NBPT libre de la composición resultante esté comprendido dentro de los intervalos anteriormente citados.

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

En ciertas realizaciones, las composiciones de producto de reacción/NBPT libre se pueden utilizar directamente como composiciones fertilizantes (es decir, donde el producto de reacción comprende un contenido de urea libre significativo y/o un contenido de producto de urea-formaldehído significativo). Sin embargo, más comúnmente, dichas composiciones de producto de reacción/NBPT libre se utilizan junto con una fuente de nitrógeno. En dichas realizaciones, una composición que comprende el producto de reacción y NBPT libre se puede aplicar en diversas formas (por ejemplo, en forma líquida, solución, dispersión/suspensión, o sólida) al suelo antes, al mismo tiempo o después de la aplicación de una composición fertilizante basada en nitrógeno. El fertilizante basado en nitrógeno puede incluir, por ejemplo, cualquiera de los tipos de urea y productos de urea-formaldehído descritos anteriormente. La composición puede combinarse con la composición fertilizante, por ejemplo, dentro del suelo, sobre o cerca de la superficie del suelo, o una combinación de los mismos. La composición de producto de reacción/NBPT libre proporciona ventajosamente una inhibición de ureasa eficaz con respecto a la composición fertilizante basada en nitrógeno.

Producto de reacción + urea

El producto de reacción, en algunas realizaciones, puede combinarse con una fuente de nitrógeno para proporcionar una composición fertilizante que contiene aducto. Por ejemplo, el producto de reacción (en diversas formas, que incluye la forma aislada del aducto), en algunas realizaciones, puede combinarse (por ejemplo, mezclarse, combinarse, o combinarse de cualquier otra manera) 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 ciertas realizaciones, la cantidad de aducto puede estar comprendida, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de aducto en la composición fertilizante, que incluye de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 1000 ppm y de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 800 ppm. Además, la cantidad de aducto en el fertilizante se puede medir según una base de fósforo (es decir, ppmP de los aductos) e incluye los intervalos de aproximadamente 20 ppmP a aproximadamente 1000 ppmP, de 50 ppmP a aproximadamente 500 ppmP y de 20 ppmP a 250 ppmP. Una composición proporcionada al combinar el producto de reacción con urea puede proporcionar una composición fertilizante que comprende hasta aproximadamente 95 % en peso de urea, hasta aproximadamente 98 % en peso de urea, hasta aproximadamente 99 % en peso de urea, hasta aproximadamente 99,5 % en peso de urea o hasta aproximadamente 99,9 % en peso de urea, por ejemplo entre aproximadamente 95 % y aproximadamente 99,9 % en peso de urea, entre aproximadamente 98 % y aproximadamente 99,9 % en peso de urea, o entre aproximadamente 99 % y aproximadamente 99,9 % en peso de urea, y similares.

En ciertas realizaciones, el producto de reacción puede combinarse directamente con urea granulada o puede usarse como aditivo en la urea líquida (fundida). La combinación del producto de reacción con urea se puede realizar a temperatura ambiente o a temperatura elevada, p. ej., 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 forma ventajosa, en algunas realizaciones, el producto de reacción se puede combinar con urea en condiciones de fabricación de urea convencional, incluyendo generalmente temperaturas a las que la urea está en forma fundida, p. ej., temperaturas de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 135 °C. En dichas realizaciones, es beneficioso asegurar que se emplea suficiente mezclado durante esta etapa de combinación de

manera que el aducto se distribuya de forma sustancialmente homogénea dentro de la urea fundida, especialmente antes de que la urea fundida se enfríe y se 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 una 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 en la composición fertilizante resultante y del contenido de aducto del producto de reacción y los expertos en la técnica pueden calcularla con facilidad. Cabe señalar que, en algunas realizaciones, 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 puede añadirse intencionalmente o que puede estar inherentemente presente en uno o más de los componentes de la composición. Por ejemplo, las composiciones pueden comprender, además de los componentes de urea y del producto de reacción, algo de humedad, subproductos de la síntesis de urea, disolvente(es) y, como se indica además en la presente descripción, pueden contener opcionalmente otros aditivos, tales como tinte(s), uno o más estabilizadores de NBPT y/o micronutriente(s).

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

Pueden utilizarse otros componentes opcionales en las composiciones de la presente invención. Los ejemplos de otros componentes de este tipo incluyen, aunque no de forma limitativa: inhibidores de nitrificación; acondicionadores; goma xantano; carbonato de calcio (cal agrícola) en sus diversas formas para añadir peso y/o aumentar el pH del suelo ácido; compuestos que contienen metal y minerales tales como yeso, silicatos metálicos y quelatos de diversos metales micronutrientes tales como hierro, zinc y manganeso; talco; azufre elemental; carbón activado, que puede actuar como un "protector" para proteger contra sustancias químicas potencialmente nocivas en el suelo; protectores de plantas; nutrientes; estabilizadores de nutrientes; polímeros superabsorbentes; agentes absorbentes por capilaridad; agentes humectantes; estimulantes de la planta 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 alquilaril poliéter; iniciadores; estabilizantes; reticulantes; antioxidantes; estabilizadores de UV; agentes reductores; tintes, tales como tinte azul (FD & C Azul #1); pesticidas; herbicidas; fungicidas; y plastificantes. El contenido del componente o componentes adicionales descritos en la presente descripción 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 añaden el componente o componentes adicionales.

Ejemplos de acondicionadores incluyen, aunque no de forma limitativa, fosfato tricálcico, bicarbonato de sodio, ferrocianuro sódico, ferrocianuro potásico, fosfato de hueso, silicato sódico, dióxido de silicio, silicato de calcio, talco, bentonita, silicato de aluminio y calcio, ácido esteárico y polvo de poliacrilato. Ejemplos de protectores de plantas y estabilizadores de nutrientes incluyen dióxido de silicio y similares. Los ejemplos de nutrientes incluyen, aunque no de forma limitativa, nutrientes a base de fósforo y potasio. Un nutriente fertilizante comercial puede incluir, por ejemplo, K-Fol 0-40-53, que es una solución que contiene 40 % en peso de fosfato y 53 % en peso de potasio, que se fabrica y distribuye por GBS Biosciences, LLC.

Los inhibidores de nitrificación son compuestos que inhiben la conversión de amonio en nitrato, y reducen las pérdidas de nitrógeno en el suelo. Ejemplos de inhibidores de la nitrificación incluyen, aunque no de forma limitativa, dicianidamida (DCD) y similares. Aunque las composiciones descritas en la presente descripción pueden incluir DCD, en ciertas realizaciones, las composiciones están prácticamente exentas de DCD. "Sustancialmente exenta" significa que el DCD no se puede detectar en la mezcla o, si DCD puede detectarse, (1) está presente a <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 mayores. Por ejemplo, una composición sustancialmente exenta de DCD no produciría los efectos ambientales de exposición a DCD concentrada o pura, incluso si se pudiera detectar una cantidad traza de DCD en la mezcla. Ciertas composiciones ilustrativas pueden tener un contenido de DCD de menos de aproximadamente 0,85 % en peso, menos de aproximadamente 0,80 % en peso, menos de aproximadamente 0,75 % en peso, menos de aproximadamente 0,5 % en peso, o menos de aproximadamente 0,25 % en peso.

Ejemplos

Para proporcionar una mejor comprensión de la descripción anterior, se ofrecen los siguientes ejemplos no limitativos. Aunque los ejemplos pueden estar dirigidos a realizaciones específicas, no deben considerarse como limitantes de la invención en ningún sentido específico. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Preparación sintética de aductos

Como ejemplo representativo, a una solución de NBPT (5,0 g, 29,90 mmol) en *N*-metilpirrolidona (NMP, 25 ml) se añadió a urea calidad 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, conteniendo ~10 % de NBPT sin reaccionar (evaluado por HPLC) y aductos, entre otras especies.

Tabla 1: Formación del aducto observada con diferentes reactantes y condiciones de reacción

Lote n.º	Reactantes	Concentración de NBPT (% en peso)	Condiciones de reacción			Conversión de NBPT (% 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 + dimetilurea (1:1)	13	agua	25 °C	24	98,9
3	NBPT + dimetilurea (1:1)	13	agua	25 °C	144	99,9
4	NBPT + dimetilurea (1:1)	13	agua	40 °C	24	96
5	NBPT + dimetilurea (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 (MAP añadido como catalizador)	25 °C	24	26
8	NBPT + HCHO 50 % + ACS-U ^a (1:0,5:l)	15	NMP	25 °C	24	67
9	NBPT + HCHO 50 % + ACS-U ^a (1:0,5:l)	15	propilenglicol	25 °C	24	40
10	NBPT + HCHO 50 % + ACS-U ^a (1:0,5:l)	15	carbonato de propileno	25 °C	24	55
11	NBPT + HCHO 50 % + ACS-U ^a (1:0,5:l)	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 + concentrado de urea-formaldehído (1:1)	50	ninguno	25 °C	24	80
19	NBPT + concentrado de urea-formaldehído (1:1)	33	NMP	25 °C	24	95
20	NBPT + concentrado de urea-formaldehído (1:1)	25	NMP (MAP añadido como catalizador)	25 °C	24	99
21	NBPT + concentrado de urea-formaldehído (1:1)	25	NMP/tampón fosfato de potasio pH 7	25 °C	24	99,9
22	NBPT + concentrado de urea-formaldehído (1:4)	13	NMP	25 °C	24	99,7
23	NBPT + concentrado de urea-formaldehído (1:1)	33	NMP	40 °C	24	~100

^a ACS-U es urea de calidad ACS, para la que se determina que está exenta de formaldehído y/o UF.

^b Reg-U es urea de calidad comercial que contiene aproximadamente 0,4 % en peso de formaldehído como UF.

5

Ejemplo 2: Efecto del catalizador

Urea (>99 % de pureza) se trató a 260 ppm con una solución de AGROTAIN® PRIME (es decir, solución que contiene NBPT); se indica que el formaldehído ya está presente en la urea. Después de un día, la urea tratada con AGROTAIN® resultante (ATU) se combinó con fosfato monoamónico (MAP) 50:50 % en peso, fosfato diamónico (DAP) 50:50 % en peso o sulfato amónico (AMS) 50:50 % en peso. Las mezclas se mantuvieron durante 6 meses y se extrajeron muestras para su análisis en puntos temporales definidos. La ATU se separó del resto de componentes de la mezcla antes del análisis por HPLC para determinar el contenido de NBPT y mediante CL-EM para caracterizar NBPT y los aductos.

10

Tabla 2: Formación del aducto en presencia de MAP

Día	NBPT libre (HPLC)	Área pico CL-EM			
		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 del aducto en presencia de DAP

Día	NBPT libre (HPLC)	Área pico CL-EM			
		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 del aducto en presencia de AMS

Día	NBPT libre (HPLC)	Área pico CL-EM			
		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 ureasa

- La eficacia de inhibición de ureasa se midió de la siguiente manera. Se usó una cucharada sopera de agua para humedecer 4 onzas (~100 g) de Tifton, suelo GA de pH 7,7. El suelo húmedo se introdujo en un vaso de plástico de 8 onzas (~200 g) con una tapa de cierre hermético. Aproximadamente 1 cucharadita (~2 g) del NBPT -y/o gránulos de urea tratados con aducto se aplicó a la superficie del suelo y el recipiente se selló. El recipiente se incubó a temperatura ambiente durante tres días y se analizó para determinar la volatilización del amoníaco mediante la inserción de un tubo Dräger sensible al amoníaco a través de la tapa del recipiente sellado. De esta manera, la cantidad de amoníaco presente en el espacio superior del recipiente se cuantificó hasta 600 ppm, el límite del tubo Dräger. En general, los inhibidores de ureasa más eficaces se caracterizan por tener concentraciones más bajas de amoníaco en el espacio superior. Todos los ensayos se realizaron por duplicado en presencia de un control positivo (es decir, urea no tratada), que normalmente presenta >600 ppm de amoníaco después de 3 días tras la aplicación.
- Se prepararon diferentes composiciones que comprenden NBPT y/o los aductos descritos en la presente descripción mediante combinación de NBPT y/o aductos con gránulos de urea; y la inhibición de ureasa se determinó usando la metodología descrita anteriormente. Los aductos utilizados en este ejemplo se prepararon según la entrada 14, en la Tabla 1 anterior.
- Los datos de la Fig. 1 muestran el efecto de diversos inhibidores de ureasa, concretamente NBPT y/o los aductos descritos en la presente descripción, sobre la volatilización del amoníaco a partir de la urea tratada expuesta al suelo según el método descrito anteriormente. Para fines comparativos, los datos se presentan según el contenido de fósforo (es decir, ppmP, medido mediante ICP), de los diferentes inhibidores usados para tratar la urea. Estos datos muestran que el aumento de NBPT con respecto al contenido de urea en el intervalo de 111-196 ppmP no tiene un efecto significativo en el inicio de la volatilización significativa del amoníaco. Por ejemplo, el inicio de la volatilización significativa del amoníaco (arbitrariamente seleccionada en ≥ 100 ppm) es comparable para la urea tratada con diversas cantidades de NBPT en aproximadamente el Día 8 después de la aplicación, es decir, ATU 111 ppm ATU 128 ppm ATU 196 PPMP. Sin embargo, cuando algunos de los NBPT se sustituyen por los aductos descritos en la presente descripción, se observa un retraso perceptible 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 descripción se combinan con urea en una relación de NBPT:aductos de 1:1 según el 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 solos no producen 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 descripción, como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 4: Análisis de la volatilización

- La pérdida de N por volatilización acumulada se determinó en un intervalo de 14 días para NBPT -y/o gránulos de urea tratados con aducto aplicados al suelo a un pH de 5,05. En general, los inhibidores de ureasa más eficaces se caracterizan por tener una producción más baja de N. Todos los ensayos se realizaron por duplicado en presencia de un control (es decir, suelo sin fertilizante).
- Se obtuvo suelo (pH de 5,05) (representado por 4 pulgadas (aprox. 10 cm) de superficie de suelo de una ubicación dada) y el suelo se secó al aire, se hizo pasar a través de un tamiz de 2 mm y se mezcló de manera homogénea con una hormigonera. Las porciones del suelo seco al aire (500 g cada una) se transfirieron a frascos individuales. La humedad del suelo de cada frasco se ajustó a 2/3 de la capacidad de retención de agua agregando agua desionizada y se mezcló completamente para asegurar la humedad uniforme de todo el suelo dentro de cada frasco. Una vez que la humedad se hubo equilibrado en todo el suelo, los frascos se introdujeron en un gabinete de madera de temperatura controlada durante 24 h para equilibrar el suelo humedecido a 26 °C. Se evaluaron tres fuentes de N, incluidas dos ureas experimentales tratadas con un inhibidor de ureasa y urea no tratada. Además, se incluyó un suelo no tratado para evaluar los niveles de amoníaco del fondo. La urea para todos los tratamientos se hizo pasar a través de un tamiz de malla 8 y se retuvo en un tamiz de malla 10 para asegurar la uniformidad. Las fuentes de nitrógeno se aplicaron a una tasa equivalente de 120 libras de N por acre (13,31 g/m²) según el área de superficie del suelo 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 del suelo de las cámaras se controlaron al 1.00 de L·min⁻¹ y la temperatura se mantuvo a 26 °C. Se usaron trampas de ácido que contenían 100 ml de ácido ortofosfórico 0,02 M para capturar el NH₃ volatilizado en la corriente de aire que fluye sobre la superficie del suelo. Las trampas de ácido se cambiaron a las 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 216, 264, 312 y 336 h (2 sem) después de iniciar el ensayo. Las trampas de ácido se pesaron y el volumen total de solución se calculó usando la densidad de ácido fosfórico 0,02 M a 25 °C. La concentración de N amónico de 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 bloques aleatorizado con cuatro réplicas (bloques). Cada ensayo se analizó por separado usando análisis de varianza (ANOVA) con el uso de Proc Mixed en SAS (SAS Institute, 2009). La separación promedio con la diferencia menos significativa (LSD) se utilizó para determinar las diferencias entre tratamientos en N capturado acumulado en las trampas de ácido a $\alpha=0,05$. Se calcularon los índices de pérdida máxima dividiendo el porcentaje de NH₃ perdido durante un intervalo de muestreo por la duración (horas) de los intervalos de muestreo.

La Tabla 2, a continuación, proporciona los resultados del estudio, en donde la fuente de N K1 del suelo representa urea tratada solamente con portadores (N-metilpirrolidona y un colorante), la fuente de N K2 del suelo representa ATU (111 ppmP), y la fuente de N K2 del suelo representa urea tratada con aducto (adduct/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 por volatilización acumulada de N

Fuente de N del suelo	Pérdida de 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 ^a	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	12,25 ^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
Suelo sin fertilizante	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
Réplica 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
Réplica 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 Media seguida por la misma letra o símbolo no difieren significativamente (en la presente=0,05, LSD)

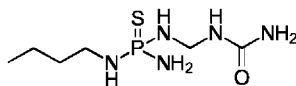
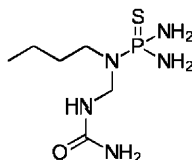
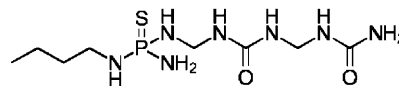
^b Comparación de la media realizada solamente cuando el tratamiento de AOV (P(F) es significativo para la comparación de la media OSL

^c Tratamiento no tratado 4 excluido del análisis

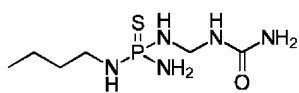
Los datos presentados en la Tabla 5 muestran claramente que la urea tratada con aducto (K3) produjo significativamente menos pérdida de N por volatilización que tanto la urea tratada solo con portadores (K1) y la ATU (K2) desde el día 2 después de la aplicación al suelo ácido en este estudio. Después de 2 días, la urea tratada con aducto (K3) proporcionó un 98 % de reducción de la pérdida de N en comparación con la urea tratada solo con portadores (K1) y se comportó un 75 % mejor que la ATU (K2). Después de 14 días, la urea tratada con aducto (K3) proporcionó un 65 % de reducción de la pérdida de N en comparación con la urea tratada solo con portadores (K1) y se comportó un 25 % mejor que la ATU (K2). Además, la pérdida máxima de N por volatilización se retrasó en 2-3 días con el uso de la urea tratada con aducto (K3) en comparación con la mostrada por ATU (K2), incluso en suelo ácido (comparar el valor de K3 día 7 con la pérdida equivalente de N para la K2 en la curva generada a partir de estos datos en la Fig. 2, día 4-5).

REIVINDICACIONES

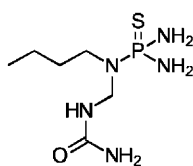
1. Una composición que comprende uno o más aductos de triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico (NBPT), urea y formaldehído, en donde el uno o más aductos están representados por las siguientes estructuras:

**Aducto 1****Aducto 2****Aducto 3**

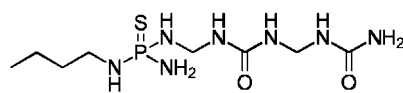
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición no comprende diciandiamida.
3. La composición de la reivindicación 1, que comprende, además, uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en NBPT libre, formaldehído libre, polímero de urea-formaldehído (UFP), agua, y combinaciones de los mismos.
4. La composición de la reivindicación 3, en donde el uno o más materiales es NBPT libre.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde la urea y el formaldehído están en forma de un producto de reacción de urea-formaldehído que comprende dimetilurea.
6. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición es una solución que comprende el aducto en un disolvente orgánico.
7. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende aproximadamente 90 % en peso o más de urea libre.
8. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende aproximadamente 98 % en peso o más de urea libre.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende urea libre y, además, en donde el uno o más aductos están presentes en una cantidad entre 20 ppm y 1000 ppm basándose en el peso total de la composición.
10. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende urea libre y, además, comprende NBPT libre, en donde la relación de peso (medida según el contenido de fósforo) de la composición de la reivindicación 1 a NBPT libre está comprendida en el intervalo de 4:1 a 1:4.
11. Un método para formar una composición fertilizante; comprendiendo el método combinar un material fertilizante con la composición de la reivindicación 1.
12. El método de la reivindicación 11, en donde la composición de la reivindicación 1 está en la forma de una solución que comprende el aducto en un disolvente orgánico.
13. El método de la reivindicación 11, en donde el método comprende mezclar la composición de la reivindicación 1 con partículas sólidas del material fertilizante.
14. El método de la reivindicación 11, en donde el método comprende mezclar la composición de la reivindicación 1 con una corriente fundida del material fertilizante.
15. El método de la reivindicación 14, en donde la corriente fundida de material fertilizante comprende formaldehído o productos de reacción de urea y formaldehído.
16. Un método para fabricar un fertilizante inhibidor de ureasa, comprendiendo el método combinar urea, formaldehído y triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico (NBPT) a una temperatura de 25 °C y superior, de manera que esté presente un exceso de urea, para formar un aducto de NBPT, urea y formaldehído, representada mediante lo siguiente:



Aducto 1



Aducto 2



Aducto 3

donde el aducto queda incorporado a la urea remanente.

- 5 17. El método de la reivindicación 16, en donde la urea y el formaldehído están en forma de un producto de reacción de urea-formaldehído que comprende dimetilurea.
18. Una composición que comprende una mezcla de:
10 un aducto de triamida de *N*-(*n*-butil)tiofosfórico (NBPT), urea y formaldehído; y
NBPT libre,
en donde la relación en peso (medida según el contenido de fósforo) del aducto a NBPT libre
está en el intervalo de 4:1 a 1:4.
- 15 19. La composición de la reivindicación 18, en donde la relación en peso (medida según el contenido de fósforo) del aducto a NBPT libre está en el intervalo de 2:1 a 1:2.
20. La composición de la reivindicación 18, en donde la relación en peso (medida según el contenido de fósforo) del aducto a NBPT libre es de aproximadamente 1:1.
- 20 21. La composición de la reivindicación 18, en donde el aducto y el NBPT libre están presentes en una solución que comprende al menos un disolvente seleccionado del grupo que consiste en NMP, glicol, derivados de glicol y glicoles protegidos, acetonitrilo, DMSO, alcanolaminas, alquilsulfonas, monoalcoholes, ésteres dibásicos y derivados de los mismos, carbonatos de alquileo, ésteres monobásicos, ácidos carboxílicos, ésteres de glicol.

FIGURA 1

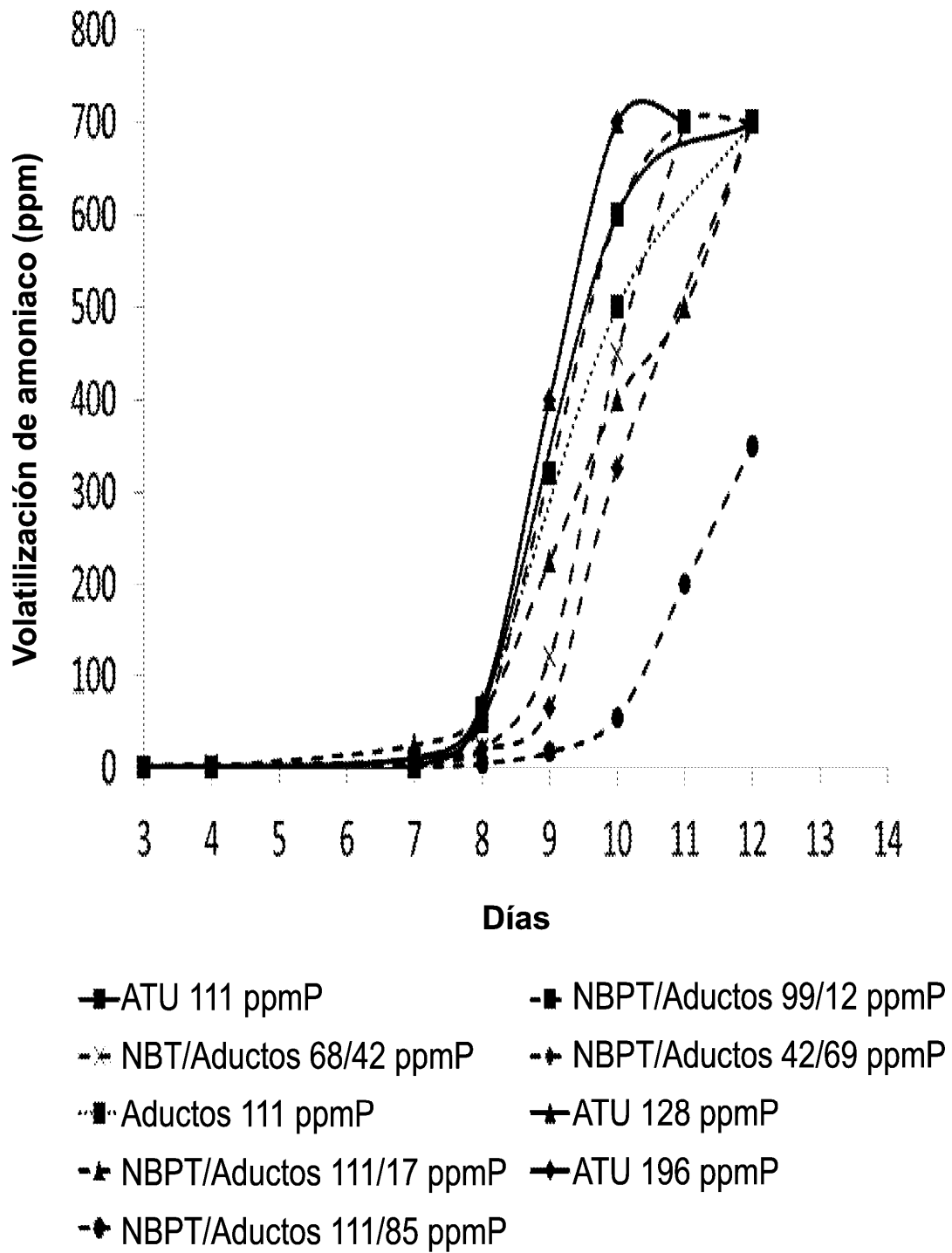


FIGURA 2

