

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 007**

51 Int. Cl.:

C05C 3/00 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

C05G 3/90 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2021 PCT/EP2021/062160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2021 WO21224461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2021 E 21722101 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 4146614**

54 Título: **Composición a base de sulfato de amonio y urea**

30 Prioridad:

08.05.2020 EP 20173656

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

21.10.2024

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
Drammensveien 131
0277 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**COLPAERT, FILIP y
VAN BELZEN, RUUD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 983 007 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 a base de sulfato de amonio y urea

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de las composiciones fertilizantes en partículas sólidas, particularmente las composiciones fertilizantes a base de sulfato de amonio y urea.

10 Antecedentes de la invención

La urea es el fertilizante que contiene nitrógeno más común en todo el mundo. La urea tiene el contenido de nitrógeno más alto de todos los fertilizantes que contienen nitrógeno de uso común (46%). Su consumo en todo el mundo se ha incrementado considerablemente, de aproximadamente 20 millones de toneladas a principios de los años setenta a unos 100 millones de toneladas a principios del siglo XXI. El nitrógeno es el componente básico de cualquier sistema vivo como componente de las proteínas.

Debido a la agricultura intensiva y la reducción de las emisiones de azufre al aire por parte de la industria y el posterior suministro al suelo a través de la lluvia, la agricultura moderna requiere azufre además de nitrógeno.

Las buenas prácticas agrícolas generalmente requieren nitrógeno y azufre en una proporción de 10/1 a 5/1 para responder a la demanda de los cultivos, por ejemplo, 150 kg de nitrógeno/ha/año y 30 kg de azufre/ha/año.

La falta de azufre da como resultado una menor cantidad y una menor calidad de los cultivos, y la deficiencia de azufre a menudo se refleja en el contenido y tipo de proteínas. El azufre es de hecho un elemento importante que ingresa a la química de las células en moléculas tales como los aminoácidos (cisteína, metionina, etc.). También es un catalizador para la fotosíntesis y, en algunos casos, puede mejorar la fijación del nitrógeno atmosférico.

Convencionalmente, el azufre se ha aplicado al suelo en forma de azufre elemental, o como compuestos tales como sulfato de amonio, bisulfato de amonio, tiosulfatos, sulfuros o yeso, o en combinación con otros materiales fertilizantes tales como urea, por ejemplo, como una mezcla física de urea y sulfato de amonio, o como un material cogranulado de urea y sulfato de amonio, este último que se denomina en lo sucesivo sulfato de amonio y urea, abreviado como UAS.

La urea que está presente en UAS se hidroliza en el suelo bajo la acción de un catalizador enzimático, habitualmente llamado ureasa, para producir amoníaco y dióxido de carbono. Las ureas se encuentran en numerosas bacterias, hongos, algas, plantas y algunos invertebrados, así como en el suelo, como enzima del suelo. La actividad de la ureasa tiende a aumentar el pH de su entorno en forma de amoníaco, un compuesto básico que se disuelve en el agua del suelo. A continuación, el amoníaco se puede protonar para formar iones de amonio, que se oxidan a iones de nitrato, la forma preferida de nitrógeno de las plantas. Dado que las plantas no pueden absorber urea, la actividad de la ureasa es necesaria para proporcionar nitrógeno a las plantas. Sin embargo, si el amoníaco no se transforma rápidamente en amonio o si se acumula un exceso de amoníaco en el suelo, también puede liberarse a la atmósfera y, por lo tanto, dejar de estar disponible para el sistema de raíces de la planta, un proceso llamado volatilización del amoníaco. Se puede perder hasta un 50% en peso de nitrógeno como resultado de la volatilización del amoníaco, todo dependiendo del tipo de suelo, contenido de agua, pH, condiciones climáticas, etc.

La disponibilidad de nitrógeno, que se origina a partir de la urea, en el sistema de raíces de las plantas se puede mejorar si se combina (es decir, mediante incorporación o adición) un inhibidor de la ureasa con un fertilizante que contenga urea. Los inhibidores de ureasa son compuestos capaces de reducir temporalmente la actividad de la enzima y ralentizar la velocidad a la que se hidroliza la urea. Cuando se reduce la actividad de la ureasa, se da más tiempo para oxidar el amonio a nitratos y se evita la acumulación de amoníaco en el suelo. Hay muchos compuestos que pueden inhibir la ureasa, pero solo unos pocos que no son tóxicos para las plantas, eficaces a bajas concentraciones, lo suficientemente estables químicamente y que pueden combinarse con fertilizantes que contienen urea.

Entre los inhibidores de ureasa más eficaces conocidos en la actualidad se encuentran los compuestos de triamida fosfórica, dados a conocer por primera vez en US 4.530.714 (Allied Corporation, 1985).

Un ejemplo de un inhibidor de ureasa eficaz, dado a conocer en US 4.530.714 es triamida N-(n-butil) tiofosfórica, que se denominará en el presente documento nBTPT. Este compuesto es en realidad el precursor del compuesto activo triamida N-(n-butil) fosfórica (nBPT), obtenido por oxidación del tiocompuesto, pero es el tiocompuesto el que se produce, vende y usa habitualmente. En toda esta solicitud, cuando se hace referencia a inhibidores de ureasa del tipo triamida fosfórica, se entiende que esta comprende todos los principios activos, precursores activos y productos de conversión activos, resultantes de dichas triamidas fosfóricas.

Cuando se combinan con un fertilizante que contiene urea, los compuestos de triamida fosfórica reducen la velocidad a la que la urea se hidroliza en amoníaco en el suelo. Los beneficios que se obtienen como resultado de la hidrólisis

retardada de la urea incluyen los siguientes: (1) el nitrógeno nutriente está disponible para la planta durante un periodo de tiempo más largo, (2) se evita la acumulación excesiva de amoníaco en el suelo 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 contenidos de amoníaco a las plántulas y plantas jóvenes, (5) se aumenta la absorción de nitrógeno por parte de las plantas y (6) se logra un aumento en el rendimiento de los cultivos. Si bien los compuestos de triamida fosfórica no influyen directamente en la tasa de nitrificación de amonio, sí controlan las concentraciones de amonio que están sujetas al proceso de nitrificación y, por lo tanto, controlan indirectamente los contenidos de nitrógeno nitrato en el suelo.

Sin embargo, ahora se ha demostrado, como por ejemplo en WO2017042194 (Yara, 2017), que los inhibidores de ureasa del tipo triamida fosfórica, especialmente cuando se aplican como líquido, que es la forma más habitual disponible comercialmente, no son estables cuando están en contacto con una composición a base de sulfato de amonio y urea. Además, incluso un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica en un solvente orgánico alcalino, tal como una mezcla de propilenglicol y N-metilpirrolidina, estabilizado para permitir un largo tiempo de almacenamiento de la solución, se degrada rápidamente una vez aplicado sobre una composición a base de sulfato de amonio y urea. Además, el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, también aplicado como un sólido, no es estable cuando entra en contacto con una composición a base de sulfato de amonio y urea. El problema es más relevante para el almacenamiento de dicha composición a base de sulfato de amonio y urea, donde la composición a base de sulfato de amonio y urea en forma de partículas y el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica están en íntimo contacto entre sí durante un periodo prolongado.

El documento WO2017042194 divulga una composición a base de UAS que comprende un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica y un compuesto alcalino o formador de alcalinos tal como óxido de calcio (CaO), carbonato de calcio (CaCO₃), óxido de zinc (ZnO) y etanolamina. El compuesto alcalino o formador de alcalinos aumenta la estabilidad del inhibidor de ureasa cuando ambos compuestos se recubren sobre gránulos de UAS. Sin embargo, la estabilidad del inhibidor de la ureasa no es completamente satisfactoria, por lo que existe la necesidad de preparar composiciones a base de sulfato de amonio y urea con una estabilidad incrementada del inhibidor de la ureasa. También puede ser deseable preparar una composición a base de UAS que comprenda nBTPT sin la adición de un estabilizador. Si bien estos compuestos pueden contribuir positivamente al aumentar la estabilidad del nBTPT, también crean problemas adicionales como un proceso de producción más complejo, ya que debe comprarse y distribuirse en la cadena de producción en el momento adecuado. También puede afectar negativamente algunas propiedades de las partículas de fertilizante, tal como el polvo cuando se aplica el estabilizador como recubrimiento.

El documento EP0289074A1 (NL Stikstof, 1988) divulga partículas que comprenden un núcleo de sulfato de amonio recubierto con una solución de urea al 97%. La relación en peso entre el núcleo de sulfato de amonio y la urea varía entre 40/60 y 50/50.

El documento WO2019215123 describe una composición sólida particulada de urea y sulfato de amonio que comprende urea y sulfato de amonio, un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica y sulfato de magnesio.

Sumario de la invención

Superar o al menos aliviar uno o más de los problemas mencionados anteriormente es un objeto de la presente invención.

En un aspecto, la presente divulgación proporciona una composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas, cuyas partículas comprenden: (i) un núcleo que comprende sulfato de amonio y urea, y (ii) una capa externa que rodea y contacta el núcleo, que comprende desde aproximadamente 95% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de urea y un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un método para fabricar la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas según la reivindicación 11.

En otro aspecto, la presente divulgación se refiere al uso de la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas según la presente divulgación como fertilizante.

Breve descripción de las figuras

La siguiente descripción de la figura de una realización específica de un sistema según la presente divulgación se da únicamente a título de ejemplo y no pretende limitar la presente explicación, su aplicación o uso. En la figura, los números de referencia idénticos se refieren a piezas y características iguales o parecidas.

La Figura 1 muestra la cantidad restante de nBTPT en partículas según la presente invención y partículas de referencia después de 22 días de almacenamiento.

Descripción detallada de la invención

A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluidos los términos técnicos y científicos, tienen el significado que un experto en la técnica a la que pertenece esta invención habitualmente comprende. Por medio de orientación adicional, las definiciones de los términos se incluyen para apreciar mejor las enseñanzas de la presente invención.

Todas las referencias citadas en esta descripción, por lo tanto, se consideran incorporadas en su totalidad a modo de referencia.

Como se usan en el presente documento, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

“Un”, “una” y “el/la”, como se usan en el presente documento, se refieren a sustantivos singulares y plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A título de ejemplo, “un componente” se refiere a un componente o más de un componente.

“Aproximadamente”, como se usa en el presente documento, se refiere a un valor medible, tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y similares, y tiene como objetivo incluir variaciones de $\pm 20\%$ o menos, particularmente $\pm 10\%$ o menos, más particularmente $\pm 5\%$ o menos, incluso más particularmente $\pm 1\%$ o menos y aún más particularmente $\pm 0,1\%$ o menos de eso y a partir del valor especificado en tanto dichas variaciones sean adecuadas para realizar en la invención divulgada. Sin embargo, se debe comprender que el valor al que el modificador “aproximadamente” se refiere también se divulga específicamente a sí mismo.

Como se usan en el presente documento, “comprenden”, “que comprende”, “comprende” y “compuesto de” son sinónimos de “incluyen”, “incluido”, “incluye” o “contienen”, “que contiene”, “contiene” y son términos inclusivos o abiertos que especifican la presencia de lo que sigue, p. ej., un componente, y no excluyen ni impiden la presencia de componentes, características, elementos, miembros, pasos adicionales no listados conocidos en la técnica o divulgados en el presente documento.

La enumeración de los intervalos numéricos por criterios de valoración incluye todos los números y las fracciones incluidos dentro de ese intervalo, así como los criterios de valoración listados.

En un aspecto, la presente divulgación proporciona una composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas, cuyas partículas comprenden: (i) un núcleo que comprende sulfato de amonio y urea, y (ii) una capa externa que rodea y contacta el núcleo, que comprende desde aproximadamente 95% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de urea y un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica. Se sabe que los inhibidores de la ureasa, particularmente del tipo triamida fosfórica, son más estables en contacto con urea que en contacto con sulfato de amonio y urea. Se concibió aumentar la estabilidad de los inhibidores de ureasa en composiciones a base de sulfato de amonio y urea dispersando los inhibidores en un medio a base de urea. Se encontró que las partículas del núcleo que comprenden sulfato de amonio y urea se pueden cubrir con una capa que comprende esencialmente o comprende al menos el 95% en peso de urea. En dichas composiciones, la mayor parte del inhibidor de ureasa no está en contacto directo con el sulfato de amonio; una pequeña fracción ubicada en la interfaz entre el núcleo y la capa externa de urea puede estar todavía en contacto directo con el sulfato de amonio.

El núcleo que comprende sulfato de amonio y urea puede ser un material co-granulado y puede obtenerse de varias formas, tal como mezclando en estado fundido urea fundida y sulfato de amonio en partículas sólidas mediante un proceso de adición de sulfato de amonio en partículas sólidas a urea fundida en una etapa de granulación, tal como un tambor o una cacerola, como se describe en US 3.785.796 (Tennessee Valley Authority, 1974), o usando un granulador de lecho fluidizado, como se describe, por ejemplo en WO 99/65845 (SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 1999) o como se usa de Yara en sus plantas de Sluiskil (Holanda). Alternativamente, el sulfato de amonio y urea también se puede preparar según el documento WO 92/12633 (FMC Corp., EE. UU.) o similar, como un material compactado donde se compacta un polvo de sulfato de amonio y urea sólida finamente dividida, junto con una celulosa microcristalina para formar pastillas, tabletas y similares.

Alternativamente, se puede añadir sulfato de amonio como una solución o suspensión en un disolvente, particularmente agua, a una masa fundida de urea. La masa fundida se puede granular con medios de granulación conocidos en la técnica, tal como un granulador de lecho fluidizado.

Alternativamente, el sulfato de amonio y urea puede obtenerse en un proceso químico para la producción de urea a partir de dióxido de carbono y amoníaco, donde el amoníaco se neutraliza para formar sulfato de amonio (AS) en la fusión o solución de urea para producir UAS, como se da a conocer en el documento WO 2006/004424 A1 (Yara International ASA, Noruega), y más específicamente usando un reactor de tubería como un proceso final de una planta de urea clásica, como se da a conocer en el documento WO 2006/093413 A1, Yara International ASA, Noruega). En una realización específica, la neutralización del amoníaco se puede realizar en el depurador con ácido sulfúrico y reciclarlo en la masa fundida y granulación de urea.

En los casos mencionados anteriormente, los gránulos de UAS son de composición homogénea, es decir, cada gránulo comprende en principio los mismos materiales.

Alternativamente, el UAS puede ser una mezcla particulada de urea particulada y sulfato de amonio particulado, por ejemplo en forma de polvo, recubierta sobre la urea particulada. En tal caso, cada gránulo no comprende los mismos materiales.

5 En una realización, e independientemente de su método de producción, el núcleo que contiene UAS puede contener de aproximadamente 0,1% en peso a 60% en peso de sulfato de amonio (AS), particularmente de 0,1% en peso a 40% en peso de AS, más particularmente 1% en peso o más, incluso más particularmente 5,0% en peso o más, incluso más particularmente 10% en peso o más, con respecto al peso total del núcleo que contiene UAS, del cual el resto del peso es esencialmente urea. El núcleo también puede comprender otros productos químicos, tales como aditivos de producción y/o impurezas. Las calidades comercialmente disponibles pueden comprender de aproximadamente 23 a 10 aproximadamente 30% en peso de AS: YaraVera® Amidas™ (40-0-0 5.5 S), comercializado por Yara International ASA, es un fertilizante granular homogéneo que contiene urea y sulfato de amonio con una proporción de 7.3:1 N a S, y YaraVera® Ureas™ (38-0-0 7.5 S), también comercializado por Yara International ASA, es un fertilizante granular homogéneo que contiene urea y sulfato de amonio con una proporción de 5:1 N a S.

15 En una realización, el tamaño medio de partícula (dp50) del compuesto a base de sulfato de amonio y urea debería estar entre 1 mm y 5 cm, particularmente entre 1 y 20 mm, más particularmente entre 1 y 10 mm, incluso más particularmente entre 1 y 6 mm, incluso más particularmente entre 2 y 4 mm, aún más particularmente entre 3,2 y 3,5 mm, según lo determinado por el cribado por tamiz de malla. Para la aplicación de fertilizantes, es deseable que las 20 partículas sean lo suficientemente grandes para poder distribuir las en el campo, pero no demasiado grandes para adaptarse a los equipos y máquinas agrícolas.

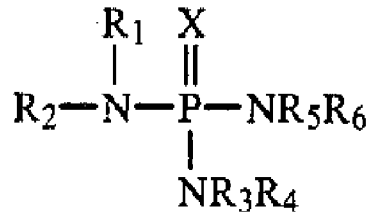
Capa exterior

25 A las partículas que comprenden sulfato de amonio y urea se añade una capa exterior que rodea y está en contacto con el núcleo y que comprende desde aproximadamente 95% en peso hasta aproximadamente 99% en peso de urea y un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica. La capa exterior se puede aplicar por cualquier medio conocido en el campo, tal como un tambor de recubrimiento o de engorde o un segundo granulador de lecho fluidizado. Puede ser 30 preferible añadir la capa exterior en un proceso distinto, diferente del proceso para la formación de las partículas del núcleo que comprenden sulfato de amonio. Por ejemplo, las partículas del núcleo se pueden preparar en un granulador de lecho fluidizado y la capa exterior se puede añadir mediante un granulador fluidizado. Algunos documentos de la técnica anterior (WO2017007315A1, Stamicarbon, 2017 y EP2362863A1, UDHE, 2010) describen la fabricación de una composición que comprende urea y sulfato de amonio en un granulador de lecho fluidizado donde se inyectan 35 corrientes de masa fundida de diferentes composiciones en el mismo granulador. Sin embargo, este método no conduce a una separación clara entre las partículas del núcleo y la capa exterior y no se recomienda para producir las partículas según la presente divulgación. La capa exterior comprende al menos un 95% en peso de urea. La urea es una buena opción para recubrir composiciones a base de sulfato de amonio y urea por las siguientes razones: 1) tiene una higroscopicidad baja, inferior a la del sulfato de amonio y urea, lo que mejora el potencial de almacenamiento de la 40 composición a base de sulfato de amonio y urea; 2) es un material nutritivo muy bueno con un contenido de nitrógeno muy alto, por lo que el contenido total de nutrientes de la composición final no disminuye debido a la capa externa; 3) es bastante inactivo químicamente, es decir, no reacciona fácilmente con otros compuestos, tales como los inhibidores de la ureasa, particularmente del tipo triamida fosfórica; 4) las soluciones concentradas de urea, por ejemplo, urea fundida, ya se producen en una planta que produce partículas a base de sulfato de amonio y urea, por lo que no requiere una sección separada de síntesis o preparación.

45 En una realización, la capa exterior representa del 5% en peso al 20% en peso de la composición a base de sulfato de amonio y urea. Si la capa exterior es demasiado delgada, el inhibidor de ureasa no estará suficientemente protegido del sulfato de amonio y la estabilidad del inhibidor disminuirá. Si la capa es demasiado gruesa, el contenido de nutrientes del azufre disminuirá y el beneficio agrícola no se logrará por completo, y demandará una dosis de aplicación 50 más alta en los campos. Se encontró que entre el 5% en peso y el 20% en peso era un buen compromiso entre estos aspectos. En una realización, la capa exterior representa del 6 al 18% en peso, particularmente del 6 al 15% en peso, más particularmente del 10 al 15% en peso, de la composición a base de sulfato de amonio y urea.

Inhibidor de ureasa

55 El inhibidor de ureasa es del tipo triamida fosfórica, donde el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica es un compuesto de Fórmula I:



Fórmula I

5 donde:

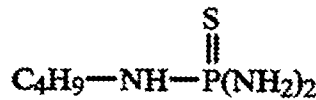
X es oxígeno o azufre;

R1 es alquilo, cicloalqueno, aralquilo, arilo, alqueno, alquino o cicloalquilo;

10 R2 es hidrógeno, alquilo, cicloalqueno, aralquilo, arilo, alqueno, alquino o cicloalquilo, o R1 y R2 juntos pueden formar una cadena de alqueno o alqueno que puede incluir opcionalmente uno o más de un heteroátomo de oxígeno, nitrógeno o azufre divalentes completando un sistema de anillos de 4, 5, 6, 7 u 8 miembros; y
 15 R3, R4, R5 y R6 son individualmente hidrógeno o alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el término "compuestos de triamida fosfórica" se usa para referirse a los compuestos de la Fórmula I.

Los términos alquilo, cicloalqueno, aralquilo, arilo, alqueno, alquino y cicloalquilo, como se usan en el presente documento, se refieren a compuestos que tienen hasta 10 átomos de carbono, particularmente hasta 6 átomos de carbono. El número más bajo de átomos de carbono está entre 1-3 dependiendo de la estructura del sustituyente. Los sustituyentes pueden ser lineales, ramificados y/o sustituidos con grupos funcionales, tales como hidroxilo, ceto, éter, amino, nitro entre otros.

En una realización, el inhibidor de ureasa es nBTPT. El nBTPT se vende como el inhibidor de ureasa conocido más eficaz y tiene la siguiente fórmula química II:



25

Fórmula II

30 Debe entenderse que el término nBTPT, como se usa a lo largo de esta memoria, se refiere no solo a la triamida N-(n-butil) tiosfórica en su forma pura, sino también a los grados industriales de este compuesto que puede contener hasta un 50% en peso de impurezas, dependiendo del método de síntesis y esquemas de purificación, si los hay, empleados en la producción del nBTPT.

35 En una realización, el inhibidor de ureasa es (N-(2-nitrofenil) triamida fosfórica. La (N-(2-nitrofenil) triamida fosfórica es otro inhibidor de ureasa bien conocido del tipo triamida fosfórica.

40 Para que sea eficaz, el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, particularmente triamida N-(n-butil) tiosfórica (nBTPT) está presente en o sobre la capa exterior a una concentración de 0,001 a 1,0% en peso, particularmente 0,02 al 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición a base de sulfato de amonio y urea. Se encontró que una cantidad de inhibidor de ureasa entre 0,001 y 1,0% en peso en o sobre la capa externa de las partículas de la presente divulgación mejora la estabilidad del inhibidor de ureasa. En una realización, el inhibidor de la ureasa está presente en una concentración de aproximadamente 0,3% en peso en o sobre la capa exterior.

45 En una realización, la composición a base sulfato de amonio y urea comprende 0,0001 a 0,5% en peso, particularmente 0,001 a 0,1% en peso, más particularmente 0,01 a 0,1% en peso, del inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, particularmente N-(n-butil) triamida tiosfórica (nBTPT).

50 En una realización, el inhibidor de ureasa se dispersa en la capa exterior que contiene urea o está presente en la superficie exterior de la capa exterior que contiene urea. El inhibidor de ureasa se puede mezclar con la solución de recubrimiento que comprende urea antes de la etapa de recubrimiento. El inhibidor de ureasa se puede añadir a la solución de recubrimiento en forma de partículas como un sólido, o como una solución o suspensión en agua o un solvente orgánico, particularmente un solvente orgánico del tipo glicol o éter de glicol. Si se agrega el inhibidor de ureasa a la solución de recubrimiento, puede ser deseable mezclar la solución para obtener una solución homogénea. Puede ser necesaria una solución de recubrimiento homogénea para obtener una capa exterior homogénea, que

tendría mejores propiedades que una capa exterior no homogénea, p. ej. aumento de la estabilidad del inhibidor de la ureasa. Alternativamente, el inhibidor de ureasa se puede aplicar sobre la capa exterior que comprende urea. También en este caso, el inhibidor de ureasa puede añadirse a la composición líquida que comprende urea en forma de partículas como un sólido, o como una solución o suspensión en agua o un solvente orgánico, particularmente un solvente orgánico del tipo glicol o éter de glicol. Por ejemplo, el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica se puede añadir como una solución al 25% en peso en éter monobutílico de dietilenglicol.

En una realización, el inhibidor de ureasa puede ser un líquido a temperatura ambiente, un líquido a temperatura elevada o un sólido que se disuelve (solución) o suspende (suspensión) en un transportador líquido, todos los cuales son formas líquidas diferentes del inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, en particular triamida N-(n-butil) tiofosfórica (nBTPT).

En realizaciones donde el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, particularmente N-(n-butil) triamida tiofosfórica (nBTPT), se usa como un líquido, puede usarse como una solución del 0,1 al 75% en peso, particularmente como un 15 a 30% en peso de solución, con respecto al peso total de la solución. Hay soluciones comerciales disponibles, por ejemplo, como Agrotain® Ultra (Koch, EE. UU.), N Yield™ (Eco Agro, Países Bajos), Rhodia Ag-Rho™ N Protect B (Solvay, Alemania), Iper N-Protect Liquid (Van Iperen, Países Bajos) y BASF Limus (BASF, Alemania).

En realizaciones donde el inhibidor de ureasa nBTPT se usa como un líquido, disuelto en un transportador, se puede usar como polvo, disuelto en propilenglicol, por ejemplo como 17,5% en peso de nBTPT. El inhibidor de ureasa también se puede usar en una solución al 25% en peso en éter monobutílico de dietilenglicol.

En realizaciones donde el inhibidor de ureasa se usa en su forma sólida, se puede usar en forma de polvo, particularmente con una pureza del 99% en peso o más. Está disponible, por ejemplo, en Sunfit Chemical Co. (China). En una realización, el inhibidor de ureasa está en forma de partículas sólidas.

Compuesto alcalino o formador de alcalinos

En algunos casos, puede ser deseable añadir un compuesto alcalino o formador de alcalinos a la composición a base de UAS descrita anteriormente para incrementar adicionalmente la estabilidad del inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica. Por ejemplo, se puede esperar que el producto se almacene durante un tiempo prolongado, o puede requerir una ruta de transporte larga hasta el cliente final, o se sabe que los suelos de los clientes objetivo degradan la urea más rápido que los suelos estándar. En estos casos, el inconveniente causado por la adición de otro compuesto químico al proceso de producción se ve compensado por los beneficios del estabilizador. Además, se prevé que la carga de estabilizador puede reducirse en comparación con los ejemplos de la técnica anterior, ya que el inhibidor de ureasa ya está estabilizado por la presencia de la capa exterior.

En una realización, la capa exterior comprende un compuesto alcalino o formador de alcalinos, seleccionado del grupo de óxidos metálicos, carbamatos metálicos, hidróxidos metálicos, acetatos metálicos y cualquier mezcla de estos, o del grupo de bases orgánicas que contienen nitrógeno, tales como amoniaco, aminas, amidas, adeninas, amidinas, guanidinas, anilinas, carbamatos, tiazoles, triazoles, piridinas; imidazoles, bencimidazoles, histidinas, fosfacenos y cualquier mezcla de estos, particularmente donde el compuesto alcalino o formador de alcalinos se selecciona del grupo de óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, carbonato de calcio y mezclas de estos. Aunque la estabilidad del inhibidor de ureasa aumenta por la presencia de la capa exterior, se encontró que era deseable añadir un estabilizador conocido en forma de un compuesto alcalino o formador de alcalinos. Estos compuestos son conocidos, por el documento WO2017042194, por aumentar la estabilidad de los inhibidores de ureasa del tipo amida trifosfórica en composiciones a base sulfato de amonio y urea.

En dichas composiciones se puede usar una diversidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Como compuesto inorgánico, puede seleccionarse del grupo de óxidos metálicos, tales como óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de sodio, óxido de aluminio, óxido de bario y óxido de cobre; carbonatos, tales como carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de amonio, carbonato de bario; hidróxidos, tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de hierro, hidróxido de bario e hidróxidos de tetraalquil/amilamonio; y acetatos, tales como acetato de sodio, acetato de amonio, acetato de magnesio, acetato de zinc y acetato de bario, y cualquier mezcla de estos.

Como compuesto orgánico, puede seleccionarse del grupo de bases orgánicas, tales como amoniaco; aminas, tales como trietilamina, etanolamina y trietanolamina; amidas, tales como amida de sodio y diamida de magnesio; adeninas; amidinas; guanidinas; anilinas; carbamatos; tiazoles; triazoles; piridinas; imidazoles; bencimidazoles; histidinas; fosfacenos y cualquier mezcla de estos.

En una realización, el compuesto alcalino o formador de alcalinos se dispersa en la capa externa que contiene urea o está presente en la superficie externa de la capa externa que contiene urea o una combinación de ambas.

En una realización, el compuesto inorgánico u orgánico alcalino o formador de alcalinos está presente en o sobre la capa exterior a una concentración de 0,001 a 1,0% en peso, particularmente de 0,01 a 0,8% en peso, más

particularmente de 0,02 a 0,5% en peso, relativo al peso total de la composición. Es deseable no utilizar una cantidad demasiado grande del compuesto alcalino o formador de alcalinos. Usar demasiado puede modificar el proceso de fabricación si se agrega el compuesto durante el mismo, o afectar las propiedades de las partículas, tal como la fuerza de las partículas, la fluidez o la tendencia a absorber agua, cuando se aplica como recubrimiento. Además, no es económico añadir material innecesario a un producto comercializado. Por tanto, puede ser deseable limitar la cantidad de compuesto alcalino o formador de alcalinos a un máximo de 1,0% en peso del peso total de la composición. En una realización, la cantidad de compuesto alcalino o formador de alcalinos es como máximo 0,5% en peso del peso total de la composición.

En una realización, la relación en peso de inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica a uno o más compuestos inorgánicos u orgánicos alcalinos o formadores de alcalinos en las composiciones según la invención varía de 1:15 a 10:1, particularmente de 1:10 a 10:1, más particularmente de 1:5 a 6:1. Con el fin de obtener un buen efecto estabilizador del inhibidor de ureasa, es deseable adaptar la cantidad de agente estabilizador, el uno o más compuestos orgánicos o inorgánicos alcalinos o formadores de alcalinos, a la cantidad de inhibidor de ureasa utilizado en composiciones a base de UAS. Demasiado estabilizador solo aumentaría el costo de fabricación sin mejorar la estabilización del inhibidor de ureasa, pero muy poco estabilizador no tendría el efecto estabilizador deseado. Ejemplos de proporciones adecuadas de inhibidor a estabilizador son 1:1 o 2:1.

La presencia de estabilizador en la capa exterior puede permitir el uso de una carga menor del inhibidor de ureasa. Si la estabilidad del inhibidor mejora por la presencia del estabilizador, esto significa que se necesita agregar menos inhibidor a la capa externa. Los experimentos demostraron que, en las composiciones según la invención que comprenden el estabilizador, se necesita usar menos inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, particularmente triamida N-(n-butil) tiosfosfórica (nBTPT) que se emplea habitualmente en la técnica anterior. Por ejemplo, se puede usar una cantidad de alrededor de 0,05% en peso en combinación con un estabilizador, mientras que para el uso de Agrotain® Ultra con composiciones que comprenden urea, se recomienda una cantidad de 0,09% en peso. Este hallazgo puede atribuirse, al menos en parte, al hecho de que en las composiciones según la invención se estabiliza el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, particularmente N-(n-butil) triamida tiosfosfórica (nBTPT), mientras que en la técnica anterior, se necesita una sobredosis para compensar la degradación del inhibidor de la ureasa y aumentar su vida útil. Este hallazgo también garantiza que se introduzca en el medio ambiente menos inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica, particularmente triamida N-(n-butil) tiosfosfórica (nBTPT).

En una realización, el compuesto alcalino o formador de alcalinos se selecciona del grupo de óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, carbonato de calcio y mezclas de estos. Se encontró que el óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio y carbonato de calcio eran particularmente adecuados para su uso en la composición a base de UAS según la presente divulgación. Proporcionan una buena estabilidad del inhibidor de la ureasa, están disponibles comercialmente a gran escala, no son tóxicos para las plantas y presentan un bajo riesgo para la salud humana. También se encontraron adaptados para ser utilizados en procesos de fabricación, es decir, no perturban procesos tales como concentración/evaporación, granulación y/o secado, y/o como el recubrimiento.

Es bien sabido en el campo de la fabricación de fertilizantes que se pueden añadir compuestos adicionales de dos formas principales. El compuesto formador de alcalinos o alcalino se puede agregar en una corriente de reactivos utilizados para preparar la solución de recubrimiento, se puede agregar en las aguas madres de la solución de recubrimiento, es decir, antes de una etapa de concentración/evaporación para reducir el contenido de agua de la composición, se puede añadir a la solución de recubrimiento justo antes de la etapa de recubrimiento. Normalmente es deseable incluir una etapa de mezcla para asegurarse de que los compuestos adicionales se distribuyan de forma pareja en la solución de recubrimiento para obtener una capa exterior homogénea. En segundo lugar, el compuesto alcalino o formador de alcalinos se puede añadir a la capa exterior. Esto permite una mayor versatilidad de la planta donde las partículas estándar se producen de manera continua y luego las partículas se pueden modificar según los requisitos o regulaciones del mercado.

Segundo estabilizador

Por el documento WO2019215123 (Yara, 2019), se sabe que una composición que comprende sulfato de amonio y urea y un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica se beneficia de la adición de sulfato de magnesio. El sulfato de magnesio proporciona una mayor estabilidad del inhibidor de la ureasa.

En una realización, la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas según la presente divulgación comprende un sulfato de magnesio.

En una realización, el sulfato de magnesio está presente en la composición a una concentración de 0,0001% en peso a 1,0% en peso, preferentemente de 0,02% en peso a 1,0% en peso, más preferentemente de 0,05% en peso a 1,0% en peso, con respecto al peso total de la composición a base de sulfato de amonio y urea. A partir de los experimentos, se observó que más del 1% en peso no producía un efecto estabilizador proporcionalmente mejor.

En una realización, el sulfato de magnesio está presente en la capa externa a una concentración de 0,001 a 5,0% en peso, preferentemente de 0,02 a 2,0% en peso, más preferentemente de 0,05 a 1,0% en peso, con respecto al peso

total de la composición a base de sulfato de amonio y urea.

El sulfato de magnesio es una sal inorgánica con la fórmula química $MgSO_{4,x}(H_2O)$ donde $0 \leq x \leq 7$. Es sólido a temperatura ambiente y está disponible en forma de polvo con varios tamaños medios de partícula (d_{50}), tal como entre 5 y 1000 μm . Se conoce uno o más de una serie de hidratos. El heptahidrato $MgSO_{4,7}(H_2O)$ (epsomita) se puede preparar neutralizando ácido sulfúrico con carbonato u óxido de magnesio, pero generalmente se obtiene directamente de fuentes naturales. El heptahidrato pierde fácilmente un equivalente de agua para formar el hexahidrato. El monohidrato, $MgSO_4 \cdot H_2O$ se encuentra como el mineral kieserita. Puede prepararse calentando el hexahidrato a aproximadamente 150 °C. Un calentamiento adicional a aproximadamente 200 °C da sulfato de magnesio anhidro.

En una realización, el sulfato de magnesio se selecciona del grupo de anhidro, mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, heptahidratado y mezclas de estos. En una realización, el sulfato de magnesio es sulfato de magnesio anhidro. Se encontró que la presencia de moléculas de agua en el sulfato de magnesio tenía alguna influencia negativa sobre la calidad higroscópica del sulfato de amonio y urea. El sulfato de magnesio se puede aplicar a la composición a base de sulfato de amonio y urea como un polvo, una solución acuosa o una suspensión o solución en un solvente orgánico. La forma del sulfato de magnesio puede decidirse dependiendo del modo de aplicación del sulfato de magnesio a la composición.

En una forma de realización de la presente invención, el sulfato de magnesio tiene una pureza de > 70%, particularmente > 80%, más particularmente > 90%, incluso más particularmente > 99%.

El sulfato de magnesio se puede aplicar a la composición de la presente invención mediante técnicas de aplicación comunes, tales como técnicas de recubrimiento y mezcla, bien conocidas por los expertos, tales como recubrimiento por pulverización y recubrimiento en tambor. El sulfato de magnesio puede estar presente en la composición a base de sulfato de amonio y urea de varias formas. Por ejemplo, se puede mezclar en estado fundido con el fundido de sulfato de amonio y urea. Esto asegura una distribución homogénea en toda la partícula del núcleo.

El sulfato de magnesio también se puede añadir a las partículas del núcleo que comprenden sulfato de amonio y urea como recubrimiento, antes de aplicar la capa exterior que comprende urea y el inhibidor de ureasa sobre las partículas del núcleo. Esto permite que el sulfato de magnesio actúe como un amortiguador entre el sulfato de amonio y urea y el inhibidor de ureasa comprendido en la capa externa, aumentando así su estabilidad.

El sulfato de magnesio también puede estar presente en la capa externa que comprende urea y el inhibidor de ureasa. El sulfato de magnesio está entonces en estrecho contacto con el inhibidor de la ureasa y esto puede aumentar su efecto estabilizador.

Alternativamente, puede recubrirse sobre la capa exterior que comprende urea y el inhibidor de ureasa. Dicho proceso aún permite garantizar que el sulfato de magnesio esté relativamente cerca del inhibidor de ureasa, pero también simplifica el proceso de producción donde las partículas pueden producirse según el procedimiento estándar y el sulfato de magnesio se aplica al final del proceso.

Recubrimiento adicional

En una realización, la composición a base de sulfato de amonio y urea según la invención comprende además un agente antiaglomerante y/o repelente de la humedad y/o antipolvo. En una realización, el agente antiaglomerante y/o repelente de la humedad y/o antipolvo particular se aplica como recubrimiento sobre la capa exterior de la composición a base de sulfato de amonio y urea. Las partículas de fertilizante deben soportar largos tiempos de transporte y almacenamiento antes de ser utilizadas en los campos. Ellas también pueden estar expuestas a ambientes con alta humedad. Es importante que las partículas retengan sus propiedades físicas hasta la aplicación de campo, de lo contrario, la aplicación de campo, por ejemplo con un esparcidor, no será uniforme ni regular. Un método común en el campo de las partículas de fertilizantes es agregar material antiaglomerante y/o repelente de la humedad y/o antipolvo a las partículas para mejorar sus propiedades y mantenerlas durante un largo periodo de tiempo.

En una realización, el recubrimiento comprende al menos un material no polar, particularmente un material orgánico líquido, tal como un aceite, cera, resina o similar y cualquier mezcla de estos y está presente en la composición a una concentración de 0,0001% en peso a 1,0% en peso, particularmente de 0,02% en peso a 0,5% en peso, más particularmente de 0,1% en peso a 0,2% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Ejemplos de recubrimientos antiaglomerantes y/o repelentes de humedad adecuados son aceite vegetal (p. ej., colza o neem), parafina y agentes antiaglomerantes y/o repelentes de humedad Novoflow (Novochem Fertilizer Additives, Países Bajos).

En particular, el recubrimiento repelente de humedad puede ser un recubrimiento como el que se da a conocer en el documento EP 0768993 A1 (Norsk Hydro ASA) para un fertilizante que contiene nitrógeno, que comprende al menos una cera, un aceite y una resina que es soluble en aceite y miscible con cera y, opcionalmente, un elastómero viscoelástico, tal como poliisobutileno o un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno.

Cuando el agente antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo se aplica como recubrimiento, se puede aplicar encima de la capa exterior que comprende urea y el inhibidor de ureasa, de modo que el antiaglomerante y/o antiaglomerante deseado o el efecto repelente de la humedad y/o antipolvo es máximo.

5 En una realización, se aplica un agente acondicionador que comprende una fuente de micronutrientes a la composición a base de sulfato de amonio y urea según la invención. El agente acondicionador puede usarse para agregar otro nutriente a la composición a base de UAS, lo que aumenta el valor agronómico de la composición. Las composiciones de fertilizantes sólidos multinutrientes son interesantes para los agricultores ya que permiten la distribución de varios nutrientes necesarios para los cultivos en una sola aplicación, lo que ahorra tiempo y dinero a los agricultores. Los agentes acondicionadores tales como los divulgados en el documento WO2014128468A1 (Yara International, 2014) son un agente acondicionador adecuado que se puede aplicar a la composición a base de UAS de la presente divulgación.

15 En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un método para fabricar la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas según la presente divulgación. El método comprende los siguientes pasos: a) proporcionar partículas sólidas que comprenden sulfato de amonio y urea; b) proporcionar una composición líquida que comprende al menos aproximadamente un 90% en peso de urea; c) proporcionar un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica; d) opcionalmente, mezclar los componentes proporcionados en los pasos b) y c); e) aplicar la composición líquida proporcionada en el paso b) seguida del inhibidor de ureasa proporcionado en el paso c) a las partículas proporcionadas en el paso a), o aplicar la composición obtenida en el paso d) a las partículas proporcionadas en el paso a); f) opcionalmente, aplicar un antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo a las partículas obtenidas en el paso e), particularmente donde el antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo comprende al menos un material no polar, particularmente un material orgánico líquido, tal como un aceite, cera, resina o similar y cualquier mezcla de estos y está presente en la composición a una concentración de 0,0001% en peso a 1,0% en peso, particularmente de 0,02% en peso a 0,5 en peso %, más particularmente de 0,1% en peso a 0,2% en peso, con respecto al peso total de la composición.

30 La fabricación de una composición a base de sulfato de amonio y urea en partículas sólidas según la presente divulgación comienza con las partículas que comprenden sulfato de amonio y urea, que formarán el núcleo de las composiciones según la presente divulgación. Como se discutió anteriormente, las partículas que contienen sulfato de amonio y urea pueden obtenerse de diferentes formas con diferentes composiciones exactas. Se proporciona una composición líquida que comprende urea, es decir, la solución de recubrimiento.

35 En una realización, la composición líquida comprende al menos 91, 92, 93, 94, 95% en peso de urea.

En una realización, la composición líquida es una masa fundida de urea que comprende al menos un 90% en peso de urea. La composición puede comprender otros componentes, tales como aditivos, para obtener una composición con propiedades adecuadas para recubrir las partículas a base de UAS.

40 En particular, la composición líquida puede comprender agua. La composición líquida puede comprender más agua que la capa exterior final para facilitar su transporte a través de la planta. El contenido de agua de la composición líquida que comprende urea puede ajustarse antes de que se aplique a las partículas que comprenden sulfato de amonio y urea.

45 La composición líquida puede recubrirse como tal sobre las partículas o el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica puede premezclarse en ella. Como se analizó anteriormente, el inhibidor de ureasa se puede suministrar en forma sólida o como una suspensión o solución en agua o en un solvente orgánico. Cuando el inhibidor de la ureasa se va a mezclar con la solución de recubrimiento, puede resultar ventajoso suministrar el inhibidor en forma sólida o como una suspensión en agua. La solución líquida puede comprender agua, por lo que una suspensión de inhibidor de ureasa no introduce un nuevo componente en la composición que pueda cambiar sus propiedades y afectar la etapa de recubrimiento. Una vez que ambos componentes, la composición líquida y el inhibidor de ureasa, se han aplicado en un solo paso o pasos separados, se puede realizar un segundo paso de recubrimiento para aplicar un agente antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo.

55 En una realización, el método comprende las etapas adicionales de: g) proporcionar un compuesto alcalino o formador de alcalinos, seleccionado del grupo de óxidos metálicos, carbamatos metálicos, hidróxidos metálicos, acetatos metálicos y cualquier mezcla de estos, o del grupo de nitrógeno que contienen bases orgánicas, tales como amoniaco, aminas, amidas, adeninas, amidinas, guanidinas, anilinas, carbamatos, tiazoles, triazoles, piridinas, imidazoles, bencimidazoles, histidinas, fosfacenos y cualquier mezcla de estos, particularmente un compuesto seleccionado del grupo de óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, carbonato de calcio y mezclas de estos; y h) aplicar el compuesto proporcionado en el paso g) a las partículas proporcionadas en el paso e), o mezclar el compuesto proporcionado en el paso g) usar el paso de mezcla en d). Para mejorar aún más la estabilidad del inhibidor de la ureasa, puede resultar ventajoso añadir un componente que se sabe que aumenta dicha estabilidad. A partir de la técnica anterior, se sabe que los compuestos orgánicos o inorgánicos alcalinos o formadores de alcalinos tienen tal efecto y pueden denominarse estabilizantes. El compuesto alcalino o formador de alcalinos se puede añadir a las

partículas producidas mediante el método descrito anteriormente usando técnicas estándar. Alternativamente, el compuesto se puede mezclar en la composición líquida que comprende urea con el inhibidor de ureasa. Mezclar el compuesto alcalino o formador de alcalinos en la composición con el inhibidor de ureasa permite garantizar que el inhibidor y el estabilizador estén muy próximos, lo que aumenta el efecto estabilizador del compuesto alcalino o formador de alcalinos.

En una realización, la composición líquida que comprende urea proporcionada en el paso b) es una masa fundida de urea. Una masa fundida de urea es una composición concentrada que comprende esencialmente urea y agua. Una masa fundida comprende típicamente entre 1 y 20% en peso, particularmente entre 1 y 10% en peso, de agua. La urea fundida son composiciones adecuadas para recubrir partículas sólidas. La masa fundida se puede añadir como una capa exterior a las partículas del núcleo con una serie de técnicas conocidas en el campo, tales como recubrimiento por pulverización en un mezclador de tambor o en una cinta transportadora, o mediante un granulador de lecho fluidizado.

En una realización, el inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica se proporciona en forma de partículas, como una dispersión o como una solución, particularmente donde el inhibidor de ureasa se proporciona como una solución en un solvente orgánico.

En otro aspecto, la presente divulgación se refiere al uso de la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas según la presente divulgación como fertilizante particularmente para apoyar el crecimiento de productos agrícolas en un suelo deficiente en azufre.

Es bien sabido que las composiciones en partículas de sulfato de amonio y urea pueden usarse como fertilizante.

25 Ejemplo 1

Se colocaron partículas a base de sulfato de amonio y urea que contenían aproximadamente 76% en peso de urea y aproximadamente 23% en peso de sulfato de amonio (es decir, 40% en peso de nitrógeno y 5,5% en peso de azufre, expresado en S) con un diámetro medio de 3,2 mm en un granulador de lecho fluidizado. Se inyectó una masa fundida de urea que comprendía aproximadamente el 95% en peso de urea y el 0,3% en peso de nBTPT a través de las boquillas del granulador sobre las partículas a base de sulfato de amonio y urea. Las partículas se dejaron en el granulador durante hasta 12 min. El grosor de la capa exterior de urea sobre las partículas estaba directamente relacionado con el tiempo pasado en el granulador. Por ejemplo, las partículas que permanecieron solo 2 minutos en el lecho fluidizado tenían una capa externa de urea que representaba el 3% en peso de la partícula recubierta. Las partículas que permanecieron 12 minutos en el granulador tenían una capa externa de urea que representaba aproximadamente el 20% en peso de la partícula recubierta. Algunas partículas se recubrieron adicionalmente con una solución de nBTPT en un disolvente de éter de glicol y otras partículas se recubrieron con nBTPT sólido. Las partículas recubiertas se empaquetaron en bolsas de 5 kg y se almacenaron a 20 °C y 75% de RH (concentración de humedad) durante 22 días. A continuación, se analizaron las partículas y se midió la cantidad de nBTPT que quedaba en las partículas mediante HPLC (EN15688:2008). Los resultados se presentan en la Figura 1.

Como referencia, se revistieron partículas de YaraVera Amidas (TM) que contenían aproximadamente 76% en peso de urea y aproximadamente 23% en peso de sulfato de amonio con nBTPT sólido o con otra solución comercial de nBTPT (Agrotain) comercializada por Koch. Después de 22 días de almacenamiento, las partículas de referencia recubiertas con nBTPT sólido contenían el 69% de la cantidad inicial de nBTPT (columna "3" de la Figura 1), mientras que las partículas recubiertas con Agrotain no contenían nBTPT en absoluto (columna "4" de la Figura 1).

Las partículas según la presente divulgación contenían 74% (para las partículas de UAS provistas con la capa externa de urea que comprende nBTPT y la solución de nBTPT en un disolvente de éter de glicol, columna "1" de la Figura 1) y 79% (para las partículas de UAS provistas de la capa externa de urea que comprende nBTPT y el nBTPT sólido, columna "2" de la Figura 1) de la cantidad inicial de nBTPT. Por tanto, la provisión de una capa exterior que comprende urea y nBTPT aumenta la estabilidad del inhibidor de ureasa en composiciones a base de UAS.

55 Ejemplo 2

Se colocaron partículas a base de sulfato de amonio y urea que contenían aproximadamente 76% en peso de urea y aproximadamente 23% en peso de sulfato de amonio en un granulador de lecho fluidizado y se inyectó una masa fundida de urea en las boquillas del granulador, donde la masa fundida de urea también comprendía hidróxido de sodio como un estabilizador además de nBTPT. La concentración del estabilizador en la masa fundida fue de 500 ppm. Después de un almacenamiento de 22 días, se recuperó el 63% de la cantidad inicial de nBTPT, que es una concentración similar a la de las partículas de referencia donde se aplica nBTPT sólido como recubrimiento. Como se mencionó anteriormente, puede ser deseable evitar un recubrimiento sólido sobre las partículas de fertilizante, ya que estas partículas a menudo presentan una propiedad de formación de polvo superior que no es deseable para las operaciones de manipulación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas, cuyas partículas comprenden:

- 5 (I) un núcleo que comprende sulfato de amonio y urea, y
 (II) una capa exterior que rodea y contacta el núcleo, que comprende desde aproximadamente 95% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de urea y un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica.

10 2. La composición a base de sulfato de amonio y urea según la reivindicación 1, donde la capa exterior comprende además un compuesto alcalino o formador de alcalinos, seleccionado del grupo de óxidos metálicos, carbamatos metálicos, hidróxidos metálicos, acetatos metálicos y cualquier mezcla de estos, o del grupo de bases orgánicas que contienen nitrógeno, tales como amoniaco, aminas, amidas, adeninas, amidinas, guanidinas, anilinas, carbamatos, tiazoles, triazoles, piridinas, imidazoles, bencimidazoles, histidinas, fosfacenos y cualquier mezcla de estos, particularmente donde el compuesto alcalino o formador de alcalinos se selecciona del grupo de óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, carbonato de calcio y mezclas de estos.

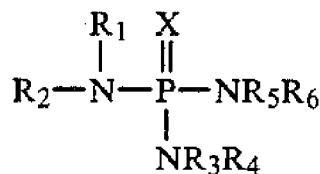
15 3. La composición a base de sulfato de amonio y urea según la reivindicación 1 o 2, donde la capa exterior representa del 5% en peso al 20% en peso de la composición a base de sulfato de amonio y urea.

20 4. La composición a base de sulfato de amonio y urea según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, donde el compuesto alcalino o formador de alcalinos está disperso en la capa externa, está presente en la superficie externa de la capa externa, o una combinación de estos, particularmente donde el compuesto inorgánico u orgánico alcalino o formador de alcalinos está presente en o sobre la capa exterior a una concentración de 0,001% en peso a 1,0% en peso, particularmente de 0,01% en peso a 0,8% en peso, más particularmente de 0,02% en peso a 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

25 5. La composición a base de sulfato de amonio y urea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el inhibidor de ureasa está disperso en la capa exterior, está presente en la superficie exterior de la capa exterior o una combinación de estas.

30 6. La composición a base de sulfato de amonio y urea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el inhibidor de ureasa está presente en o sobre la capa exterior a una concentración de 0,001% en peso a 1,0% en peso, particularmente de 0,02% en peso a 0,5% en peso, más particularmente 0,03% en peso a 0,06% en peso, con respecto al peso total de la composición.

35 7. La composición a base de sulfato de amonio y urea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el inhibidor de ureasa es un compuesto de fórmula I:



Fórmula I

40 donde:

- 45 - X es oxígeno o azufre;
 - R₁ es alquilo, cicloalqueno, aralquilo, arilo, alqueno, alquino o cicloalquilo;
 - R₂ es hidrógeno, alquilo, cicloalqueno, aralquilo, arilo, alqueno, alquino o cicloalquilo, o R₁ y R₂ juntos pueden formar una cadena de alqueno o alqueno que puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos de oxígeno, nitrógeno o azufre divalentes que completan un sistema de anillos de 4, 5, 6, 7 u 8 miembros; y
 50 - R₃, R₄, R₅ y R₆ son individualmente hidrógeno o alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y
 - alquilo, cicloalqueno, aralquilo, arilo, alqueno, alquino y cicloalquilo se refieren a compuestos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, particularmente donde el inhibidor de ureasa es N-(n-butil) triamida tiosfórica (nBTPT).

55 8. La composición a base de sulfato de amonio y urea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la composición a base de sulfato de amonio y urea comprende un agente antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo, particularmente aplicado como recubrimiento sobre la capa exterior de la composición a base de sulfato de amonio y urea.

60 9. La composición a base de sulfato de amonio y urea según la reivindicación 8, donde el agente antiaglomerante y/o

repelente de humedad y/o antipolvo comprende al menos un material no polar, particularmente un material orgánico líquido, tal como un aceite, cera, resina o similares y cualquier mezcla de estos y está presente en la composición a base de sulfato de amonio y urea a una concentración de 0,0001 a 1,0% en peso, particularmente de 0,02% en peso a 0,5% en peso, más particularmente de 0,1% en peso a 0,2% en peso, relativo al peso total de la composición.

5 10. La composición a base de sulfato de amonio y urea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el núcleo comprende de aproximadamente 0,1% en peso a 40% en peso de sulfato de amonio.

10 11. Un método para fabricar la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de:

a) proporcionar partículas sólidas que comprenden sulfato de amonio y urea;

b) proporcionar una composición líquida que comprende al menos aproximadamente un 90% en peso de urea;

c) proporcionar un inhibidor de ureasa del tipo triamida fosfórica;

15 d) opcionalmente, mezclar los componentes proporcionados en las etapas b) y c);

e) aplicar la composición líquida proporcionada en el paso b) seguida del inhibidor de ureasa proporcionado en el paso c) a las partículas proporcionadas en el paso a), o aplicar la composición obtenida en el paso d) a las partículas proporcionadas en el paso a);

20 f) opcionalmente, aplicar un agente antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo a las partículas obtenidas en el paso e), particularmente donde el agente antiaglomerante y/o repelente de humedad y/o antipolvo comprende al menos un material no polar, particularmente un material orgánico líquido, tal como un aceite, cera, resina o similar y cualquier mezcla de estos y está presente en la composición a una concentración de 0,0001% en peso a 1,0% en peso, particularmente de 0,02% en peso a 0,5% en peso, más particularmente de 0,1% en peso a 0,2% en peso, con respecto al peso total de la composición.

25 12. El método según la reivindicación 11, donde el método comprende los pasos adicionales de:

g) proporcionar un compuesto alcalino o formador de alcalinos, seleccionado del grupo de óxidos metálicos, carbamatos metálicos, hidróxidos metálicos, acetatos metálicos y cualquier mezcla de estos, o del grupo de bases orgánicas que contienen nitrógeno, tales como amoníaco, aminas, amidas, adeninas, amidinas, guanidinas, anilinas, carbamatos, tiazoles, triazoles, piridinas, imidazoles, bencimidazoles, histidinas, fosfacenos y cualquier mezcla de estos, particularmente un compuesto seleccionado del grupo de óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de magnesio, carbonato de calcio y mezclas de estos; y

30 h) aplicar el compuesto proporcionado en el paso g) a las partículas proporcionadas en el paso e), o mezclar el compuesto proporcionado en el paso g) usar el paso de mezcla en d).

35 13. El método según la reivindicación 11 o 12, donde la composición líquida que comprende urea proporcionada en el paso b) es una masa fundida de urea.

40 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde el inhibidor de ureasa se proporciona en forma de partículas, como una dispersión o como una solución, en particular donde el inhibidor de ureasa se proporciona como una solución en un solvente orgánico.

45 15. Uso de la composición sólida a base de sulfato de amonio y urea en partículas tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como un fertilizante, particularmente para ayudar al crecimiento de productos agrícolas en un suelo deficiente en azufre.

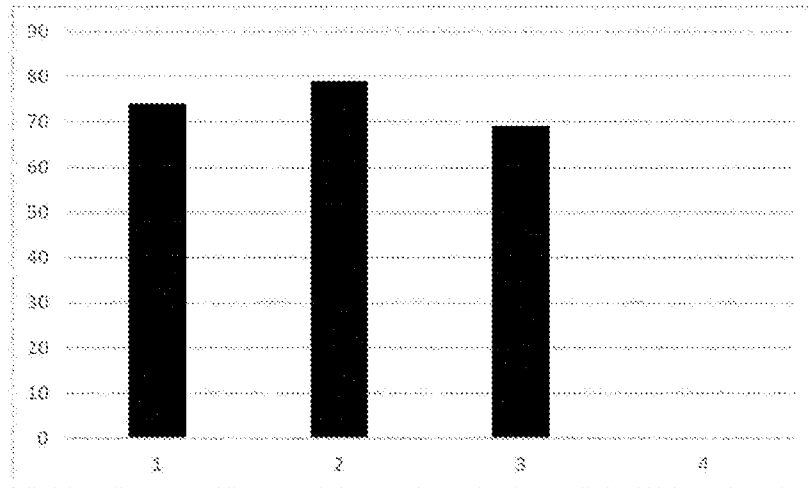


Fig. 1