

342048

20



342048

## memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE SCHOLVEN - CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO Gelsenkirchen - Buer (Alemania)  
Dorstener Strasse, 227

OBJETO " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION  
UTILIZABLES COMO FERTILIZANTES "

---

PRIORIDAD: Solicitud patente alemana Sch 39.272 IVb/12q del día 16 de Julio de 1966.

---

INVENTORES: D. Karl Schmitt, D. Hans Heumann, y D. Wilhelm Pollack;  
los tres de nacionalidad alemana.

---

20 JUN 1967



342048

1

En la solicitud de patente alemana Sch 37454 IVb/  
qu, se describe la preparación de productos de condensación  
de urea-furfurol para la utilización como abono con compo-  
nente - N, actuante lentamente. Los productos de condensa-  
ción preparados de esta manera, si bien poseen una acción  
fertilizante satisfactoria, sin embargo, contienen como má-  
ximo sólo aproximadamente 27% de nitrógeno. Además, en en-  
sayos de vasos con paso, las pérdidas en nitrógeno por lava-  
do importaron todavía aproximadamente 10%.

5

10

Además es conocido preparar abonos con componente  
-N de acción lenta por reacción de urea y aldehidos  $C_3$  ó  $C_4$ ,  
por ejemplo como propionaldehido, butiraldehido o isobutir-  
aldehido con formaldehido, pero aquí no se hacen indicacio-  
nes más detalladas sobre la proporción molar de aldehido- $C_3$ ,  
respectivamente  $C_4$ /formaldehido, ni se hacen deducciones  
sobre el curso cronológico de suministro de N.

15

20

Ahora se ha encontrado que, por reacción de urea  
con furfurol y formaldehido en solución acuosa se llega a  
productos de condensación con un contenido de N de hasta  
35%. Además estos productos presentan un aprovechamiento  
muy bueno de N. Además de ello resulta la ventaja de que,  
por la elección de la proporción molar de formaldehido/fur-  
furol, puede influirse sobre el transcurso cronológico del  
suministro de N desde estos abonos y por ello eventualmente  
puede ajustarse mejor a la absorción de N óptima en cada ca-  
so, diferente para los distintos cultivos.

25

Se ha demostrado que, en condiciones por lo demás

20



- 2.-

342048

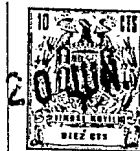
1

comparables , los productos de condensación con igual propor-  
ción molar de formaldehído-furfurol, con creciente propor-  
ción molar de urea/formaldehído + furfurol muestran un aumen-  
to del nitrógeno soluble en agua caliente, mientras que dis-  
minuye el nitrógeno soluble en agua fría. Con igual propor-  
ción molar de urea/formaldehído + furfurol aumentan, con de-  
creciente proporción molar de formaldehído/furfurol, todas  
las tres solubilidades, pero la solubilidad en agua fría más  
lentamente que en agua caliente. El nitrógeno soluble en  
agua fría cede su nitrógeno más rápidamente a la solución  
del suelo que el nitrógeno soluble en agua caliente. Para  
la determinación de la solubilidad del nitrógeno en agua  
fría, respectivamente de la totalidad del nitrógeno soluble  
en agua, en cada caso 1 g de sustancia se agitó a 20° respec-  
tivamente 100°C en 100 ccm de una solución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de  
0,005 n, establecida al pH 7, durante una hora, se filtra,  
se lava el residuo, se rellena el agua de lavado y el filtra-  
do a 250 ccm y se determina en una parte alícuota el conteni-  
do de nitrógeno según Kjeldahl. La diferencia entre ambos  
valores suministra la cantidad de nitrógeno soluble en agua  
caliente.

20

25

Es sorprendente el hecho de que en la preparación  
de estos condensados de mezcla, el furfurol mucho menos ca-  
paz de reaccionar respecto al formaldehído, puede hacerse  
reaccionar ampliamente en tiempo relativamente breve. Esto  
se refiere especialmente a una reacción en solución acuosa.  
Aquí en la condensación de urea con furfurol solamente para



342048

1

una amplia reacción se requiere un tiempo de reacción de aproximadamente 6 - 8 h, mientras que, por ejemplo, isobutiraldehído y urea en solución acuosa, incluso sin utilización de catalizador, pueden hacerse reaccionar totalmente en alrededor de 10 minutos.

5

Los productos de reacción, así obtenidos, pueden elaborarse directamente como tales para obtener abonos individuales o completos, de modo que huelga un lavado con agua o con disolventes orgánicos.

10

En la utilización del procedimiento, por ejemplo, puede procederse de tal modo que en un recipiente adecuado de reacción se coloque previamente la solución acuosa de urea conjuntamente con el furfurool - y eventualmente una parte de la solución acuosa de formaldehído, agregando ácido sulfúrico acuoso como catalizador y dejando gotear adicionalmente, en aproximadamente 30 - 45 minutos a la temperatura de reacción, el resto de la solución de formaldehído. Después se mantiene la mezcla de reacción todavía aproximadamente 1-4 horas a esta temperatura - eventualmente por refrigeración - hasta aproximadamente una hora después de finalizar la tonalidad de calor y seguidamente se extrae el producto sólido de condensación desde el recipiente de reacción y se seca al vacío.

15

20

25

La proporción molar de urea/formaldehído + furfurool estuvo situada entre 2,2 y 1,05, preferentemente entre 1,6 y 1,15. Sobre 1 mol de furfurool se introdujeron 15 - 0,05, preferentemente 6 - 0,2 moles de formaldehído. Refe-



- 4.-

342048

1 rido a la suma de los moles utilizados de formaldehido +  
furfurol se empleó un exceso de 0,5 a 1,5 moles de urea.  
El adecuado alcance de temperatura para la reacción en so-  
lución acuosa está situado entre 5 y 50, preferentemente  
5 entre 20 y 35°C. Como catalizadores son adecuados ante to-  
do fuertes ácidos inorgánicos, como por ejemplo ácido sul-  
fúrico o ácido p-toluolsulfónico. Por un mol de urea puede  
emplearse  $2 \times 10^{-5}$  hasta  $8 \times 10^{-3}$ , preferentemente  $1 \times 10^{-4}$   
hasta  $2 \times 10^{-3}$  moles de catalizador. En los componentes  
10 de partida se mantiene una proporción tal de urea/agua que,  
referido a la urea, ésta presente una solución acuosa de  
45 a 75%, preferentemente de 55 a 65%. Los productos pre-  
parados poseían - según las condiciones de reacción elegi-  
das - un contenido de N de aproximadamente 26 - 35% y se  
15 fundieron en general en el alcance entre 150 y 280°C. En  
casos individuales, el proceso de fusión, sin embargo, to-  
davía a 300°C puede no estar totalmente terminado.

#### EJEMPLOS

20 1.- En un matraz de vidrio de 1 l. provisto de  
embudo goteador, refrigerante de reflujo, agitador KPG y  
tubuladura térmica, se colocó previamente una mezcla de 5  
moles de urea, 1 mol de furfurol y 47 cm. de agua, se agre-  
gó 79 g de solución acuosa de formaldehido al 38%, y la mez-  
cla, a 20°C se unió con 6 cm. de  $H_2SO_4$  1 n. Después se  
25 añadió a gotas en aproximadamente 30 minutos, con agitación,  
otros 158 g de solución de formaldehido al 38%. En ello se  
produjo una solución clara. Después de otros 40 minutos se

20



- 5.-

342048

1 precipitaron cristales. Finalmente aproximadamente  $1\frac{1}{2}$  ho-  
ras después de la adición de la solución de formaldehído,  
la mezcla de reacción era totalmente sólida. Después de  
5 otros 30 minutos, la tonalidad de calor, que se inició lenta-  
mente al agregar la solución de formaldehído y que más tar-  
de todavía se incrementó claramente, había cesado. Durante  
todo este tiempo se mantuvo por refrigeración la temperatura  
en la mezcla de reacción entre 20 y 30°C. Después de otros  
10 60 minutos se alejó del recipiente de reacción el producto  
sólido de condensación y se secó al vacío. Se obtuvieron  
408 g de producto de condensación con un contenido de N de  
34,5%. El contenido de N de urea importó 2,8%. Según esto  
reaccionaron 91,8% de la urea empleada. El producto se fun-  
dió entre 240 y 250°C.

15 2.- Análogamente al ejemplo 1 se preparó una mez-  
cla de 4 moles de urea, 2 moles de furfurool y 106 ccm. de  
agua, se agregó 26 g de solución acuosa de formaldehído al  
38%, y la mezcla a 20°C se unió con 4,8 ccm. de  $H_2SO_4$  1 n.  
Después, en el plazo de aproximadamente 30 minutos con agi-  
20 tación, se añadieron a gotas otros 53 g de solución de for-  
maldehído al 38%, produciéndose una solución clara. Después  
de otros 40 minutos se desprendieron cristales hasta que fi-  
nalmente, aproximadamente una hora después de la adición de  
la solución de formaldehído, la mezcla de reacción era total-  
25 mente sólida. La tonalidad de calor cesó aproximadamente  
 $2\frac{1}{2}$  horas después de la adición del catalizador. La mezcla

20 JUN 1967

- 6.-

342048

1

de reacción se elaboró como en el ejemplo 1. Pudieron ais-  
larse 402 g de producto de condensación con un contenido  
de 28,1%. El contenido de N de urea importó 2,1%. Según  
ésto reaccionaron 92,4% de la urea empleada. El producto  
se fundió entre 360 y 370°C.

5

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

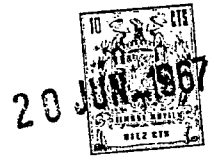
10

15

20

25

342048



Moles formaldehido	Moles furfurool	Moles urea	Proporción molar formaldehido/furfurool	Proporción molar urea/formaldehido + furfurool	Nitrógeno total soluble en agua	Nitrógeno soluble en agua caliente	Nitrógeno soluble en agua fría
1	1	3	1,0	1,5	85,5%	34,0%	51,5%
2	1	4	2,0	1,333	75,0%	42,0%	33,0%
1	2	4	0,5	1,333	88,0%	49,0%	39,0%
3	1	5	0,3	1,25	52,0%	29,0%	23,0%
2	2	5	1,0	1,25	81,5%	45,5%	36,0%
1	3	5	0,333	1,25	82,0%	46,0%	35,5%
4	1	6	4,0	1,2	51,0%	31,5%	19,5%
3	2	6	1,5	1,2	75,0%	49,0%	26,0%
2	3	6	0,666	1,2	90,0%	60,0%	30,0%
5	1	7	5,0	1,166	43,0%	28,5%	14,5%
4	2	7	2,0	1,166	67,0%	47,5%	19,5%
3	3	7	1,0	1,166	85,0%	61,0%	24,0%

20 JUN 1967

342048

N O T A . -

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación utilizables como fertilizantes con componente de N actuante lentamente, caracterizado porque se hace reaccionar urea con una mezcla de furfurool y formaldehído en solución acuosa en presencia de catalizadores.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de urea/formaldehído + furfurool está situada entre 2,2 y 1,05, preferentemente entre 1,6 y 1,15 y porque por un mol de furfurool se emplea de 15 a 0,05, preferentemente de 6 a 0,2 moles de formaldehído así como, referido a la suma de moles utilizados de formaldehído + furfurool, se emplea un exceso de 0,05 a 1,5 moles de urea.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ejecuta la reacción a temperaturas entre 5 y 50, preferentemente 20 y 35°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

20 JUN 1967

342048

- 9.-

1

terizado porque por un mol de urea se introduce  $2 \times 10^{-5}$  hasta  $8 \times 10^{-3}$ , preferentemente  $1 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-3}$  moles de catalizador.

5

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en los componentes de partida se conserva una proporción de agua/urea tal que, referida a la urea empleada, esté presente una solución acuosa del 45 a 75%, preferentemente del 55 al 75%.

10

6.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación utilizables como fertilizantes.

15

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de nueve hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 JUN. 1967

CARLOS ROEB



20

25