

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21 22	NUMERO 47 82 11	15 A1
		FECHA DE PRESENTACION 21.12.78	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
53384/77 provisional 49162/78 completa	22.12.77 19.12.78	G. Bretaña "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE PREPARAR UN COMPUESTO DE UREA"		
71 SOLICITANTE (S) FISONS LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Fisons House, Grosvenor Street, Londres, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES) Andrew Lewis y Richard Michael Slater		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.525)		

IFG
Lo anulado no vale - *RQ*

70525

El presente invento se refiere a una composición innovadora de materias y a su preparación y empleo.

Se ha propuesto la utilización de la urea como fertilizante. Sin embargo, gran parte de ella, con frecuencia hasta el 50% se pierde inmediatamente en el suelo cuando se aplica como recubrimiento superficial. Se tiene costumbre de poner mayor cantidad, en algunos casos hasta el 100% más que la cantidad de urea que teóricamente proporciona el nivel necesario de nitrógeno en el suelo. La pérdida de los valores fertilizantes del suelo cuando se utiliza urea, se debe a que la urea se hidroliza para producir amoniaco en el suelo y debido también a la enzima ureasa. Si la urea se aplica como recubrimiento superior, el amoniaco no se adhiere inmediatamente al suelo y se pierde. La rápida pérdida del amoniaco en el suelo se puede contrarrestar cavando el suelo para depositar la urea, especialmente a profundidades que excedan de 15 centímetros por debajo de la superficie. Sin embargo, se plantean problemas debidos a la acumulación de elevadas concentraciones localizadas de amoniaco en el suelo. Estas concentraciones son fitotóxicas y pueden impedir que germinen las semillas en el suelo. Así pues, la utilización de urea puede tener un efecto perjudicial sobre el crecimiento de la planta, especialmente cuando se plantan por medio de máquinas que hacen las dos operaciones de plantar las semillas y depositar la urea. Se ha sugerido,

por ejemplo en la patente británica número 1157400, que determinadas sales de urea y metal poseen propiedades que contrarrestan la ureasa. Sin embargo, el efecto conseguido con dichas sales es relativamente pequeño. Además, las sales metálicas se utilizaron asociadas con otros materiales, por ejemplo, los aglomerantes de hidrocarburos que se consideraban esenciales para obtener un resultado útil.

Se ha propuesto preparar sales de urea unidas a sales metálicas como ejercicio académico para investigar las propiedades físico-químicas de la urea. Sólo se prepararon sales puras y no se sugirió ningún empleo determinado de dichas sales.

Hemos descubierto, con bastante sorpresa, que cuando se usa la urea en combinación con sales y compuestos de determinados metales, especialmente del hierro y el aluminio, se pueden conseguir útiles reducciones de la cantidad de amoníaco perdido en el suelo y que las reducciones son mayores, de manera imprevisible, que cuando se emplean otros metales. Este descubrimiento permite utilizar la urea de manera económica. Además, el hierro y el aluminio no plantean problemas de fitotoxicidad como los que ocurren cuando se emplean otros metales como los sugeridos hasta ahora.

Por consiguiente, este invento ofrece un proceso que consiste en aplicar urea en un lugar determinado, por ejemplo, el suelo, asociado con sal, óxido y/o hidróxido de hierro y/o

aluminio, la sal metálica, y el óxido o hidróxido proveen por lo menos, una parte proporcional molar de metal por cada 40 partes molares de urea.

El invento también proporciona un compuesto especial innovador de materias que incluyen urea asociada con una sal, un
5 óxido y/o un hidróxido de hierro y/o aluminio, que se caracteriza porque la sal, el óxido o el hidróxido proveen por lo menos una parte proporcional molar de metal por cada 40 partes molares de urea y se prefiere que por lo menos parte de la
10 urea no se encuentre en forma de un complejo o sal añadida a la sal metálica; con la condición de que cuando toda la urea se halle presente en forma de un complejo o sal añadida con una sal de hierro o aluminio, por lo menos el 50% en peso de las partículas del compuesto tengan un tamaño de partícula
15 que se halle dentro de 0,5 a 5 mm.

La palabra asociación se emplea aquí desde el punto de vista genérico para indicar tanto combinaciones físicas como químicas de la urea con la sal metálica, el óxido o el hidróxido. Así pues, parte por lo menos de la urea puede mezclarse
20 químicamente en complejo con la sal metálica o se puede utilizar en forma de una mezcla física de urea con la sal de metal (en particular, cuando ésta es anhidra) o el óxido o el hidróxido.

Creemos que el sorprendente efecto considerable de las
25 sales, óxidos o hidróxidos de hierro y/o aluminio, se debe a

que actúan por lo menos en parte formando partículas
coloidales de la sal hidrolizada o parcialmente hidroliz-
zada o del óxido hidratado cuando se exponen al pH del
suelo al cual se aplican con la urea. Se halla, por lo
5 tanto, dentro del alcance del invento actual utilizar
sales, óxidos y/o hidróxidos de otros metales que formen
partículas coloidales bajo las mismas condiciones. La
expresión partícula coloidal en el contexto presente indi-
ca partículas con una dimensión máxima de no más de un mi-
10 crómetro.

El invento ofrece, pues, un proceso que incluye la apli-
cación en un lugar, por ejemplo, el suelo, de urea en asocia-
ción con una proporción molar por lo menos por cada 40 partes
molares de urea o una sal, óxido y/o hidróxido de un metal
15 que tenga un índice de oxidación de por lo menos 2, caracte-
rizándose el metal utilizado en que es capaz de formar parti-
culas coloidales de una sal hidrolizada o parcialmente hidro-
lizada o de un óxido o un óxido hidratado al elevar el pH de
una solución acuosa de 0,2M de un compuesto o sal del metal
20 por un valor que se halle entre 2 y 5.

El invento también proporciona un compuesto innovador de
materia que consiste en urea asociada con una proporción molar,
por lo menos, por cada 40 proporciones molares de urea o una
sal, hidróxido y/u óxido de un metal que tenga un índice de
25 oxidación de 2, por lo menos, caracterizándose porque el metal

5 empleado es capaz de formar partículas coloidales de una sal hidrolizada o parcialmente hidrolizada o de un óxido o un óxido hidratado al elevar el pH de una solución acuosa de 0,2M de un compuesto o sal metálica por un valor que se halle entre 2 y 5; con la condición de que cuando toda la urea esté presente como un complejo o como sal añadida a la sal metálica, por lo menos el 50% en peso de las partículas del compuesto tengan un tamaño de partícula que se halle dentro de los límites de 0,5 a 5mm.

10 De preferencia, las sales metálicas que se usan para este fin se seleccionan entre las que tienen por lo menos una y de preferencia ambas de las siguientes características:

15 a) la sal tiene una solubilidad de 1g, por lo menos, de preferencia por lo menos 5g, y en particular más de 10g por cada 100ml de agua a una temperatura y presión ambiente;

20 b) la sal existe o es capaz de existir como un hidrato. Las sales metálicas apropiadas para el uso actual incluyen los fosfatos, sulfatos, bisulfatos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos y haluros (particularmente los cloruros) de hierro (sobre todo el hierro férrico) y el aluminio. Según se ha indicado más arriba, las sales se emplean de preferencia en su forma hidratada, por ejemplo, como los hidratos básicos de las mismas. Cuando el metal se usa en una forma de baja solubilidad, por ejemplo, como un óxido, 25 óxido hidratado o hidróxido, preferimos que las partículas

de los mismos tengan un tamaño inferior a 200, por ejemplo, menos de 100, micrómetros.

Se pueden emplear mezclas de sales metálicas, como cuando se usa un mineral para preparar la sal, por ejemplo, según se describe más abajo, o cuando la sal se emplea para proveer algunos oligoelementos, así como para reducir la pérdida de amoníaco del suelo. Así pues, podría utilizarse nitrato férrico en asociación con proporciones menores de un nitrato de calcio, sulfato de cobre, sulfato de cinc y/o sulfato de magnesia, por ejemplo. Las proporciones de metal y urea que se citan aquí se indican, por lo tanto, en relación con el contenido metálico total.

La sal metálica, particularmente la que es soluble en agua, forma una sal suplementaria o complejo (que en adelante se mencionan aquí colectivamente como un complejo) con una parte, por lo menos, de urea. En general, la urea se usa en cantidad suficiente, por lo menos, para satisfacer el valor coordinativo del metal. Esta cantidad se llamará en adelante la cantidad estequiométrica y suele ser la cantidad por encima de la cual se puede detectar la urea fuera de complejo en la asociación por medio de técnicas de difracción radiográfica. Sin embargo, cuando el metal se puede aceptar desde el punto de vista agronómico, por ejemplo, óxido férrico, sulfato o nitrato férricos, se puede aceptar que parte del mismo, por ejemplo, hasta una tercera parte del metal no esté en forma

de complejo en la asociación. En general, se prefiere proveer un exceso de urea sobre los requisitos estequiométricos para formar el complejo. Este exceso es preferible que sea del 1 molar por ciento, por lo menos y aún mejor de 10
5 partes molares por ciento. Es normal que la asociación contenga por lo menos 3 partes, pero de preferencia por lo menos 5 molares de la urea por proporción molar del metal. No obstante, cuando la proporción de urea a metal en asociación sea excesiva, es decir, se exceda la relación de 40:1
10 molares, el efecto del metal en la hidrólisis de la urea tiene repercusiones deletéreas. Preferimos, por lo tanto, que la cantidad de urea fuera del complejo en la asociación no exceda de la cantidad estequiométrica en más del 200% molar de exceso. Así pues, en general, se preferirá que la
15 asociación contenga menos de 30 partes molares de urea por parte molar de metal. En general se prefiere que las asociaciones alcancen por lo menos una reducción del 50% en la pérdida de amoníaco cuando se aplica la urea como un recubrimiento superficial sobre el suelo y puede ser preciso utilizar
20 menos urea, por ejemplo, menos de 20 partes molares por parte molar de metal, para conseguirlo. Así pues, las asociaciones que se prefieren en particular para el uso actual contienen urea y una sal metálica, sobre todo nitrato, sulfato o cloruro férrico y/o aluminio, en proporciones molares de urea a metal
25 que oscilen de 5:1 a 20:1, respectivamente.

Es preferible que la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido sea el único ingrediente en la asociación que actúe para impedir la hidrólisis de la urea. No obstante, si se desea, la asociación puede contener, o se puede utilizar en
5 combinación con, hasta el 25% en peso, basándose en el peso del metal u otro metal o un supresor de ureasa.

La asociación de urea y la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido es preferible en la forma de partículas que tengan el metal generalmente distribuido por toda la urea. Es preferible que el metal esté uniformemente distribuido en gran
10 parte sobre todas las partículas. No obstante, se puede aplicar una capa de la sal metálica, el óxido y/o hidróxido o el complejo de metal/urea a una partícula de urea. Así, la asociación se puede producir en forma de comprimidos formados apretando una mezcla de urea y la sal metálica, el
15 óxido y/o el hidróxido, o haciendo granulada la urea y la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido. En tales casos, las partículas se han formado mediante la aglomeración de partículas más pequeñas. Como alternativa, las partículas se pueden formar enfriando una mezcla fundida de urea y sal
20 metálica, óxido y/o hidróxido. Por consiguiente, las partículas pueden ser muy pequeñas. En las partículas arriba mencionadas existirá, por regla general, la asociación en forma de una mezcla íntima de urea y el complejo de urea/
25 metal y cada una de las partículas se compondrá por lo menos

de dos cristales discretos del complejo de metal/urea, a opción, mezclados con cristales de urea. Sin embargo, está también dentro del alcance de este invento utilizar una mezcla simple de la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido y la urea y aplicar dicha mezcla al suelo.

Las partículas de la asociación tendrán de preferencia un tamaño de partícula que variará entre 0,5 y 5, y sobre todo de 1 a 4mm, de manera que sean apropiadas para mezclarlas con otros fertilizantes corrientes y para su manipulación, embalaje, almacenamiento y distribución, utilizando equipo normal.

Las asociaciones para su uso actual pueden prepararse por varios métodos. En la mayoría de los métodos, la urea, por ejemplo en forma de polvo, cristales, gránulos, muestras muy pequeñas, fundidas o en forma de solución, ejerce una acción recíproca con la sal metálica conveniente, por ejemplo, en forma de polvo, cristales o solución en presencia de agua para constituir un complejo de urea/metal, que como opción se puede mezclar con el exceso de urea fuera del complejo. Por regla general, el agua se obtendrá del agua de hidratación de la sal. No puede ser necesario que así sea y se puede proveer el agua como un reactivo separado. Aunque la acción recíproca se producirá en presencia de residuos solamente de agua (por ejemplo, tan bajo como el 5% basándose en el peso del metal), la acción recíproca

puede tardar un espacio de tiempo prolongado que no sea práctico para completarla. Por otra parte, debe ser conveniente obtener un producto bastante seco y la utilización de grandes cantidades de agua necesitarán un secado excesivo.

5 Por lo tanto, preferimos utilizar una cantidad total de agua que vaya del 10 al 500% de la cantidad necesaria para formar el hidrato más elevado de la sal que se vaya a emplear. También se halla al alcance del presente invento formar la asociación in situ en el suelo aplicando una mezcla

10 que contenga las proporciones necesarias de metal (por ejemplo, como óxido o como sal, de preferencia anhidra) y la urea al suelo. La acción recíproca entre la urea y la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido puede producirse en la fase predominantemente sólida, como cuando se agitan las

15 partículas de urea en un cilindro o se muelen juntas con una sal u óxidos hidratados. Como alternativa, la acción recíproca puede efectuarse en la fase líquida, como cuando se añade una sal a la urea fundida antes de que esta última se reduzca a partículas muy pequeñas o se haga granular; o se

20 puede hacer la asociación disolviendo un metal o mineral metálico apropiado en ácido, añadiendo urea y solidificando a continuación la mezcla, por ejemplo, mediante secado por pulverización, muestreo o granulado. Las materias empleadas para preparar la asociación pueden ser de una pureza que se

25 pueda obtener comercialmente y se pueden utilizar minerales

más o menos brutos para proveer uno o más de los metales.

La acción recíproca entre la urea y la sal de metal, el óxido y/o el hidróxido se puede producir bajo cualquier temperatura apropiada, por ejemplo, desde 5° C hasta el
5 punto de fusión de la mezcla de urea y la sal de metal, óxido y/o hidróxido. De preferencia, la acción recíproca se realiza a una temperatura que oscila entre 10 y 120°C, por ejemplo, 20 a 100°C.

Suele ser conveniente secar el producto inicial (por
10 ejemplo, en un evaporador de película fina, antes de que se formen las partículas, o en un secador giratorio o en un secador de lecho fluidizado) después de que se hayan formado las partículas. No obstante, esto no tendrá que hacerse sobre todo cuando el complejo se va a elaborar
15 aún más, por ejemplo, si se va a granular, o se va a mezclar con otros materiales fertilizantes, para producir un producto granulado. Si se desea, el producto definitivo puede someterse a tratamientos adicionales (por ejemplo, recubrimiento con una capa de polvo o aceite) para mejorar sus propiedades
20 de almacenamiento y/o manipulación.

Si se desea, las asociaciones para uso actual pueden contener o mezclarse con otros ingredientes fertilizantes, por ejemplo, superfosfatos y/o sales de potasio (por ejemplo, el sulfato, cloruro y/o nitrato). Sin embargo, se suele prefe-
25 rir el empleo de la asociación sin otros ingredientes ferti-

lizantes, sobre todo como recubrimiento superior que contenga del 32 al 42% aproximadamente en peso de nitrógeno.

La asociación del invento se aplica a un lugar concreto, por ejemplo, una parcela con plantas en crecimiento o la tierra, utilizando técnicas convencionales, por ejemplo, como recubrimiento superior de un fertilizante nitrogenado o una combinación de arado y sembrado. La asociación se aplica de preferencia a un régimen que provea de 20 a 350, y en particular de 30 a 150 kg/hectárea de nitrógeno en cualquier momento. Puede ser conveniente hacer varias aplicaciones en el curso de una temporada de cultivo. El empleo del compuesto permite utilizar urea de manera económica sin necesidad de cantidades excesivas para compensar la pérdida de valores del fertilizante debido a la pérdida de amoníaco del suelo. Además, el compuesto se puede introducir en el suelo al arar lo cual reduce el peligro de efectos perjudiciales sobre la germinación de las semillas debido a una distribución efectiva de amoníaco.

El invento actual se ilustrará ahora con los ejemplos siguientes en los que se dan todos los porcentajes y las partes integrantes en peso, a menos que se indique otra cosa:

Ejemplo 1

En un cilindro giratorio se revolvieron a 25°C partículas de nitrato férrico [404 partes, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] con urea molida [540 partes en porcentaje proporcional de 900 partes molares basadas en el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]. La masa húmeda resultante se

secó a 60 - 70°C en un cilindro giratorio y se molió. El material molido se granuló para producir gránulos de 1 a 4mm de tamaño, compuestos de una mezcla de nitrato férrico con 6 partes molares de urea (de aquí en adelante se escriben como $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ urea}$) y 3 proporciones molares de urea sin mezclar (según se determina por medio de la difracción radiográfica) por proporción molar de complejo.

Ejemplo 2

Se disolvió nitrato férrico [404 partes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] y 360 partes de urea [en porcentaje de 600 partes molares basado en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] en un mínimo de agua (374 partes en un porcentaje de 230 partes molares sobre el agua de hidratación del nitrato férrico) a temperatura ambiente. La solución se evaporó a temperatura ambiente y se formaron cristales de color verde claro de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ urea}$, que contienen urea sin mezclar (según se determina por la difracción radiográfica).

Ejemplo 3

Se revolvió en un cilindro giratorio nitrato de aluminio [375 partes $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], nitrato férrico [404 partes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] y 1080 partes de urea. La mezcla se secó a 60-70°C y se molió y granuló. El producto tiene una relación molar de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 : \text{urea}$ de 1:1:18 y tiene una mezcla uniforme de una molar $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ urea}$ y 1 molar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ urea}$ y 6 molares de urea sin mezclar (según se determina por la difracción radiográfica).

Ejemplo 4

Se revolvió nitrato de aluminio [375 partes de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] en 540 partes de urea fundida a 135°C y la mezcla resultante se secó, se hizo después copos, esparciéndola sobre una superficie metálica fría. El producto se volvió a secar con una corriente de aire caliente. El producto se componía de una mezcla de una parte molar de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea y 3 partes molares de urea sin mezclar.

Ejemplo 5

10 Se molió sulfato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 630 partes] con 600 partes de urea [1000 partes molares en porcentaje basado en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. La mezcla mojada se secó en el vacío a 60°C y a continuación se molió hasta hacerla polvo. El producto se componía principalmente de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10$ urea con
15 urea sin mezclar.

Ejemplo 6

Se molió con un molino de bola una mezcla de sulfato férrico [400 partes de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ anhidro] y urea [720 partes en porcentaje de 1200 partes molares basado en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$].
20 Se añadió a la mezcla agua [17 partes equivalentes a 7,9% de la cantidad necesaria para formar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] durante la molienda. El producto resultante se secó a $60-70^\circ\text{C}$ para obtener un producto en polvo compuesto de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6$ urea con 6 molares de urea sin mezclar y que tenga un tamaño de
25 partícula menor de 1mm.

Ejemplos 7 a 21

El proceso del ejemplo 1 se repitió utilizando diversas sales de hierro y aluminio con diferentes proporciones de urea. Los productos se enumeran a continuación:

5	<u>Ejemplo</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Carácter del producto</u> (<u>complejo más urea sin mezclar</u>)
	7	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 6 partes molares de urea
	8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 12 partes molares de urea
	9	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 15 partes molares de urea
10	10	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 24 partes molares de urea
	11	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 34 partes molares de urea
	12	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea
	13	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6$ urea
	14	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7$ urea
15	15	$\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe Cl}_3 \cdot 6$ urea más 6 partes molares de urea
	16	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 3 partes molares de urea
	17	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 6 partes molares de urea
	18	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 12 partes molares de urea
	19	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 14 partes molares de urea
20	20	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 24 partes molares de urea
	21	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ urea más 34 partes molares de urea

1 El efecto de los compuestos del invento se ha demostrado
utilizando el aparato que se ilustra de manera diagramática
en el dibujo adjunto. Este aparato se compone de un recipien-
te con tapón (1) que tiene un tubo sumergido de admisión de
5 aire (2), que se prolonga hasta la base del recipiente, y un
tubo de salida (3) a partir de la parte superior del recipien-
te. El tubo (3) conduce a las botellas de lavado de ácido
(4) y (5). La salida (6) de la botella de lavado (5) lleva,
a través de la válvula (7) a una fuente de vacío que no se
10 ilustra.

Durante el uso, se pone en el recipiente (1) una canti-
dad conocida de tierra (700g). Se rocía una capa del compues-
to sometido a prueba sobre la parte superior de la tierra pa-
ra obtener el equivalente de las proporciones de aplicación
15 establecidas que se incluye más abajo. Se extrae el aire
a través de la tierra del recipiente (1) a razón de 300
ml/minuto. Todo amoniaco producido por hidrólisis de la
urea se absorbe en las botellas de lavado (4) y (5), susti-
tuyéndose el ácido cada 24 horas. Cada día, durante 6 días,
20 el ácido sustituido se somete a titraje con 0,2N NaOH, para
determinar cuánto amoniaco se ha absorbido durante el perio-
do de 24 horas. Los compuestos del invento se aplican en pro-
porciones que equivalen a 60-330 kg/hectárea en suelos cuyo
pH variaban de 5,0 a 8,1 y cuyo contenido de humedad oscilaba
25 entre 1,5 y el 15% de agua. Las cantidades de amoniaco que se

pierden de los compuestos fueron todas bastante menores que las pérdidas registradas en muestras de urea probadas al mismo tiempo.

Ejemplo 22

5 Se mezcló en seco sulfato férrico anhidro $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, 400 partes con urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1200 partes, en un porcentaje de 1200 partes molares, basado en el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para producir un polvo seco de un tamaño de partícula un 100% dentro de los límites de 0,5 a 5mm. Este polvo se aplicó luego en una proporción equivalente a 150 kg/hectárea a la tierra que había en el recipiente (1). La pérdida de amoníaco fue inferior que la registrada cuando se aplicó sólo urea.

Ejemplos 23 - 29

15 Se repitió el proceso del ejemplo 22 utilizando varias sales metálicas u óxidos en diferentes proporciones de metal a urea. Los resultados se enumeran a continuación:

<u>Ejemplo</u>	<u>Sal metálica u óxido</u>	<u>Proporción molar de urea a metal</u>
23	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9:1
20 24	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6:1
25	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$	12:1
26	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$	9:1
27	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$	9:10
28	Mineral de hierro (89,2% $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)	9:1
25 29	Mineral de hierro (89,2% $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)	9:10

Ejemplo 30

Se molió mineral de hierro (un 35% de Fe como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) para que pasase a través de una criba de 150 micrómetros y se reactivaron 100 partes con ácido nítrico en ebullición (318 partes, 57% de HNO_3) a 120°C , durante 1 hora en un reactor 5 agitado, dotado de condensadores de reflujo. La solución resultante de nitrato férrico se reactivó a 100°C con urea de tamaño muy pequeño (338 partes de 0,5 a 2mm) para obtener un lodo. El producto se secó utilizando un evaporador de pellicula fina y a continuación se granuló en un granulador de 10 cilindro giratorio para producir gránulos que contenían $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ de urea con urea sin mezclar y que tenía tamaños de partícula de 1 a 4mm. El producto contenía 32,2% de N y servía para utilizarlo como fertilizante de recubrimiento superior. Debido a las impurezas en el mineral utilizado, el 15 producto contenía también cierta cantidad de calcio y aluminio mezclados con la urea.

Se comprenderá que la urea se puede reactivar o mezclar con una sal, un óxido y/o un hidróxido para formar un compuesto 20 que contiene menos de la cantidad deseada de urea. Este compuesto puede mezclarse entonces (por ejemplo, simplemente mezclándolo en seco con más urea) para formar un compuesto que contenga la cantidad conveniente más alta de urea.

Ejemplo 31

25 La urea se reactivó con nitrato férrico como en el ejemplo 1

para producir $\text{Fe}(\text{NO}_3)_6$ de urea con urea en complejo. Este producto se incorpora luego en otra cantidad de urea para formar una mezcla de una parte molar del producto y 14 partes molares de urea sin mezclar. La mezcla se puede aplicar entonces a la tierra que hay en el recipiente (1). La pérdida de amoníaco fue inferior que la que se obtuvo cuando se empleó solamente la urea.

Ejemplo 32

El producto del ejemplo 1 se aplicó a un suelo en combinación con semillas de cebada que se plantan al mismo tiempo que se aplica el producto. Este producto se aplicó en una proporción equivalente a 100 kg/hectárea de N y a una profundidad de 1 cm dentro de la tierra. La tierra era una marga aluvial húmeda que tenía un pH de 8,1. Como contraste se aplicó urea sola en la misma proporción y combinada con semillas de cebada que se depositaban arando sobre la tierra de manera semejante en el mismo tipo de suelo.

Después de 8 semanas, todas las semillas que todavía eran viables habían germinado y se observó que la germinación, en el caso del producto del ejemplo 1, era bastante más alta (249% más alta) que cuando se empleó solamente la urea.

De lo anterior se comprenderá que el invento provee también un método de preparar un compuesto de urea con una sal, óxido y/o hidróxido de un metal que tenga un grado de oxidación de por lo menos 2, caracterizándose el metal porque es capaz de

1 formar partículas coloidales de una sal hidrolizada o par-
cialmente hidrolizada o de un óxido u óxido hidratado al
elevar el pH de 0,2M de solución acuosa de un compuesto o
la sal del metal a un valor situado entre 2 y 5, método que
5 incluye el establecimiento de contacto de la urea con la
sal metálica, el óxido y/o el hidróxido; la sal, el óxido
y/o el hidróxido proveen por lo menos una parte molar pro-
porcional del metal por 40 partes molares de urea y, cuan-
do la cantidad de urea es la que se necesita para satisfa-
10 cer el valor de coordinación del metal, el producto se for-
ma en partículas cuyo 50% en peso por lo menos tiene un ta-
maño que oscila entre 0,5 y 5mm.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un método de preparar un compuesto de urea con sal, óxido y/o hidróxido de un metal que tenga un índice de oxidación de 2, por lo menos, y que se caracteriza por tener el metal en la proporción mínima de una parte molar por 40 partes molares de urea y en que sea capaz de formar partículas coloidales de una sal hidrolizada o parcialmente hidrolizada o de un óxido o un óxido hidratado al elevar el pH de una solución acuosa de 0,2M de un compuesto o una sal de metal a un valor situado entre 2 y 5, método que incluirá el poner en contacto la urea con la sal de metal, el óxido y/o hidróxido, seleccionándose de preferencia el metal entre el hierro y el aluminio y se emplee en la forma de una sal de los mismos, teniendo una solubilidad de por lo menos 1g/100 ml de agua, por ejemplo, un sulfato, nitrato o haluro de Fe ⁺⁺⁺ o Al ⁺⁺⁺; y, cuando la cantidad de urea sea la necesaria para satisfacer el valor de coordinación del me-

1 tal, el producto se forma en partículas cuyo 50% en peso,
por lo menos, tenga un tamaño que oscile entre 0,5 y 5mm.

2ª.- Un método como el reivindicado en la reivin-
dicación 1ª, que se caracteriza porque la reacción entre la
5 urea y la sal de metal, óxido y/o hidróxido se realiza in
situ sobre la tierra, aplicando la urea y la sal de metal,
óxido y/o hidróxido separadamente o en una mezcla de todos
ellos a la tierra.

3ª.- Un método como el reivindicado en la reivin-
10 dicación 2ª, que se caracteriza porque una sal metálica hi-
dratada reacciona con la urea.

4ª.- Un método como el reivindicado en una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, que se caracteriza
por el uso de 5 a 20 proporciones molares de urea por parte
15 molar de metal.

5ª.- Un método como el reivindicado en una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, que se caracteriza
por la acción recíproca de la urea y la sal metálica, el
óxido y/o el hidróxido que se produce en presencia de agua
20 libre, de preferencia en una cantidad de 10 a 500% de la
cantidad necesaria para formar el hidrato más elevado de
la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido.

6ª.- Un método como el reivindicado en una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, que se caracteriza
25 porque el producto se mezcla con más urea para formar un

1 compuesto que contenga urea sin mezclar.

7^a.- Un procedimiento para reducir la pérdida de amoniaco en un lugar donde se haya aplicado la urea, que se caracteriza porque la urea se aplique, de preferencia, como un recubrimiento superior que contenga del 32 al 42% de N y en una proporción de 20 a 350kg/hectárea, en asociación con una sal, óxido y/o hidróxido de un metal que tenga un índice de oxidación de 2 por lo menos, proporcionando la sal, el óxido y/o el hidróxido por lo menos una proporción molar del metal por 40 partes molares de urea, caracterizándose además el metal utilizado por ser capaz de formar partículas coloidales de una sal hidrolizada o parcialmente hidrolizada o de un óxido o un óxido hidratado al elevar el pH de una solución acuosa de 0,2M de una sal o compuesto del metal a un valor que varíe entre 2 y 5; seleccionándose el metal de preferencia entre hierro y aluminio y se utilice en forma de una sal de los mismos, teniendo una solubilidad de por lo menos 1g/100 ml de agua, por ejemplo, un sulfato, nitrato o haluro de Re^{+++} o Al^{+++} .

8^a.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 7^a, que se caracteriza por la aplicación del compuesto a la tierra en forma de una mezcla física de urea y la sal metálica, el óxido y/o el hidróxido y la reacción se produce in situ sobre el suelo.

1 9ª.- Un procedimiento como el reivindicado en cual
 quiera de las reivindicaciones 7ª u 8ª, que se caracteriza
 porque el compuesto contiene urea y sal metálica, óxido y/o
 hidróxido en proporciones molares de 5 a 20 partes de urea
5 por cada porción molar de metal.

 10ª.- Un procedimiento como el reivindicado en
 cualquiera de las reivindicaciones 7ª ó 9ª, que se caracte-
 riza porque el compuesto contiene un complejo o sal suplemen-
 taria de urea con una sal metálica, óxido y/o hidróxido, a
10 opción en una mezcla con urea sin mezclar.

 11ª.- "UN METODO DE PREPARAR UN COMPUESTO DE UREA".

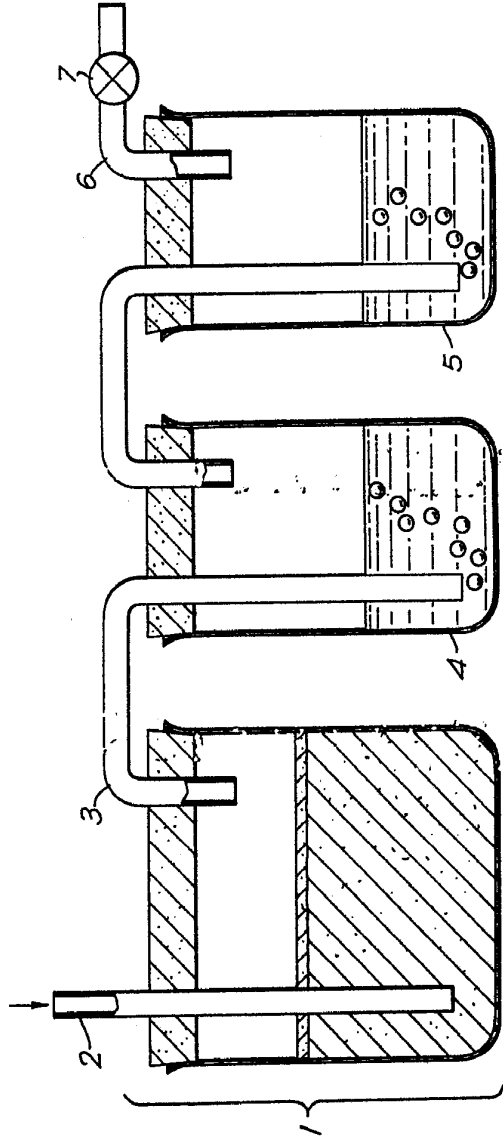
 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-
 de, representado en los dibujos que se acompañan y para los
 fines que se han especificado.

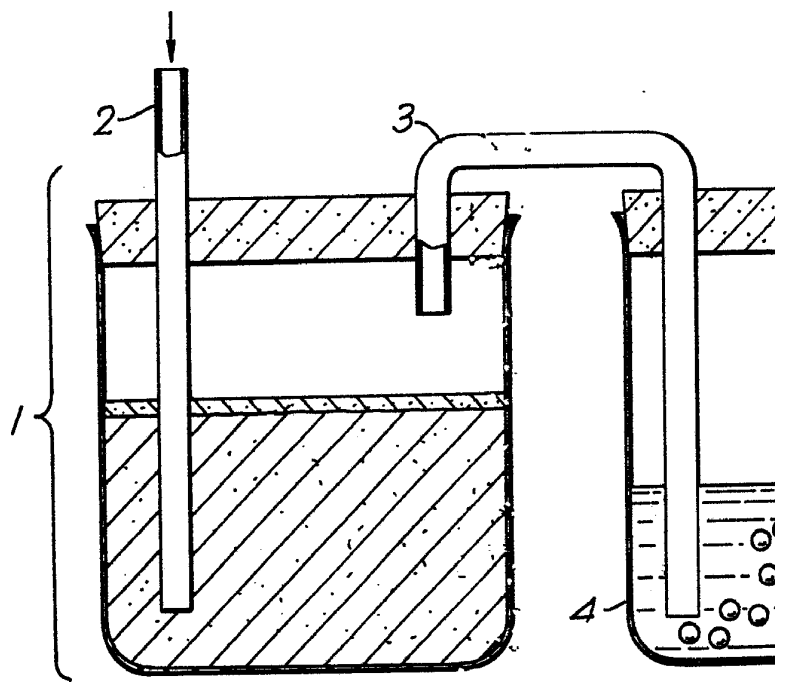
15 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas
 a máquina por una sola cara.

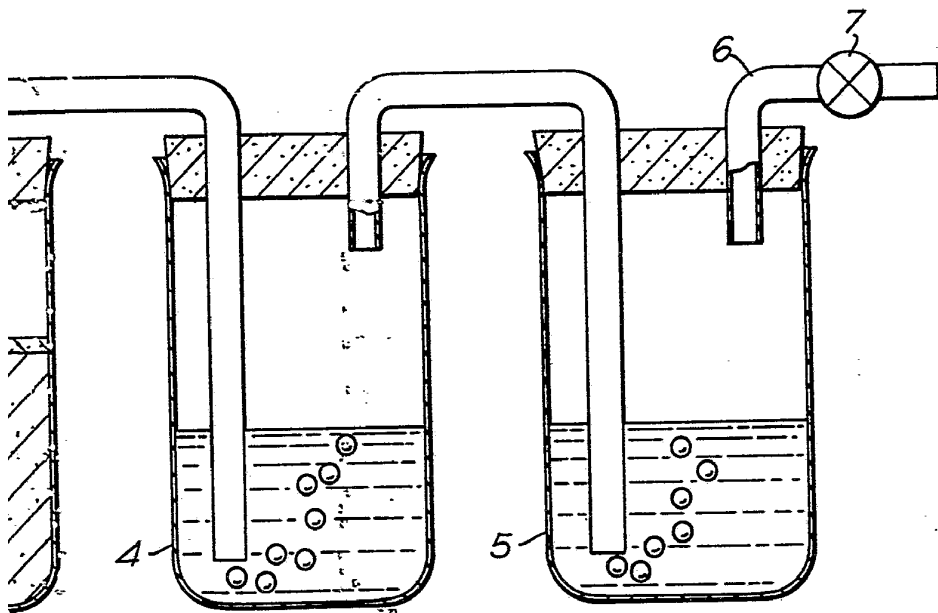
MADRID, 21.DIC.1978

P.A.


Alberto de Elzaburu
Por Poderes







Alberto de Azaburu
Por Feder.