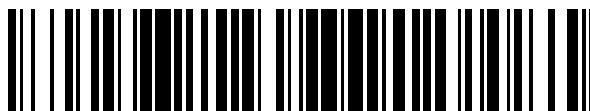


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 991**

51 Int. Cl.:

C07F 9/22 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

C07C 43/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07721836 .0**

96 Fecha de presentación: **07.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2032589**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **SISTEMA DE DISOLVENTES PARA LA PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES DE TRIAMIDA N-ALQUIL-TIOFOSFÓRICA, COMPOSICIÓN QUE CONTIENE TRIAMIDA N-ALQUIL-TIOFOSFÓRICA Y USO DE LA MISMA.**

30 Prioridad:
28.06.2006 CZ 20060422

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
**AGRA GROUP, A.S.
TOVARNI 9
387 15 STRELSKE HOSTICE, CZ**

72 Inventor/es:
CIGLER, Petr

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 373 991 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

Sistema de disolventes para la preparación de disoluciones de triamida N-alquil-tiofosfórica, composición que contiene triamida N-alquil-tiofosfórica y uso de la misma

Campo técnico

La invención se refiere a las composiciones que contienen triamida N-alquil-tiofosfórica y al uso de estas composiciones.

Antecedentes de la técnica

La urea constituye el 46% del consumo mundial de nitrógeno en agricultura y es el fertilizante nitrogenado más ampliamente usado. Sin embargo, tras su aplicación al suelo, se produce su hidrólisis parcial para producir amoníaco y dióxido de carbono. Este proceso está catalizado por la enzima ureasa, que se produce por algunas bacterias y hongos. El producto gaseoso formado mediante la reacción de hidrólisis (amoníaco y dióxido de carbono) se volatiliza a la atmósfera y, por tanto, se producen pérdidas sustanciales de la cantidad total del nitrógeno aplicado al campo.

El proceso de hidrólisis puede desacelerarse considerablemente mediante inhibidores de ureasa que se aplican junto con la urea. Entre los inhibidores de ureasa más eficaces están los compuestos de triamida tiofosfórica dados a conocer en la patente estadounidense n.º 4.530.714, sobre todo triamida N-(n-butyl)-tiofosfórica (NBPT). El uso de la NBPT se verificó experimentalmente y este compuesto está disponible ahora a nivel industrial para el uso en agricultura (Watson, C.J. (2005) Proc. Internat. Fertiliser Soc. 454, 1-38).

La triamida N-(n-butyl)-tiofosfórica (NBPT) de calidad industrial es un compuesto ceroso, sólido que se descompone por la acción de la humedad y la temperatura elevada. Con respecto a su consistencia, su aplicación directa sobre partículas de urea es muy difícil. Es más ventajoso desde el punto de vista tecnológico el uso de disoluciones de NBPT en un disolvente adecuado, que deben cumplir con algunos requisitos básicos: alta solubilidad y estabilidad de la NBPT en el disolvente, resistencia de las disoluciones de NBPT frente a la cristalización a baja temperatura, baja viscosidad de las disoluciones concentradas de NBPT, baja toxicidad, volatilidad e inflamabilidad, mínimo contenido en agua en la forma disponible comercialmente del disolvente, bajo coste.

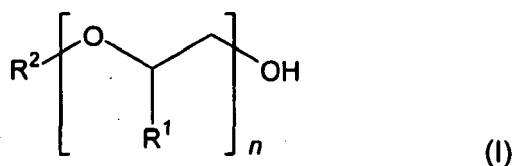
En la patente estadounidense n.º 5.698.003, se describen mezclas de triamida N-(n-butyl)-tiofosfórica (NBPT) y trioles y dioles alifáticos o sus ésteres, que contienen hasta el 50% en peso de NBPT, preferiblemente el 20 - 30% en peso de NBPT. Estas mezclas son adecuadas para la impregnación de urea granular, pero son líquidas sólo a las temperaturas inferiores a 15°C. Por encima de esta temperatura, solidifican o cristalizan. Esta propiedad no deseada hace que la manipulación con las disoluciones y su aplicación a la urea granular en el transcurso de su producción, particularmente durante los periodos fríos del año, cuando la temperatura puede caer muy por debajo de los 0°C. El documento US 5.698.003 enseña que la adición de las denominadas "amidas líquidas" (por ejemplo el 10% en peso de N-metilpirrolidona) a este disolvente pueda desplazar la temperatura de solidificación hasta 0°C. Las amidas líquidas, sin embargo, son perjudiciales para la salud (la N-metilpirrolidona se clasifica a menudo entre los compuestos teratogénicos y carcinogénicos) y la temperatura de solidificación alcanzada todavía no es suficiente para la manipulación a bajas temperaturas o en congelación.

Otro problema es la calidad técnica y la higroscopicidad de los dioles y trioles disponibles comercialmente. A menudo contienen algunas décimas de porcentaje de agua y esta cantidad puede aumentar además durante el almacenamiento debido a la higroscopicidad de los disolventes. Durante un periodo de almacenamiento más largo, la presencia de agua provoca la descomposición de la triamida N-(n-butyl)-tiofosfórica (NBPT) para dar sustancias no eficaces y es la causa principal de la degradación de la NBPT durante un almacenamiento a largo plazo. Se conoce bien la inestabilidad de la NBPT frente a la hidrólisis, por ejemplo debido a esto, la NBPT es escasamente utilizable en suelos húmedos.

Las desventajas mencionadas anteriormente pueden solucionarse mediante los sistemas de disolventes según la presente invención.

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es una composición que contiene triamida N-alquil-tiofosfórica, que contiene al menos una triamida N-alquil-tiofosfórica y un sistema de disolventes que contiene uno o más éteres de glicol de fórmula general I



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, isoalquilo C₃-C₆, alquilo terciario C₄-C₆, n = 2-4.

La composición puede contener además sustancias auxiliares que mejoran las propiedades de estabilidad y aplicabilidad de las disoluciones.

El grupo alquilo de las triamidas N-alquil-tiofosfóricas se selecciona del grupo que comprende cadenas de alquilo lineales o ramificadas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y cadenas de cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono.

Del grupo de los éteres de glicol de fórmula general I, pueden usarse preferiblemente monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, monometil éter de trietilenglicol y monobutil éter de dietilenglicol. El disolvente más preferido es el monometil éter de dietilenglicol.

Las sustancias auxiliares que mejoran las propiedades de estabilidad y aplicabilidad de las disoluciones pueden ser inhibidores de la cristalización, agentes tensioactivos o agentes colorantes.

En una realización preferida, puede usarse polivinilpirrolidona o N-metilpirrolidona como inhibidores de la cristalización.

Preferiblemente, se usa la polivinilpirrolidona en el intervalo de concentración de desde el 0,01 hasta el 5% en peso como inhibidor de la cristalización. Este compuesto es no tóxico y se usa en concentraciones similares, por ejemplo, en medicina como aditivo para colirios.

Para la indicación de homogeneidad del recubrimiento de un fertilizante que contiene urea sólida (por ejemplo, urea granular) mediante la disolución de triamida N-alquil-tiofosfórica, pueden añadirse agentes colorantes alimentarios o agrícolas comunes en el sistema de disolventes.

Para lograr un recubrimiento suficiente de la superficie de un fertilizante que contiene urea sólida (por ejemplo, urea granular) mediante la disolución de triamida N-alquil-tiofosfórica, pueden añadirse agentes tensioactivos usados comúnmente en agricultura en el sistema de disolventes.

En una realización preferida, la triamida N-alquil-tiofosfórica es triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.

Preferiblemente, la composición de la presente invención contiene del 1 al 50% en peso de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.

Más preferiblemente, la composición de la presente invención contiene del 10 al 40% en peso de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.

Lo más preferiblemente, la composición de la presente invención contiene del 20 al 30% en peso de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de la composición que contiene triamida N-alquil-tiofosfórica como inhibidor de ureasa en fertilizantes que contienen urea. Los fertilizantes que contienen urea pueden ser sólidos, entonces la composición de la presente invención puede añadirse en la mezcla para la fabricación de estos fertilizantes, o las partículas fertilizantes, por ejemplo gránulos, pueden impregnarse por la composición de la invención. En otra realización de la invención, el fertilizante que contiene urea puede ser líquido, entonces la composición de la presente invención puede mezclarse con el fertilizante líquido.

Los sistemas de disolventes de la presente invención muestran propiedades, que son ventajosas para la aplicación en agricultura: puede lograrse una alta concentración de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) en la disolución en estos sistemas de disolventes, y se estabiliza la NBPT en estas disoluciones mediante los sistemas de disolventes de la invención.

Los sistemas de disolventes de la presente invención muestran una alta resistencia frente a la solidificación y cristalización en comparación con los sistemas de disolventes conocidos en la técnica, incluso a muy bajas temperaturas (-20°C). Son miscibles con agua, no tóxicos, muestran una volatilidad e inflamabilidad muy bajas. Gracias a sus propiedades químicas y como disolvente, los sistemas de disolventes de la invención son adecuados para la impregnación de urea granular. Una ventaja adicional es que los componentes de calidad técnica disponibles comercialmente de los sistemas de disolventes de la invención contienen una mínima cantidad de agua, del orden de centésimas de porcentaje, y están disponibles a bajo coste.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como limitativos adicionalmente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las disoluciones de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) en los sistemas de disolventes de la presente invención tienen, a diferencia de los sistemas de disolventes conocidos en la técnica, la capacidad de permanecer como líquidos a muy bajas temperaturas. Esta capacidad se debe a la naturaleza química de los disolventes y puede mejorarse adicionalmente mediante la presencia de la polivinilpirrolidona en la disolución como inhibidor de la cristalización. En este ejemplo, se muestra la mejora de la fluidez de las disoluciones concentradas de la NBPT y la disminución el punto de cristalización de NBPT con el uso del sistema de disolventes de la presente invención en comparación con los sistemas conocidos en la técnica.

La concentración de NBPT de calidad técnica en las disoluciones era del 25% en peso. Para las pruebas, se seleccionó la temperatura de -20°C, lo que permitió la evaluación directa del comportamiento de las disoluciones en las condiciones de almacenamiento correspondientes al régimen de temperaturas de los meses fríos del año. Se examinaron las disoluciones tras cuatro meses de almacenamiento. Se resumen los resultados en la tabla 1. Se evaluó visualmente la fluidez según los siguientes grados: excelente, bueno, malo. Además, se examinó la presencia de cristales de NBPT en la disolución (sí-no). En el caso de presencia de cristales en la disolución, no se evaluó la fluidez.

Se seleccionaron los siguientes éteres de glicol para las pruebas:

monometil éter de dipropilenglicol (MDPG)

monometil éter de dietilenglicol (MDGE)

monometil éter de trietilenglicol (MTGE)

monobutil éter de dietilenglicol (BDGE)

Se usaron polivinilpirrolidona (PVP) y N-metilpirrolidona (NMP) como inhibidores de la cristalización. Para la comparación con el estado de la técnica, se usó la mezcla que contenía propilenglicol (PG) como disolvente y el 10% en peso de N-metilpirrolidona (NMP) descrita en la patente estadounidense n.º 5.698.003.

Los resultados muestran que el MDGE es el disolvente óptimo para la NBPT con respecto a la estabilidad de la disolución a bajas temperaturas. La cristalización de NBPT desde la disolución no se produce a -20°C. La presencia del inhibidor de la cristalización no es necesaria para mantener la NBPT en esta disolución, no obstante, su uso no afecta de manera adversa a la fluidez de la disolución.

Los resultados para el MDPG muestran el efecto positivo de la polivinilpirrolidona, que a la concentración del 1% en peso inhibe completamente la cristalización.

Un disolvente adecuado es también el MTGE, en el que la NBPT no cristaliza a -20°C siendo la concentración de polivinilpirrolidona el 0,1% en peso, necesaria para mantener la NBPT en esta disolución, no obstante, su uso no afecta de manera adversa a la fluidez de la disolución.

Los resultados para el MDPG muestran el efecto positivo de la polivinilpirrolidona, que a la concentración del 1% en peso inhibe completamente la cristalización.

Un disolvente adecuado es también el MTGE, en el que la NBPT no cristaliza a -20°C siendo la concentración de polivinilpirrolidona el 0,1% en peso.

Tabla 1: Efecto de la composición de los sistemas de disolventes sobre la fluidez y sobre la cristalización de NBPT desde sus disoluciones a la temperatura de -20°C.

Inhibidor de la cristalización	Concentración del inhibidor de la cristalización [% en peso]	MDPG		MDGE		MTGE		BDGE		PG	
		fluidez	cristalización	fluidez	cristalización	fluidez	cristalización	fluidez	cristalización	fluidez	cristalización
-	-	-	sí	excelente	no	-	sí	-	sí	-	sí
PVP	0,1	-	sí	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	0,25	-	sí	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	0,5	-	sí	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	0,75	-	sí	excelente	no	malo	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	1	bueno	no	excelente	no	malo	no	N/D	N/D	N/D	N/D
NMP	10	excelente	no	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	-	sí

N/D - no determinado

5 Ejemplo 2

En este ejemplo, se describe la mejora de la fluidez de las disoluciones concentradas de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) y la disminución del punto de cristalización de NBPT con el uso del sistema de disolventes de la presente invención a -5°C.

10 La concentración de NBPT de calidad técnica en las disoluciones era del 25% en peso. Se examinaron las disoluciones tras cuatro meses de almacenamiento. Se resumen los resultados en la tabla 2. Se evaluó visualmente la fluidez según los siguientes grados: excelente, bueno, malo. Además, se examinó la presencia de cristales de NBPT en la disolución (sí-no). En el caso de presencia de los cristales en la disolución, no se evaluó la fluidez.

15 Se seleccionaron los siguientes éteres de glicol para las pruebas:

monometil éter de dipropilenglicol (MDPG)

20 monometil éter de dietilenglicol (MDGE)

monometil éter de trietilenglicol (MTGE)

25 monobutil éter de dietilenglicol (BDGE)

Se usaron polivinilpirrolidona (PVP) y N-metilpirrolidona (NMP) como inhibidores de la cristalización. Para la comparación con el estado de la técnica, se usó la mezcla que contenía propilenglicol (PG) como disolvente y el 10% en peso de N-metilpirrolidona (NMP) descrita en la patente estadounidense n.º 5.698.003.

30 Los resultados son casi idénticos a los resultados obtenidos para la temperatura de -20°C (ejemplo 1), sólo en el caso del MDPG, la polivinilpirrolidona inhibe la cristalización ya a la concentración del 0,75% en peso, y en el caso del BDGE, la cristalización no se produce a la temperatura de -5°C, mientras que la fluidez de la disolución es excelente.

35 Tabla 2: Efecto de la composición de los sistemas de disolventes sobre la fluidez y sobre la cristalización de NBPT desde sus disoluciones a la temperatura de -5°C.

Inhibidor de la cristalización	Concentración del inhibidor de la cristalización [% en peso]	MDPG		MDGE		MTGE		BDGE		PG	
		fluidez	cristalización	fluidez	cristalización	fluidez	cristalización	fluidez	cristalización	fluidez	cristalización
-	-	-	sí	excelente	no	-	sí	excelente	no	-	sí
PVP	0,1	-	sí	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	0,25	-	sí	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	0,5	-	sí	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	0,75	bueno	no	excelente	no	malo	no	N/D	N/D	N/D	N/D
PVP	1	bueno	no	excelente	no	malo	no	N/D	N/D	N/D	N/D
NMP	10	excelente	no	excelente	no	bueno	no	N/D	N/D	-	sí

N/D - no determinado

Ejemplo 3

Estabilidad de las disoluciones en el tiempo

5 Una alta estabilidad de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) en el sistema de disolventes es el tema clave para el almacenamiento a largo plazo de sus disoluciones. Durante un periodo de almacenamiento más largo, la presencia de agua provoca la descomposición de la triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) para dar sustancias no eficaces y es la causa principal de la degradación de la NBPT durante el almacenamiento a largo plazo.

10 Los sistemas de disolventes de la presente invención muestran un efecto estabilizante frente a la NBPT. Todos los éteres de glicol usados en este ejemplo están disponibles comercialmente con muy buena calidad (el contenido de agua no supera la concentración del 0,05% en peso). No obstante, para confirmar el efecto de estabilización de los disolventes, se aumentó artificialmente el contenido de agua hasta el 1% en peso. Los sistemas de disolventes así ajustados simulan el efecto de la humedad sobre la NBPT (no son comunes mayores contenidos de humedad que el
15 1% en peso).

Para la verificación de la estabilidad a largo plazo de las disoluciones de NBPT en éteres de glicol que contienen el 1% en peso de agua, se seleccionaron los siguientes éteres de glicol:

20 monometil éter de dipropilenglicol (MDPG)

monometil éter de dietilenglicol (MDGE)

25 monometil éter de trietilenglicol (MTGE)

Se almacenaron las disoluciones de NBPT en estos disolventes que tenían la concentración de aproximadamente el 20% en peso (porción pesada) a temperatura ambiente a la luz del día en viales de vidrio bien sellados.

30 Se llevó a cabo la determinación del contenido de NBPT en términos individuales mediante HPLC de fase inversa con detección UV en la fase móvil que contenía el 25 % en volumen de acetonitrilo y el 75 % en volumen de acetato de amonio 0,005M. Se evaluó el cromatograma a la longitud de onda de 193 nm. El flujo de fase móvil era de 1 ml/min, la temperatura de la columna era de 40°C. El volumen inyectado era de 5 µl. Se llevó a cabo la evaluación mediante el método de patrón externo con calibración usando una recta de calibración. Los resultados se resumen en la tabla 3.

35 Tabla 3: Sumario de los resultados (en % en peso) de la determinación del contenido de NBPT en el tiempo $t = 0$ (inmediatamente tras la preparación de la disolución), en el tiempo $t_1 = 1$ semana y en el tiempo $t_2 = 12$ semanas tras la disolución. Entre paréntesis, se proporciona el intervalo que muestra el intervalo de confianza del análisis.

Disolvente	Contenido de NBPT [% en peso]		
	0 semanas	1 semana	12 semanas
MDPG	20,63 (20,34-20,92)	19,91 (19,75-20,07)	20,4 (20,02-20,75)
MDGE	21,03 (21,00 - 21,06)	19,97 (19,68 - 20,26)	20,6 (20,50-20,66)
MTGE	21,72 (21,62 - 21,82)	20,57 (20,27 - 20,87)	21,1 (20,82-21,36)

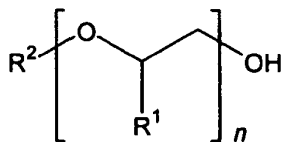
40 Los resultados muestran que los sistemas de disolventes de la presente invención tienen un efecto estabilizante frente a la NBPT, incluso al contenido de agua del 1% en peso. Tras doce semanas de almacenamiento, no se produjo una disminución evidente del contenido del componente activo NBPT en ninguna muestra (el método usado puede determinar el cambio en al menos el 1% en peso).

45 **Aplicabilidad industrial**

Las disoluciones de triamidas de ácidos N-alkil-tiofosfóricos en los sistemas de disolventes de la presente invención pueden almacenarse a largo plazo, pueden usarse para la impregnación de los fertilizantes que contienen urea sólidos, tales como por ejemplo urea granular, pueden añadirse en la mezcla para la fabricación de fertilizantes que contienen urea sólidos o pueden añadirse en fertilizantes que contienen urea líquidos.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene triamida N-alkil-tiofosfórica, caracterizada porque contiene al menos una triamida N-alkil-tiofosfórica y un sistema de disolventes que contiene uno o más éteres de glicol de fórmula general I



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, isoalquilo C₃-C₆, alquilo terciario C₄-C₆, n = 2-4.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque los éteres de glicol se seleccionan del grupo que comprende monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, monometil éter de trietilenglicol y monobutil éter de dietilenglicol.
3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque el éter de glicol es monometil éter de dietilenglicol.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene además sustancias auxiliares que mejoran las propiedades de estabilidad y aplicabilidad de las disoluciones.
5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque contiene inhibidores de la cristalización, agentes tensioactivos o agentes colorantes como sustancias auxiliares.
6. Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque contiene polivinilpirrolidona o N-metilpirrolidona como inhibidores de la cristalización.
7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada porque contiene polivinilpirrolidona en el intervalo de concentración de desde el 0,01 hasta el 5% en peso como inhibidor de la cristalización.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la triamida N-alkil-tiofosfórica es triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.
9. Composición según la reivindicación 8, caracterizada porque contiene del 1 al 50% en peso de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.
10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque contiene del 10 al 40% en peso de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.
11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada porque contiene del 20 al 30% en peso de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica.
12. Uso de la composición que contiene triamida N-alkil-tiofosfórica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, como inhibidor de ureasa en fertilizantes que contienen urea.
13. Uso según la reivindicación 12, en el que el fertilizante que contiene urea es sólido.
14. Uso según la reivindicación 13, en el que el fertilizante que contiene urea sólido es granular.
15. Uso según la reivindicación 12, en el que el fertilizante que contiene urea es líquido.

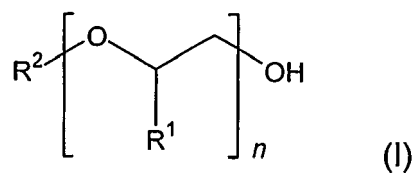


Fig. 1