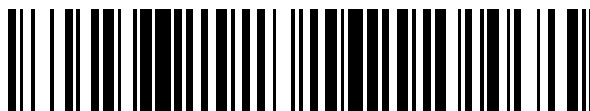


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 146**

51 Int. Cl.:

C07F 9/22 (2006.01)

C05G 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2009 E 09815452 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2376506**

54 Título: **Composición líquida que contiene derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica y uso de la misma**

30 Prioridad:

23.12.2008 CZ 20080842

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

16.05.2014

73 Titular/es:

AGRA GROUP, A.S. (100.0%)

Tovarni 9

387 15 Strelske Hostice, CZ

72 Inventor/es:

CIGLER, PETR

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 461 146 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 líquida que contiene derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica y uso de la misma.

5 **Campo de la técnica**

La invención se refiere a una composición líquida que contiene inhibidores de ureasa basados en derivados de triamida fosfórica o tiofosfórica, que contiene disolventes novedosos.

10 **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 se cataliza por la enzima ureasa, que se produce por algunas bacterias y hongos. Los productos gaseosos formados mediante la reacción de hidrólisis (amoníaco y dióxido de carbono) se volatilizan 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-butil)-tiofosfórica (NBPT). El uso de NBPT se verificó experimentalmente y este compuesto está ahora disponible a nivel industrial para el uso en agricultura (Watson, C.J. (2005) Proc. Internat. Fertiliser Soc. 454, 1-38).

Las triamidas tiofosfóricas también se usan para la prevención de pérdida de nitrógeno de residuos de animales (excrementos, estiércol), que se provoca por la escisión enzimática de urea presente en los residuos para dar amoníaco. Según el documento WO 98/27261, también pueden añadirse inhibidores de ureasa a residuos de animales para el fin de disminuir la formación de olor. De manera similar, los inhibidores de ureasa pueden utilizarse en pulverizaciones que enmascaran el olor de orina de animales, que se usan para disuadir los animales del comportamiento territorial no deseado incluyendo marcación del territorio por la orina. El documento US 2007/077428 da a conocer una composición que comprende NBPT y carbonato de propileno para enmascarar el olor.

La triamida N-(n-butil)-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 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-butil)-tiofosfórica (NBPT) y dioles y trioles 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 sólo son líquidas a temperaturas superiores a 15°C. Por debajo 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 períodos fríos del año, cuando la temperatura puede disminuir muy por debajo de 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 estos disolventes puede desplazar la temperatura de solidificación hasta 0°C. Sin embargo, las amidas líquidas son perjudiciales para la salud (N-metilpirrolidona se clasifica a menudo entre los compuestos teratogénicos y carcinogénicos) y la temperatura de solidificación lograda 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 pocas décimas de porcentaje de agua y esta cantidad puede aumentar adicionalmente 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 triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) para dar sustancias no eficaces y es la causa principal de la degradación de NBPT durante un almacenamiento a largo plazo. Se conoce bien la inestabilidad de NBPT frente a la hidrólisis, por ejemplo debido a esto, NBPT es poco utilizable en suelos húmedos.

La solicitud de patente checa PV 2006-422 enseña un sistema de disolventes para la preparación de disoluciones de triamida N-alquil-tiofosfórica que contiene éteres de glicol, y opcionalmente sustancias auxiliares adicionales, tales como N-metilpirrolidona o polivinilpirrolidona. Los éteres de glicol muestran excelentes propiedades de disolvente, pero pertenecen a los disolventes sintéticos. Tanto por motivos ecológicos como legislativos, en la actualidad es más ventajoso usar los denominados disolventes "verdes", que descomponen para dar sustancias naturales en el

ecosistema.

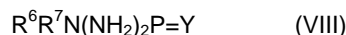
Las desventajas mencionadas anteriormente pueden solucionarse mediante las composiciones líquidas de triamidas N-alquil-fosfóricas o tiofosfóricas con un nuevo grupo de disolventes según la presente invención.

5

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es una composición líquida que contiene

10 - al menos un derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general (VIII),

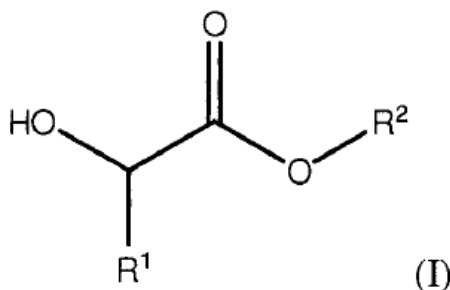


15 en la que Y es un átomo de azufre u oxígeno y R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} y di(hidrocarbilo)aminocarbonilo, en el que los hidrocarbilos pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , o R^6 y R^7 junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, pueden formar un anillo heterocíclico que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y opcionalmente además uno o dos heteroátomos seleccionados del grupo que comprende nitrógeno, azufre y oxígeno, mientras que los restos alquilo, cicloalquilo, arilo y heterocíclico pueden estar opcionalmente sustituidos con de uno a cinco grupos seleccionados del grupo que comprende sustituyentes halógeno, amino, hidroxilo, metoxilo y etoxilo. Los grupos alquilo pueden incluir, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo. Los grupos cicloalquilo pueden incluir, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclooctilo. Los grupos arilo pueden incluir, por ejemplo, fenilo o naftilo. Los anillos heterocíclicos R^6R^7N pueden ser, por ejemplo, piperazinilo, morfolinilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, oxazolilo, tiazolilo o imidazolilo,

20

- y uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende

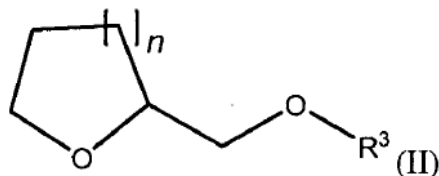
30 a) ésteres de hidroxiácidos de fórmula general I,



35

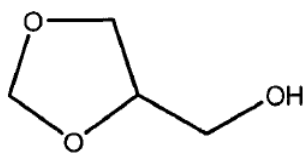
en la que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 es alquilo primario C_1 a C_6 , alquilo secundario C_3 a C_6 o alquilo terciario C_4 a C_6 ;

b) alcoholes heterocíclicos y derivados de los mismos de fórmula general II,

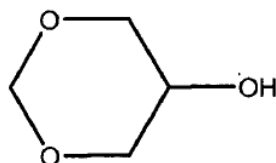


40

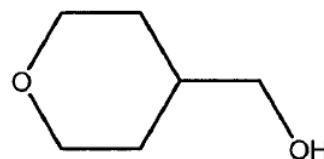
en la que $n = 1$ ó 2 , R^3 es hidrógeno, alquilo primario C_1 a C_4 , alquilo secundario C_3 a C_4 o acilo C_1 a C_4 y alcoholes heterocíclicos de fórmulas III, IV y V;



(III)



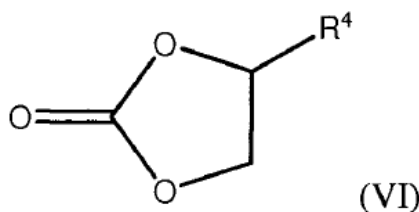
(IV)



(V)

- y opcionalmente además uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende:

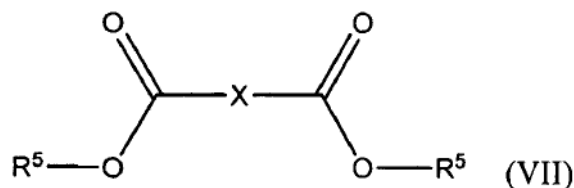
- 5 c) ésteres cíclicos de ácido carbónico de fórmula general VI,



(VI)

10 en la que R⁴ es hidrógeno, alquilo C₁ a C₄ o hidroxialquilo C₁ a C₂; y

- d) ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII



(VII)

- 15 en la que X es alquileno C₁ a C₆ o alquenileno C₂ a C₆ y R⁵ es alquilo primario C₁ a C₆, alquilo secundario C₃ a C₆ o alquilo terciario C₄ a C₆,

20 mientras que la composición puede contener opcionalmente sustancias auxiliares adicionales que mejoran las propiedades de estabilidad y aplicación de las disoluciones.

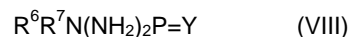
25 En el presente documento, los nombres de sustituyentes tienen los siguientes significados: arilo es un grupo que contiene al menos un ciclo aromático, halógeno se selecciona del grupo que comprende flúor, cloro, bromo, yodo, nitro indica el grupo -NO₂, amino indica el grupo -NH₂, hidroxilo indica el grupo -OH, metoxilo indica el grupo -OCH₃ y etoxilo indica el grupo -OCH₂CH₃.

30 Los ésteres de hidroxiácidos de fórmula general I pueden estar en forma de isómeros ópticamente activos, cuando R¹ es metilo. En una realización preferida, se usan isómeros S de ésteres de hidroxiácidos. Los compuestos preferidos de fórmula general I son lactato de metilo, lactato de etilo, glicolato de metilo y glicolato de etilo. Los compuestos de fórmulas II, III y VI pueden usarse en forma de cualquier isómero ópticamente activo o mezcla de isómeros.

35 Los ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados de fórmula VII pueden formar isómeros E y Z. En una realización preferida, se usan isómeros Z de los ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados. Los compuestos preferidos de fórmula general VII son malonato de metilo, malonato de etilo, maleato de metilo y maleato de etilo.

En una realización preferida, la composición líquida comprende:

- al menos un derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general (VIII),



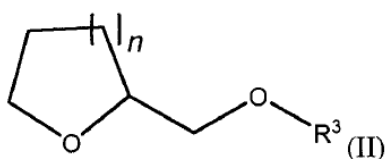
40 en la que Y es un átomo de azufre u oxígeno, y R⁶ y R⁷ se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ y di(hidrocarbilo)aminocarbonilo, en el que los

5 hidrocarbilos pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, o R⁶ y R⁷ junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, pueden formar un anillo heterocíclico que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y opcionalmente además uno o dos heteroátomos seleccionados del grupo que comprende nitrógeno, azufre y oxígeno, mientras que los sustituyentes alquilo, cicloalquilo y arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con de uno a cinco grupos seleccionados del grupo que comprende sustituyentes halógeno, amino, hidroxilo, metoxilo y etoxilo;

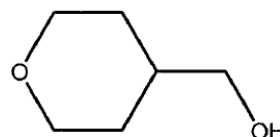
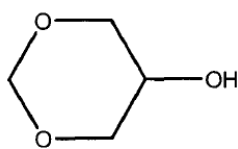
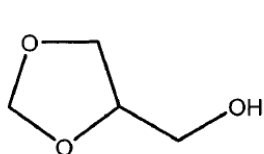
10 - al menos un compuesto de fórmula general I seleccionado del grupo que comprende lactato de metilo, lactato de etilo, glicolato de metilo, glicolato de etilo, preferiblemente, el compuesto de fórmula general I es lactato de etilo,

- y opcionalmente uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende

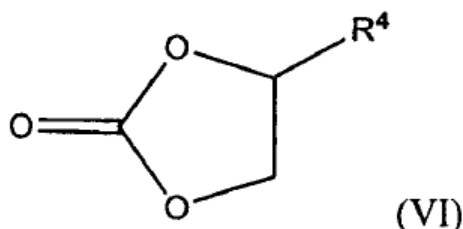
b) alcoholes heterocíclicos y derivados de los mismos de fórmula general II,



en la que n = 1 ó 2, R³ es hidrógeno, alquilo primario C₁ a C₄, alquilo secundario C₃ a C₄ o acilo C₁ a C₄, y alcoholes heterocíclicos de fórmulas III, IV y V,

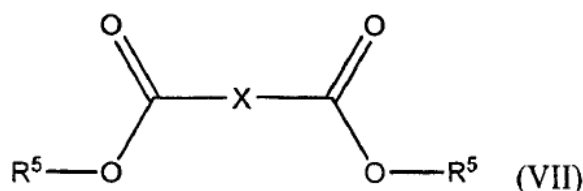


c) ésteres cíclicos de ácido carbónico de fórmula general VI,



en la que R⁴ es hidrógeno, alquilo C₁ a C₄ o hidroxialquilo C₁ a C₂ y

d) ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII



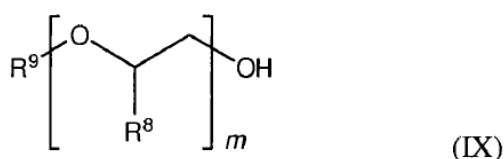
en la que X es alquilenos C₁ a C₆ o alquilenos C₂ a C₆ y R⁵ es alquilo primario C₁ a C₆, alquilo secundario C₃ a C₆ o alquilo terciario C₄ a C₆;

35 mientras que la composición puede contener opcionalmente sustancias auxiliares adicionales que potencian las propiedades de estabilidad y aplicación de las disoluciones.

Las sustancias auxiliares que potencian las propiedades de estabilidad y aplicación de disoluciones pueden ser, por ejemplo, inhibidores de la cristalización, agentes tensioactivos o colorantes. En una realización preferida, los

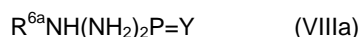
inhibidores de la cristalización pueden ser polivinilpirrolidona o N-metilpirrolidona. Preferiblemente, el inhibidor de la cristalización usado es polivinilpirrolidona en el intervalo de concentración de desde el 0,01 hasta el 5% p/p. Esta sustancia es no tóxica y se usa en concentraciones similares, por ejemplo, en medicina como aditivo para colirios. Para la indicación de homogeneidad del recubrimiento de una superficie de fertilizante que contiene urea sólida (por ejemplo, urea granulada) por la disolución del derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica, pueden añadirse colorantes comúnmente usados en la agricultura o industria alimenticia a la disolución. Con el fin de lograr un recubrimiento suficiente de una superficie de fertilizante que contiene urea sólida (por ejemplo, urea granulada) por la disolución del derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica, pueden añadirse a la disolución agentes tensioactivos tales como los usados comúnmente en la agricultura para este fin.

La composición líquida según la presente invención puede contener además al menos un éter de glicol de fórmula general (IX)



en la que R^8 es hidrógeno o metilo, R^9 es un sustituyente seleccionado del grupo que comprende alquilo primario $\text{C}_1\text{-C}_6$, isoalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, alquilo terciario $\text{C}_4\text{-C}_6$, $m = 2\text{-}4$.

En una realización preferida, la composición contiene al menos un derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general (VIIIa),



en la que Y es un átomo de azufre u oxígeno y R^{6a} se selecciona del grupo que comprende cadenas de alquilo lineales o ramificadas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, cadenas de cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y grupos arilo que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, mientras que estos sustituyentes alquilo, cicloalquilo y arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con de uno a cinco grupos seleccionados del grupo que comprende sustituyentes halógeno, amino, hidroxilo, metoxilo y etoxilo. Preferiblemente, el derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general VIIIa se selecciona del grupo que comprende triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico, y triamida del ácido N-ciclohexil-tiofosfórico.

Preferiblemente, la composición de la presente invención contiene del 5 al 50% p/p del derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general VIII, preferiblemente de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica, triamida N-ciclohexil-tiofosfórica o triamida N-(2-nitrofenil)fosfórica.

Más preferiblemente, la composición de la presente invención contiene del 10 al 40% p/p del derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general VIII, preferiblemente de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica, triamida N-ciclohexil-tiofosfórica o triamida N-(2-nitrofenil)fosfórica.

Lo más preferiblemente, la composición de la presente invención contiene del 20 al 30% p/p del derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general VIII, preferiblemente de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica, triamida N-ciclohexil-tiofosfórica o triamida N-(2-nitrofenil)fosfórica.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición que contiene el derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica como inhibidor de ureasa en fertilizantes que contienen urea. Los fertilizantes que contienen urea pueden ser sólidos, entonces puede añadirse la composición según la presente invención a la mezcla durante la fabricación de estos fertilizantes, o pueden impregnarse las partículas del fertilizante, por ejemplo, gránulos, por la composición de la presente invención. En otra realización de la presente invención, los fertilizantes que contienen urea pueden ser líquidos, y entonces puede mezclarse la composición de la presente invención con el fertilizante líquido. La composición también puede añadirse a fertilizantes y residuos de origen animal (excrementos, estiércol) con el fin de disminuir la pérdida de nitrógeno y la formación de olor. También puede añadirse la composición en pulverizaciones que enmascaran los olores de orina de animales.

Los disolventes según la presente invención tienen propiedades que son ventajosas para su uso en la agricultura: puede lograrse una alta concentración de derivados de triamida fosfórica o tiofosfórica, tales como triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico (NBPT), en la disolución y los derivados (tales como NBPT) se estabilizan en estas disoluciones.

Los disolventes de la presente invención son degradables para dar sustancias que se producen de manera natural (por ejemplo, ácido láctico y etanol para lactato de etilo, dióxido de carbono y dioles para ésteres cíclicos de ácido

carbónico) y por tanto pertenecen a los disolventes “verdes”. La importancia de estos disolventes está creciendo gradualmente, debido a que su uso no añade residuos tóxicos en el entorno. Los disolventes de la invención muestran además una alta resistencia frente a solidificación y cristalización a bajas temperaturas, son miscibles en agua, no son tóxicos y tienen una baja volatilidad e inflamabilidad. Debido a sus propiedades de disolvente y químicas, los sistemas de disolventes de la invención son adecuados para la impregnación de urea granular y para la adición en fertilizantes líquidos que contienen agua como disolvente. Otra ventaja es su bajo coste.

La invención se ilustra adicionalmente a modo de ejemplos, que no deben interpretarse como limitativos adicionalmente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de disolución de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica en (S)-lactato de etilo: Se añadieron lentamente 2,0 kg de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica a 8,0 kg de (S)-lactato de etilo con agitación. Se formó una disolución transparente.

Ejemplo 2

Preparación de disolución de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica en la mezcla de (S)-lactato de etilo y malonato de dimetilo:

Se añadieron lentamente 2,0 kg de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica a la mezcla de 3,0 kg de (S)-lactato de etilo y 5,0 kg de malonato de dimetilo con agitación. Se formó una disolución transparente.

Ejemplo 3

Las disoluciones de triamida N-(n-butil)-tiofosfórica (NBPT) en los sistemas de disolventes de la presente invención tienen la capacidad de permanecer líquidas a temperaturas muy bajas. Esta capacidad se debe a la naturaleza química de los disolventes. En este ejemplo, se describe la estabilidad frente a cristalización y la fluidez de las composiciones de la invención.

La concentración de NBPT de calidad técnica en las disoluciones era del 20% en peso. Para las pruebas, se seleccionó la temperatura de -5°C. Tras 1 mes de almacenamiento se evaluaron la presencia de cristales en las disoluciones (sí-no) y la fluidez de las disoluciones. En la tabla 1 se resumen la composición de las composiciones líquidas y los resultados.

Abreviaturas usadas:

(S)-lactato de etilo	EL
carbonato de propileno	PC
Alcohol tetrahidrofurfúrico	THFA
polivinilpirrolidona	PVP
N-metilpirrolidona	NMP
glicerol formal	GF
propilenglicol	PG

Tabla 1: Efecto de la composición de los sistemas de disolventes sobre la cristalización de NBPT en sus disoluciones a la temperatura de -5°C.

Composición	Cristalización a -5°C	Componentes de la composición (% en peso)							
		NBPT	EL	PC	THFA	PVP	GF	NMP	PG
A	no	20	40		40				
B	no	20	10		70				
C	no	20	40	10	30				
D	no	20	39		40	1			
E	no	20	50				30		
F	no	20	40				40		
G	no	20	30				50		
H	sí	20						10	70

Todas las disoluciones preparadas mostraron una fluidez excelente. Los sistemas de disolventes han demostrado ser muy adecuados tecnológicamente para la preparación de disoluciones de NBPT, debido a que composiciones altamente concentradas que contienen el 20% en peso de NBPT no se cristalizan a una baja temperatura y mantienen una fluidez excelente también tras el enfriamiento. Los sistemas de disolventes binarios (A, B, E, F y G) y

ternarios (C) tienen propiedades similares. La adición de inhibidor de la cristalización polivinilpirrolidona (composición D) no afecta de manera adversa a la fluidez de la disolución. Todos los sistemas de disolventes son miscibles en agua. Para comparación con la técnica anterior, se usó una mezcla que contenía propilenglicol (PG) con el 10% en peso de N-metilpirrolidona (NMP) descrita en el documento US 5.698.003. Esta mezcla se cristalizó en dichas condiciones.

Ejemplo 4

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

Los sistemas de disolventes de la presente invención muestran un efecto estabilizante frente a NBPT. Todos los disolventes usados en este ejemplo están disponibles comercialmente en una calidad muy buena, teniendo un contenido en agua inferior al 0,1% en peso. No obstante, para confirmar el efecto de estabilización de los disolventes, se aumentó artificialmente el contenido en agua hasta el 1% en peso. Los sistemas de disolventes así ajustados simulan el efecto de la humedad sobre NBPT (no son comunes contenidos de humedad superiores al 1% en peso).

Con el fin de verificar la estabilidad a largo plazo de NBPT, se seleccionaron los siguientes disolventes que contenían menos del 0,1% en peso de agua, que se caracterizan en la tabla 2.

Tabla 2: Composición de disolventes

Designación	Composición del disolvente
NR1	(S)-Lactato de etilo
NR3	Carbonato de propileno
NR5	mezcla que contiene el 33% en peso de lactato de etilo y el 67% en peso de carbonato de propileno

Se ajustaron adicionalmente estos disolventes hasta un contenido en agua del 1% en peso, mediante lo cual se obtuvieron los disolventes caracterizados en la tabla 3.

Tabla 3: Composición de disolventes que contienen el 1% en peso de agua

Designación	Composición del disolvente
NR2	(S)-Lactato de etilo que contiene el 1% en peso de agua
NR4	Carbonato de propileno que contiene el 1% en peso de agua
NR6	mezcla que contiene el 33% en peso de lactato de etilo y el 67% en peso de carbonato de propileno, que contiene además el 1% en peso de agua

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

Se llevó a cabo la determinación del contenido de NBPT 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 0,005 M. Se evaluó el cromatograma a la longitud de onda de 193 nm. El flujo de fase móvil fue de 1 ml/min, la temperatura de la columna fue de 40°C. El volumen inyectado fue de 5 µl. Se llevó a cabo la evaluación mediante el método de patrón externo con la calibración usando una línea de calibración. En la tabla 4 se resumen los resultados.

Tabla 4: Resumen de los resultados (en % en peso) de la determinación del contenido en NBPT en el momento desde la preparación de la composición. DER es la desviación relativa en % rel., calculada a partir de tres repeticiones de muestreo y dos repeticiones de análisis de cada muestra.

Designación	Contenido en NBPT (% en peso)							
	0 días		14 días		39 días		3 meses	
	DER (%)	DER (%)	DER (%)	DER (%)	DER (%)	DER (%)	DER (%)	DER (%)
NR1	19,62	1,74	19,66	1,40	19,51	0,84	19,46	1,35
NR2	20,08	1,63	19,90	1,39	19,45	2,16	19,59	0,84
NR3	19,62	0,90	19,46	2,05	19,45	1,53	19,61	1,00
NR4	19,82	1,18	19,50	1,20	19,41	1,33	19,51	1,10
NR5	19,83	1,22	19,78	0,87	19,54	1,16	19,51	0,86
NR6	20,00	1,91	19,67	0,67	19,32	0,97	19,30	0,32

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

5

Ejemplo 5

Preparación de urea granulada que contiene triamida N-(n-butil)-tiofosfórica

10 Se impregnó 1 tonelada de urea granulada en una máquina de impregnación con 3 kg de la composición del ejemplo 1 que contenía el 20% en peso de NBPT, en la que se añadieron colorantes alimentarios (Brilliant Blue FCF, el 0,033% y Ponceau 4R, el 0,033%) con el fin de evaluar la homogeneidad del recubrimiento de la superficie de gránulo. Se observó que la composición se distribuía de manera homogénea sobre la superficie del gránulo.

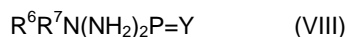
15 **Aplicabilidad industrial**

20 Las disoluciones de triamidas N-alkil-fosfóricas o tiofosfóricas en los sistemas de disolventes de la presente invención pueden almacenarse a largo plazo, usarse para la impregnación de fertilizantes que contienen urea sólida, tales como urea granular, añadirse en la mezcla para la fabricación de fertilizantes que contienen urea sólida o añadirse en fertilizantes que contienen urea líquida. También pueden usarse como formulación de inhibidor de ureasa adecuada para la adición en residuos de animales o pulverizaciones que enmascaran olor de orina.

REIVINDICACIONES

1. Composición líquida, caracterizada porque contiene:

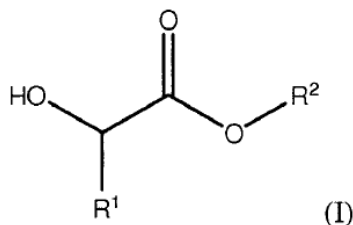
5 - al menos un derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general (VIII),



10 en la que Y es un átomo de azufre u oxígeno y R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} y di(hidrocarbilo)aminocarbonilo, en el que los hidrocarbilos pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} , o R^6 y R^7 junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, pueden formar un anillo heterocíclico que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y opcionalmente además uno o dos heteroátomos seleccionados del grupo que comprende nitrógeno, azufre y oxígeno, mientras que los restos alquilo, cicloalquilo, arilo y heterocíclico pueden estar opcionalmente sustituidos con de uno a cinco grupos seleccionados del grupo que comprende sustituyentes halógeno, amino, hidroxilo, metoxilo y etoxilo;

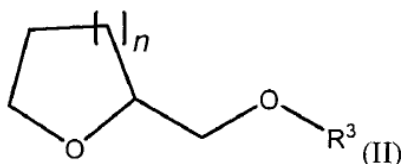
15 - y uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende

20 a) ésteres de hidroxiácidos de fórmula general I,

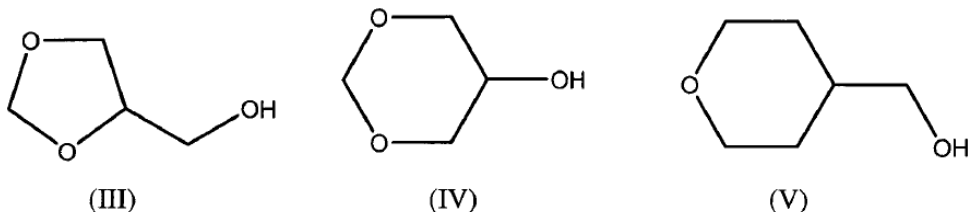


25 en la que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 es alquilo primario C_1 a C_6 , alquilo secundario C_3 a C_6 o alquilo terciario C_4 a C_6 ;

b) alcoholes heterocíclicos y derivados de los mismos de fórmula general II,

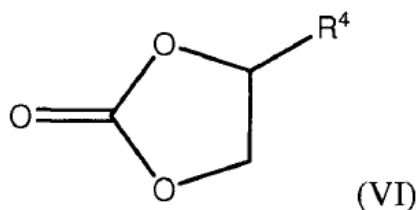


30 en la que $n = 1$ ó 2 , R^3 es hidrógeno, alquilo primario C_1 a C_4 , alquilo secundario C_3 a C_4 o acilo C_1 a C_4 ; y alcoholes heterocíclicos de fórmulas III, IV y V;



35 - y opcionalmente además uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende:

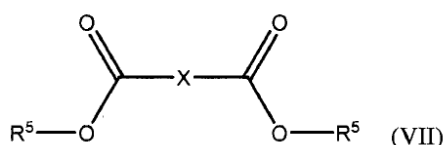
c) ésteres cíclicos de ácido carbónico de fórmula general VI,



en la que R^4 es hidrógeno, o hidroxialquilo C_1 a C_2 ;

5 y

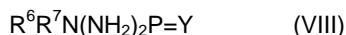
d) ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII



10

en la que X es alquileno C_1 a C_6 o alquenileno C_2 a C_6 y R^5 es alquilo primario C_1 a C_6 , alquilo secundario C_3 a C_6 o alquilo terciario C_4 a C_6 .

- 15 2. Composición líquida según la reivindicación 1, caracterizada porque los ésteres de hidroxiácidos de fórmula general I, en la que R^1 es metilo, están en forma de isómeros S.
3. Composición líquida según la reivindicación 1, caracterizada porque los ésteres de hidroxiácidos de fórmula general I se seleccionan del grupo que comprende lactato de metilo, lactato de etilo, glicolato de metilo y glicolato de etilo, preferiblemente el éster de hidroxiácido de fórmula general I es lactato de etilo.
- 20 4. Composición líquida según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII según la reivindicación 1, y en la que los ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII, cuando X es alquenileno C_2 a C_6 , están en forma de isómeros Z.
- 25 5. Composición líquida según la reivindicación 4, caracterizada porque los ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII se seleccionan del grupo que comprende malonato de metilo, malonato de etilo, maleato de metilo y maleato de etilo.
- 30 6. Composición líquida, caracterizada porque comprende:
- al menos un derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general (VIII),

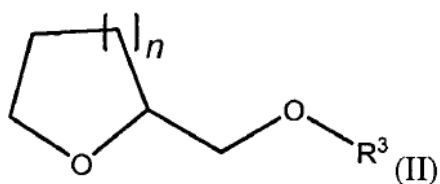


35 en la que Y es un átomo de azufre u oxígeno, y R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} y di(hidrocarbilo)aminocarbonilo, en el que los hidrocarbilos pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} , o R^6 y R^7 junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, pueden formar un anillo heterocíclico que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y opcionalmente además uno o dos heteroátomos seleccionados del grupo que comprende nitrógeno, azufre y oxígeno, mientras que los sustituyentes alquilo, cicloalquilo y arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con de uno a cinco grupos seleccionados del grupo que comprende sustituyentes halógeno, amino, hidroxilo, metoxilo y etoxilo;

40 - al menos un compuesto de fórmula general I tal como se muestra en la reivindicación 1 seleccionado del grupo que comprende lactato de metilo, lactato de etilo, glicolato de metilo, glicolato de etilo, preferiblemente, el compuesto de fórmula general I es lactato de etilo,

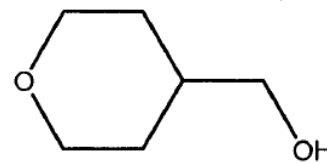
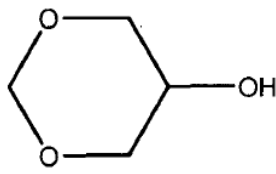
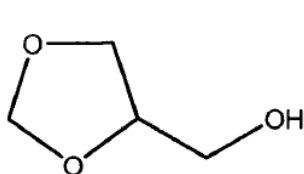
- y opcionalmente uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende

50 b) alcoholes heterocíclicos y derivados de los mismos de fórmula general II,

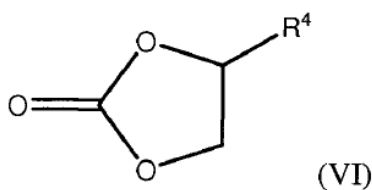


en la que $n = 1$ ó 2 , R^3 es hidrógeno, alquilo primario C_1 a C_4 , alquilo secundario C_3 a C_4 o acilo C_1 a C_4 , y alcoholes heterocíclicos de fórmulas III, IV y V,

5



c) ésteres cíclicos de ácido carbónico de fórmula general VI,

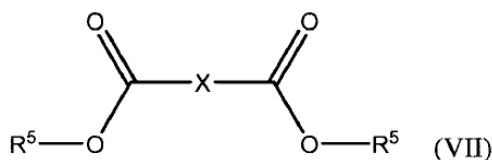


10

en la que R^4 es hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 o hidroxialquilo C_1 a C_2 y

d) ésteres de ácidos dicarboxílicos de fórmula general VII

15



en la que X es alquileno C_1 a C_6 o alquenileno C_2 a C_6 y R^5 es alquilo primario C_1 a C_6 , alquilo secundario C_3 a C_6 o alquilo terciario C_4 a C_6 .

20

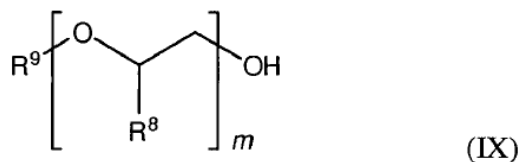
7. Composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque contiene además sustancias auxiliares seleccionadas del grupo que comprende inhibidores de la cristalización, agentes tensioactivos y colorantes.

25

8. Composición líquida según la reivindicación 7, caracterizada porque los inhibidores de la cristalización son polivinilpirrolidona o N-metilpirrolidona, preferiblemente, el inhibidor de la cristalización es polivinilpirrolidona en el intervalo de concentración de desde el 0,01 hasta el 5% p/p.

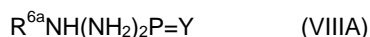
30

9. Composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene además al menos un éter de glicol de fórmula general (IX)



en la que R⁸ es hidrógeno o metilo, R⁹ es un sustituyente seleccionado del grupo que comprende alquilo primario C₁-C₆, isoalquilo C₃-C₆, alquilo terciario C₄-C₆, m = 2-4.

- 5 10. Composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica es un derivado de fórmula general (VIIIa),



- 10 en la que Y es un átomo de azufre u oxígeno y R^{6a} se selecciona del grupo que comprende cadenas de alquilo lineales o ramificadas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, cadenas de cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y grupos arilo que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, mientras que estos sustituyentes alquilo, cicloalquilo y arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con de uno a cinco grupos seleccionados del grupo que comprende sustituyentes halógeno, amino, hidroxilo, metoxilo y etoxilo;
- 15 preferiblemente, el derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general VIIIa se selecciona del grupo que comprende triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico y triamida del ácido N-ciclohexil-tiofosfórico.

11. Composición líquida según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene del 5 al 50% p/p, preferiblemente del 10 al 40% p/p, más preferiblemente del 20 al 30% p/p del derivado de triamida fosfórica o tiofosfórica de fórmula general VIII.
- 20

12. Uso de la composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como inhibidor de ureasa en fertilizantes que contienen urea, en fertilizantes y residuos de origen animal o en pulverizaciones que enmascaran olores de orina de animales.