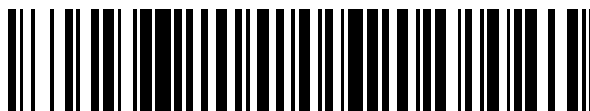


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 829 252**

51 Int. Cl.:

C05G 3/90 (2010.01)

C07F 9/22 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2016 PCT/US2016/041769**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17011397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2016 E 16742131 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020 EP 3303264**

54 Título: **Formulación de triamida de fosfórico o de tiofosfórico muy concentrada**

30 Prioridad:

13.07.2015 US 201562191838 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2021

73 Titular/es:

**KOCH AGRONOMIC SERVICES, LLC (100.0%)
4111 E. 37th Street North
Wichita, Kansas 67220, US**

72 Inventor/es:

**BOBECK, DREW y
OWUSU-ADOM, KWAME**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 829 252 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

Formulación de triamida de fosfórico o de tiofosfórico muy concentrada

5 **Campo técnico**

La presente descripción se refiere a una formulación líquida novedosa de triamida de fosfórico o de tiofosfórico muy concentrada con estabilidad mejorada contra la cristalización o congelación bajo una exposición prolongada a bajas temperaturas de 0 °C o menos, y a métodos para preparar y usar dicha formulación.

10

Antecedentes

La pérdida de nitrógeno debido a la volatilización del amoníaco se produce en fertilizantes de urea o basados en urea, en parte, debido a la rápida hidrólisis de urea sobre o cerca de la superficie del suelo por las enzimas ureasa generadas por microorganismos. Un inhibidor de ureasa, tal como una triamida de fosfórico o triamida de tiofosfórico (especialmente triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico, NBPT) puede ralentizar la descomposición enzimática de la urea por inhibición de la enzima ureasa. Esto proporciona un medio eficaz para gestionar las pérdidas de nitrógeno en forma de amoníaco de los fertilizantes que contienen urea aplicados a superficies.

15

20

Una triamida de fosfórico o triamida de tiofosfórico tal como NBPT como inhibidor de la ureasa puede aplicarse sobre una formulación de fertilizante granulada combinando en primer lugar una solución concentrada de la triamida de fosfórico o triamida de tiofosfórico que está disuelta en un disolvente tal como un glicol o derivado de glicol o un disolvente mixto de un glicol o derivado de glicol y una amida líquida (véase la patente US-5.698.003). Alternativamente, un inhibidor de ureasa de tipo triamida de fosfórico o triamida de tiofosfórico tal como NBPT puede introducirse en una masa fundida para formar una fertilizante con urea incorporada (véase el documento WO 2015/027244). Además, también puede usarse una formulación seca de NBPT muy concentrada, tal como el estabilizador de nitrógeno AGROTAİN® DRI-MAXX, que puede adherirse a los gránulos de urea sin añadir humedad adicional a la mezcla, para tratar los gránulos de urea para fabricar una urea que contiene NBPT (véase la patente US-9.034.072).

25

30

La triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico de calidad industrial (NBPT) es un compuesto sólido de tipo cerúleo que no es fácil de usar directamente y que también es sensible a la humedad y a la temperatura elevada. Por lo tanto, el uso de una formulación líquida de NBPT es muy deseable porque facilita enormemente la introducción de la NBPT sobre la urea granulada y en fertilizantes líquidos que contienen urea. Los disolventes adecuados para preparar las soluciones de NBPT deben cumplir con algunos requisitos básicos tales como alta solubilidad y estabilidad de la NBPT en el disolvente, la resistencia de las soluciones de NBPT resultantes contra la cristalización o la congelación a baja temperatura, baja viscosidad de las soluciones de NBPT concentradas, baja toxicidad, volatilidad e inflamabilidad, contenido mínimo de agua en la forma comercial del disolvente, y bajo coste.

35

Objetivos y resumen de la invención

40

Uno de los objetivos principales de la presente descripción es proporcionar una formulación líquida de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que sea resistente a la cristalización o congelación bajo una exposición prolongada a una baja temperatura de 0 °C o menos.

45

Aunque el estado de la técnica describe que se pueden preparar soluciones con una alta concentración de NBPT y ser razonablemente estables a temperatura ambiente (véase la patente US-5.698.003), es bien sabido que no se recomienda con frecuencia que esta solución muy concentrada de NBPT se almacene a 0 °C o menos durante un período de tiempo prolongado, debido a la posibilidad de que la solución se congele o cristalice. “Si el producto se somete a temperaturas por debajo de 32° F (0 °C) durante un periodo de tiempo prolongado, se convertirá en algo parecido al gel y se formarán cristales en el fondo del recipiente”. (Véase la información del producto AGROTAİN® ULTRA: http://ekova.com/download/product-information/Agrotain_Ultra/Agrotain%20ultra%20Label.pdf).

50

Cuanto mayor sea la concentración de NBPT en una solución, más probable será que toda la solución se congele y/o más probable que la NBPT precipite de la solución a 0 °C o menos. Además, cuantas más impurezas tenga la NBPT, es más probable que una solución con una alta concentración de NBPT se congele más rápidamente a 0 °C o menos.

55

AGROTAİN® ULTRA es una formulación líquida de NBPT con la mayor concentración de NBPT conocida de 26,7 % en peso. Se sabe que el producto precipita o gelifica si se somete a temperaturas de 0 °C o menos durante un periodo de tiempo prolongado como se menciona en la información del producto. Aunque la patente US-5.698.003 ya caducada, que es la patente que cubre AGROTAİN® ULTRA, describe que el sistema disolvente podría ser útil a bajas temperaturas para mantener la fluidez, no dice nada sobre los problemas de cristalización o congelación a baja temperatura. Además, la mayor concentración de NBPT en todas las formulaciones ilustradas de la patente US-5.698.003 es solo de aproximadamente el 25 %, que es incluso menor que la concentración de NBPT de AGROTAİN® ULTRA. En realidad, la columna 8, líneas 18-19 de la patente US-5.698.003 se refiere a “soluciones concentradas que contienen normalmente el 25 por ciento en peso”. Los sistemas disolventes

60

65

descritos en la patente US-5.698.003 no serán útiles para una solución de NBPT muy concentrada con una concentración de al menos el 35 % en peso según se describe en la presente descripción.

Además, las soluciones de NBPT comerciales pueden incluir, algunas veces, un tinte (o un colorante) debido al requisito de proporcionar diferenciación al producto. Muchos tintes utilizados en las soluciones de NBPT son muy solubles en agua, pero mucho menos solubles en disolventes orgánicos, especialmente a temperaturas más bajas. Así, el tinte añadido puede impedir los esfuerzos de preparar una solución de NBPT muy concentrada resistente a temperaturas más bajas. Además, cuanto más alta sea la concentración de tinte, más difícil es conseguir una solución de NBPT muy concentrada resistente a temperaturas más bajas.

En algunas aplicaciones industriales, tales como la fabricación de gránulos de urea con NBPT incorporada, es muy deseable utilizar soluciones de NBPT muy concentradas para mezclar con urea fundida. La alta concentración mitiga los problemas de transporte, almacenamiento, ambientales y de manipulación. Sin embargo, debido a las desventajas de estabilidad física a temperaturas más bajas de las soluciones de NBPT muy concentradas, según se describe, por el momento, no existe una formulación líquida de NBPT comercial con una concentración de al menos el 35 % en peso que pueda resistir períodos prolongados de exposición a una temperatura de 0 °C o menos.

La presente descripción proporciona una formulación muy concentrada con una concentración de triamida de fosfórico o tiofosfórico del 35 % al 50 % en peso que puede soportar la exposición prolongada a temperaturas más bajas de 0 °C o menos, y a métodos para preparar y usar dicha formulación.

En una realización, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I:



en donde X es oxígeno o azufre, y R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{14} , alqueniilo C_2-C_{12} , alquinilo C_2-C_{12} , heteroarilo C_5-C_{14} , heteroalquilo C_1-C_{14} , heteroalqueniilo C_2-C_{14} , heteroalquinilo C_2-C_{14} , o cicloheteroalquilo C_3-C_{12} ;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según $C_nH_{2n}(OH)_2$ (Fórmula II), y n es 2-12.

iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, N-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, y una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} , en donde dicha composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada es físicamente estable a una temperatura de 0 °C, y sustancialmente no hay congelación de la composición ni cristalización de ningún sólido durante al menos 14 días a 0 °C.

En otra realización, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I:



en donde X es oxígeno o azufre, y R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{14} , alqueniilo C_2-C_{12} , alquinilo C_2-C_{12} , heteroarilo C_5-C_{14} , heteroalquilo C_1-C_{14} , heteroalqueniilo C_2-C_{14} , heteroalquinilo C_2-C_{14} , o cicloheteroalquilo C_3-C_{12} ;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según $C_nH_{2n}(OH)_2$ (Fórmula II), y n es 2-12.

iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, N-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, y una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y

iv). un tinte con un intervalo de concentración del 1,0 % al 2,0 % en peso, en donde dicha composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada es físicamente estable a una temperatura de 0 °C, y sustancialmente no hay congelación de la composición ni cristalización de ningún sólido durante al menos 14 días a 0 °C.

En una realización adicional, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). triamida de N-(n-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 40 % al 48 % en peso;

ii). propilenglicol (PG) con una concentración en el intervalo del 8 % al 20 % en peso;

iii). N-metil-2-pirrolidona (NMP) con una concentración en el intervalo del 35 % al 50 % en peso; y

iv). un tinte con una concentración en el intervalo del 1,2 % al 1,8 % en peso.

En otra realización, la presente descripción proporciona un método que comprende poner en contacto una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada de la presente descripción con un fertilizante basado en urea.

- 5 En una realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar una composición de NBPT muy concentrada combinando NBPT, PG, NMP y un tinte para fabricar una solución homogénea.

En una realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar un fertilizante que contiene urea incorporado mediante la adición de una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada a un fertilizante que contiene urea fundida.

Descripción detallada de la invención

Las triamidas de fosfórico o tiofosfórico en la presente descripción son compuestos según la Fórmula I:



en donde X es oxígeno o azufre, y R¹ y R² son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₁₄, alquenilo C₂-C₁₂, alquinilo C₂-C₁₂, heteroarilo C₅-C₁₄, heteroalquilo C₁-C₁₄, heteroalquenilo C₂-C₁₄, heteroalquinilo C₂-C₁₄, o cicloheteroalquilo C₃-C₁₂.

X es preferiblemente azufre.

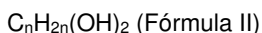
Preferiblemente, R¹ y R² son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₆.

Una triamida de fosfórico o tiofosfórico preferida en la presente descripción es un compuesto según la Fórmula I, en donde X es azufre, R¹ y R² son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₆.

La triamida de fosfórico o tiofosfórico más preferida en la presente descripción es la triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT).

La concentración de la triamida de fosfórico o tiofosfórico en la presente descripción está en un intervalo del 35 % al 50 % en peso, del 40 % al 48 % en peso. Un intervalo de concentración más preferido es del 45 % al 48 % en peso.

Los glicoles en la presente descripción son compuestos según la Fórmula II:



en donde n es de 2 a 12.

Un n preferido es de 2 a 6.

Un n más preferido es 3.

Los glicoles preferidos en la presente descripción son compuestos según la Fórmula II, en donde n es de 2 a 6.

El glicol más preferido en la presente descripción es 1,2-propilenglicol (PG).

Ejemplos de glicoles adecuados en la presente descripción incluyen, aunque no de forma limitativa, etilenglicol (glicol), propilenglicol (1,2-propanodiol), 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,8-octanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol, 4,5-octanodiol, 3,4-hexanodiol y cualquier combinación de los mismos.

Ejemplos de derivados de glicol adecuados en la presente descripción pueden incluir aunque no de forma limitativa monoestearato de etilenglicol, diestearato de etilenglicol, amidoestearato de etilenglicol, monoestearato de propilenglicol, dicaprilato de propilenglicol, dicaprilato de propilenglicol, diacetato de glicol, dilaurato de glicol, dipalmitato de glicol, diformiato de glicol, dibutirato de glicol, dibenzoato de glicol, dipalmitato de glicol, dipropionato de glicol, monoacetato de glicol, monopalmitato de glicol, monoformiato de glicol, monoestearato de dietilenglicol, y cualquier combinación de los mismos.

Los derivados de glicol en la presente descripción también pueden incluir trioles C₃-C₁₂ y/o derivados de triol C₃-C₁₂, incluyendo trioles C₃-C₆. El triol más preferido en la presente descripción es glicerol. Ejemplos de derivados de triol incluyen aunque no de forma limitativa monoestearato de glicerol, diestearato de glicerol, monooleato de glicerol, monolaurato de glicerol, dilaurato de glicerol, dipalmitato de glicerol, monopalmitato de glicerol, triacetato de glicerol, tribenzoato de glicerol, tributirato de glicerol, trimiristato de glicerol, trioleato de glicerol, trilaurato de glicerol, tripalmitato de glicerol, triestearato de glicerol y cualquier combinación de los mismos.

La concentración total de glicoles y/o derivados de glicol en la presente descripción está en el intervalo del 5 % al 30 % en peso. El intervalo de concentración preferido es del 8 % al 20 % en peso. El intervalo de concentración más preferido es del 10 % al 15 % en peso.

5 Las amidas líquidas en la presente descripción incluyen, aunque no de forma limitativa:

2-pirrolidona;

N-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona; y

una amida con la fórmula R¹CONR²R³, en donde R¹ es un hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,

y R² y R³ son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂.

10

La amida líquida preferida en la presente descripción es *N*-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona.

La amida líquida más preferida en la presente descripción es *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).

15 El intervalo de concentración total de una amida líquida en la presente descripción está en un intervalo del 20 % al 60 % en peso, incluyendo del 30 % al 60 % en peso y del 35 % al 60 % en peso. Un intervalo de concentración preferido es del 35 % al 50 % en peso.

20 También puede incluirse un tinte en una formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada en la presente descripción. Se puede utilizar cualquier tinte usado comúnmente incluidos colorantes alimentarios para proporcionar una evidencia visual de la uniformidad de la distribución de los componentes de las formulaciones que contienen triamida de fosfórico o tiofosfórico y tinte.

25 Ejemplos de tintes adecuados en la presente descripción incluyen, aunque no de forma limitativa, FD&C Blue No. 1, FD&C Blue No. 1, FD&C Green No. 3, FD&C Yellow No. 5, FD&C Red No. 3, FD&C Red No. 40, FD&C Yellow No. 6, y el tinte verde AGROTAIN® ULTRA, o una combinación de los mismos.

30 La cantidad de tinte añadido en la presente descripción puede tener un impacto sustancial sobre la resistencia al clima frío o la cristalización. Puede ser necesaria una mayor concentración de tinte en una formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada para lograr el nivel requerido de color. Sin embargo, un tinte con una concentración muy alta puede acelerar la cristalización de la NBPT o la congelación de toda la solución a temperaturas más bajas.

35 El intervalo de porcentaje en peso de un tinte en una formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada en la presente descripción puede ser del 0,1 % al 5 %, 0,5 % al 5 %, 1 % al 5 %, 2 % al 5 %, 3 % al 5 %, 4 % al 5 %, 0,1 % al 4 %, 0,5 % al 4 %, 1 % al 4 %, 2 % al 4 %, 3 % al 4 %, 0,1 % al 3 %, 0,5 % al 3 %, 1 % al 3 %, 2 % al 3 %, 0,1 % al 2 %, 0,5 % al 2 %, 1 % al 2 % en peso. Un intervalo de concentración de porcentaje en peso más preferido es del 1,2 % al 1,8 % en peso.

40 Una formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada en la presente descripción puede contener uno o más (alquil C₁-C₁₆) (aril C₅-C₆) poliéter alcoholes como tensioactivos tales como alcohol de octilfenol poliéter. El intervalo de porcentaje en peso total de los (alquil C₁-C₁₆) (aril C₅-C₆) poliéter alcoholes en la formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada en la presente descripción puede ser del 1 % al 10 % en peso.

45 Una formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la presente descripción puede también contener uno o más (aril C₅-C₆) (alquil C₁-C₄) alcoholes tales como alcohol bencílico. El intervalo de porcentaje en peso total de los (aril C₅-C₆) (alquil C₁-C₄) alcoholes en la formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada de la presente descripción puede ser del 1 % al 10 % en peso.

50 Una solución de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada en la presente descripción pueden contener también uno o más de los siguientes disolventes seleccionados del grupo que consiste en alcohol bencílico, sulfóxido de dimetilo (DMSO), morfina y aminas etoxiladas, en donde el intervalo de porcentaje en peso total de dicho disolvente en la formulación de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada puede ser del 1 % al 10 % en peso.

55 En una realización, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

60 i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I, en donde X es oxígeno o azufre, y R¹ y R² son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₁₄, alquenilo C₂-C₁₂, alquinilo C₂-C₁₂, heteroarilo C₅-C₁₄, heteroalquilo C₁-C₁₄, heteroalquenilo C₂-C₁₄, heteroalquinilo C₂-C₁₄ o cicloheteroalquilo C₃-C₁₂;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-12; y

65 iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona, o una amida con la fórmula

$R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} .

En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I, en donde X es azufre, R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-12; y

iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, o una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} .

En una realización más preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-12; y

iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, o una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} .

En otra realización, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I, en donde X es oxígeno o azufre, y R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{14} , alqueno C_2-C_{12} , alquino C_2-C_{12} , heteroarilo C_5-C_{14} , heteroalquilo C_1-C_{14} , heteroalqueno C_2-C_{14} , heteroalquino C_2-C_{14} o cicloheteroalquilo C_3-C_{12} ;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-12;

iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, y una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y

iv). un tinte con un intervalo de concentración del 1,0 % al 2,0 % en peso.

En otra realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I, en donde X es azufre, R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-12;

iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, y una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , y R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y

iv). un tinte con un intervalo de concentración del 1,0 % al 2,0 % en peso.

En otra realización más preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

- i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso;
- ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde *n* es 2-12;
- iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona, y una amida con la fórmula R¹CONR²R³, en donde R¹ es un hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, y R² y R³ son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂; y
- iv). un tinte con un intervalo de concentración del 1,0 % al 2,0 % en peso.

En una realización en la presente descripción, un glicol preferido es un compuesto según la Fórmula II, en donde *n* es 2-6.

En una realización en la presente descripción, un glicol más preferido es un compuesto según la Fórmula II, en donde *n* es 3.

En una realización en la presente descripción, un glicol puede ser uno o más compuestos seleccionados de etilenglicol, propilenglicol (1,2-propanodiol), 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10- decanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,8-octanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol, 4,5-octanodiol y 3,4- hexanodiol.

En una realización en la presente descripción, el glicol más preferido es 1,2-propilenglicol (PG).

En una realización en la presente descripción, una amida líquida preferida es una *N*-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona.

En una realización en la presente descripción, una amida líquida preferida es *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).

En una realización en la presente descripción, una concentración total preferida de la triamida de fosfórico o tiofosfórico en la composición está en el intervalo del 40 % al 48 % en peso.

En una realización en la presente descripción, una concentración total más preferida de la triamida de fosfórico o tiofosfórico en la composición está en el intervalo del 45 % al 48 % en peso.

En una realización en la presente descripción, una concentración total preferida de los glicoles y/o derivados de glicol en la composición está en el intervalo del 8 % al 20 % en peso.

En una realización en la presente descripción, una concentración total más preferida de los glicoles y/o derivados de glicol en la composición está en el intervalo del 10 % al 15 % en peso.

En una realización en la presente descripción, la relación de peso de NMP a PG es mayor de 1,0.

En una realización en la presente descripción, una concentración total preferida de un tinte en la composición puede estar en el intervalo del 1,2 % al 1,8 % en peso.

En una realización en la presente descripción, una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada comprende, además, uno o más (alquil C₁-C₁₆) (aril C₅-C₆) poliéter alcoholes como tensioactivos, tales como alcohol de octilfenol poliéter, y el intervalo de concentración total de los (alquil C₁-C₁₆) (aril C₅-C₆) poliéter alcoholes en la composición puede ser del 1 % al 10 % en peso.

En una realización en la presente descripción, una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada comprende, además, uno o más (aril C₅-C₆) (alquil C₁-C₄) alcoholes tales como alcohol bencílico, en donde el intervalo de concentración total de los (aril C₅-C₆) (alquil C₁-C₄) alcoholes en la composición puede ser del 1 % al 10 % en peso.

En una realización en la presente descripción, una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada comprende, además, uno o más disolventes seleccionados del grupo que consiste en alcohol bencílico, sulfóxido de dimetilo (DMSO), morfolina y aminas etoxiladas, en donde el intervalo de concentración total del uno o más disolventes adicionales puede ser del 1 % al 10 % en peso.

En una realización, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

- i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 35 % al 50 % en peso;

ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-6; y

5 iii). *N*-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona con un intervalo de concentración del 25 % al 50 % en peso.

En otra realización particular preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

10 i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 35 % al 50 % en peso;

ii). propilenglicol (PG) con una concentración en el intervalo del 5 % al 30 % en peso; y

15 iii). *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con una concentración en el intervalo del 25 % al 50 % en peso.

En otra realización particular preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

20 i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 42 % al 48 % en peso;

ii). propilenglicol (PG) con una concentración en el intervalo del 8 % al 15 % en peso; y

iii). *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con una concentración en el intervalo del 35 % al 45 % en peso.

25 En una realización preferida adicional, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 35 % al 50 % en peso;

30 ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según C_nH_{2n}(OH)₂ (Fórmula II), y en donde n es 2-6;

iii). *N*-(alquil C₁-C₁₂)-2-pirrolidona con una concentración en el intervalo del 25 % al 50 % en peso; y

35 iv). un tinte con una concentración en el intervalo del 1 % al 2 % en peso.

En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

40 i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 35 % al 50 % en peso;

ii). propilenglicol (PG) con una concentración en el intervalo del 5 % al 30 % en peso;

45 iii). *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con una concentración en el intervalo del 25 % al 50 % en peso; y

iv). un tinte con una concentración en el intervalo del 1 % al 2 % en peso.

En una realización preferida, la presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

50 i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 42 % al 48 % en peso;

ii). propilenglicol (PG) con una concentración en el intervalo del 8 % al 15 % en peso;

55 iii). *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con una concentración en el intervalo del 35 % al 45 % en peso; y

iv). un tinte con una concentración en el intervalo del 1,2 % al 1,8 % en peso.

60 La presente descripción proporciona una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que es físicamente estable a una temperatura de 0 °C o menos, y en donde sustancialmente no hay congelación de la composición ni cristalización de ningún sólido durante al menos 14 días a 0 °C o menos.

65 En otra realización, la presente descripción proporciona una composición muy concentrada de NBPT que es físicamente estable a una temperatura de 0 °C o menos, y en donde sustancialmente no hay congelación de la composición ni cristalización de ningún sólido durante al menos 14 días a 0 °C o menos. Una composición de NBPT muy concentrada comprende NBPT con una concentración en el intervalo del 42 % al 48 % en peso, PG

con una concentración en el intervalo del 8 % al 15 % en peso, NMP con una concentración en el intervalo del 35 % al 45 % en peso, y un tinte con una concentración en el intervalo del 1,2 % al 1,8 % en peso.

En una realización adicional, una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la presente descripción se puede aplicar a fertilizantes sólidos que contienen urea, tal como para recubrir urea granulada, añadida a fertilizantes que contienen urea fundida para fabricar fertilizantes que contienen urea con triamida de fosfórico o tiofosfórico incorporada (como se describe en el documento WO2015/027244 y en la solicitud provisional US-62/120.101), o se añade a fertilizantes que contienen urea líquida.

Por ejemplo, una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la presente descripción puede incorporarse a una composición fertilizante basado en urea homogénea combinando directamente dicha composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada con urea fundida a una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 150 °C antes de la granulación o esferoidización de la urea en una instalación de producción de urea convencional. Se emplea un mezclado suficiente durante esta etapa de mezclado para garantizar que la composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada se distribuye de forma homogénea sobre la totalidad de la urea fundida antes de que la masa fundida se enfríe y solidifique en la etapa de granulación posterior.

En una realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar una composición de NBPT muy concentrada combinando NBPT, PG, y NMP para fabricar una solución homogénea.

En una realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar una composición de NBPT muy concentrada combinando NBPT, PG, NMP y un tinte para fabricar una solución homogénea.

La expresión “muy concentrada” significa una concentración de al menos el 35 % en peso de la NBPT en la presente descripción.

La expresión “exposición prolongada a baja temperatura” significa que una composición está expuesta a temperaturas de 0 °C o menos durante al menos catorce días.

La expresión “temperatura de 0 °C o menos” significa un intervalo de temperatura de aproximadamente -15 °C a 0 °C.

El término “aproximadamente” significa ± 5 % de un valor. Por ejemplo, un experto en la materia apreciará que un “intervalo de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 20 % en peso” también cubrirá un intervalo del “9,5 % al 20,5 % en peso”.

La expresión “sustancialmente sin congelación de la composición ni cristalización” significa que menos del 5 % de la solución total se congela o menos del 5 % de sólidos totales cristalizan desde la solución a una temperatura de 0 °C o menos.

Ejemplo 1: Solución de NBPT muy concentrada

La solución de NBPT muy concentrada (Ejemplo 1) se puede preparar por uno cualquiera del Método de preparación 1 o el Método de preparación 2.

Método de preparación 1:

Tinte verde AGROTAIN® ULTRA (1,67 g), propilenglicol (PG) (10,00 g) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) (43,30 g) se pesan en un frasco de vidrio. Se añade una barrita agitadora magnética y el frasco se precinta. El frasco se transfiere a un baño de agua de 35-40 °C en donde el contenido se agita constantemente para disolver el tinte. Una vez se disuelve el tinte, la temperatura del baño de agua se reduce a 30-35 °C. Se añaden los cristales de triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) (45,00 g) a la mezcla de tinte y el frasco se introduce en el baño de agua. El contenido se agita intensamente durante el calentamiento para disolver la NBPT hasta obtener una mezcla homogénea. Después, la mezcla homogénea se enfría a temperatura ambiente (~22 °C) antes de continuar la evaluación.

Método de preparación 2:

Tinte verde AGROTAIN® ULTRA (1,67 g), y propilenglicol (PG) (10,00 g) se pesan en un frasco de vidrio provisto de barrita agitadora magnética. Los cristales de triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) (45,00 g) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) (43,30 g) se pesan en un frasco de vidrio separado provisto de una barrita agitadora magnética. Ambos frascos están sellados. El frasco de vidrio con tinte verde AGROTAIN® ULTRA y propilenglicol (PG) se introduce en un baño de agua con una temperatura de aproximadamente 40 °C. El frasco de vidrio con triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) también se introduce en un baño de agua con una temperatura de aproximadamente 35 °C. Ambas mezclas se agitan constantemente durante el calentamiento hasta que los sólidos se disuelven para proporcionar una solución homogénea. Después, las dos mezclas se combinan y se agitan juntas para formar una mezcla homogénea que está exenta de sólidos. La formulación resultante se enfría hasta condiciones ambientales (aproximadamente 22 °C) antes de continuar la evaluación.

Los Ejemplos 2 a 9 se preparan prácticamente con el mismo método que el Ejemplo 1 con uno cualquiera del Método de preparación 1 o el Método de preparación 2.

Ejemplo n.º	NBPT (g)	NMP (g)	PG (g)	Tinte (g)	% en peso de NBPT
2	48,00	40,75	10,00	1,25	48,00 %
3	45,00	43,33	10,00	1,67	45,00 %
4	43,00	42,33	13,00	1,67	43,00 %
5	43,00	48,75	7,00	1,25	43,00 %
6	43,00	48,33	7,00	1,67	43,00 %
7	43,00	42,75	13,00	1,25	43,00 %
8	43,00	45,75	10,00	1,25	43,00 %
9	45,00	44,70	10,30	0,00	45,00 %

Prueba de estabilidad a 0 °C.

El objeto de la prueba de estabilidad a 0 °C es determinar si una solución de NBPT muy concentrada en la presente descripción se congelará o si algún sólido precipitará de la solución a 0 °C después de almacenarse a 0 °C durante al menos 14 días.

Una solución de NBPT muy concentrada (Ejemplos 1-9) en un frasco sellado se introduce en un congelador que se ajusta a la temperatura deseada (0 °C). El tiempo en el que la muestra se coloca primero a la temperatura de congelación se fija en cero. Las muestras se supervisan diariamente para determinar la solidificación inclinando lentamente cada recipiente de formulación para observar la fluidez. El tiempo de congelación se basa en el momento en que una formulación en particular parece estar solidificada. Las formulaciones que parecen estar solidificadas se retiran a temperatura ambiente y se dejan descongelar. Algunas muestras que se congelan se pueden resolubilizar cuando la temperatura se lleva a condiciones ambientales. Otras muestras que se congelan pueden permanecer como sólidas después de elevar la temperatura hasta la temperatura ambiente. Las muestras se mantienen a 0 °C durante al menos 14 días.

Resultados

Cada uno de los Ejemplos 1-9 permanece como una solución homogénea después de al menos 14 días a 0 °C. La prueba de estabilidad demuestra que los Ejemplos 1-9 pueden mantener una solución homogénea a 0 °C durante al menos 14 días.

En un estudio comparativo, se ha descubierto que aunque se puede preparar a temperatura ambiente una solución homogénea de NBPT con una concentración mayor del 50 % en peso, la solución se congela rápidamente en pocas horas o aparece un precipitado de cristales de la solución en un plazo de 1-4 días a 0 °C.

En otro estudio comparativo, se ha descubierto que si la cantidad de tinte utilizada es superior al 2 % en peso, toda la solución se congela durante la noche a 0 °C.

En otro estudio comparativo, se usó una NBPT menos pura (aproximadamente 78 % de pureza) obtenida de un evaporador de película fina para elaborar soluciones esencialmente con el mismo método que en el Ejemplo 1. Todas las soluciones estudiadas se congelaron a 0 °C entre el día 1 y el día 6.

En otro estudio comparativo, se ha descubierto que si la relación de NMP a PG es menor de 1, casi toda la solución se solidifica, incluso cuando la concentración de NBPT es solo de aproximadamente el 30 % en peso y la concentración de tinte es solo del 0,67 % en peso, es decir, AGROTAİN® ULTRA (véase http://www.kochfertilizer.com/pdf/kas_agroultra_na_en_20111006.pdf; http://ekova.com/download/product-information/Agrotain_Ultra/Agrotain%20ultra%20Label.pdf). Esto demuestra que puede necesitarse más NMP que propilenglicol para lograr una solución de NBPT muy concentrada resistente a baja temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada que comprende:

5 i). una triamida de fosfórico o tiofosfórico con un intervalo de concentración del 35 % al 50 % en peso, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es un compuesto según la Fórmula I:



10 en donde X es oxígeno o azufre, y R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{14} , alquenilo C_2-C_{12} , alquinilo C_2-C_{12} , heteroarilo C_5-C_{14} , heteroalquilo C_1-C_{14} , heteroalquenilo C_2-C_{14} , heteroalquinilo C_2-C_{14} , o cicloheteroalquilo C_3-C_{12} ;
 15 ii). un glicol o derivado de glicol con un intervalo de concentración del 5 % al 30 % en peso, en donde dicho glicol es un compuesto según $C_nH_{2n}(OH)_2$ (Fórmula II), y en donde n es 2-12; y
 iii). una amida líquida con un intervalo de concentración del 20 % al 60 % en peso, en donde dicha amida líquida se selecciona del grupo que consiste en 2-pirrolidona, *N*-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona, y una amida con la fórmula $R^1CONR^2R^3$, en donde R^1 es un hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , y R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ,

20 en donde dicha composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada es físicamente estable a una temperatura de 0 °C, y sustancialmente no hay congelación de la composición ni cristalización de ningún sólido durante al menos 14 días a 0 °C.

25 2. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, que comprende, además, un tinte con un intervalo de concentración del 1,0 % al 2,0 % en peso.

3. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, en donde dicha triamida de fosfórico o tiofosfórico es triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT).

30 4. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, en donde dicho glicol o derivado de glicol es un compuesto según la Fórmula II, y en donde n es 2-6.

5. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, en donde dicho glicol o derivado de glicol es propilenglicol (PG).

35 6. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, en donde dicha amida líquida es *N*-(alquil C_1-C_{12})-2-pirrolidona.

40 7. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, en donde dicha amida líquida es *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).

8. La composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1, que comprende:

45 i). triamida de *N*-(*n*-butil) tiofosfórico (NBPT) con una concentración en el intervalo del 42 % al 48 % en peso;
 ii). propilenglicol (PG) con una concentración en el intervalo del 8 % al 15 % en peso;
 iii). *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con una concentración en el intervalo del 35 % al 45 % en peso; y
 50 iv). un tinte con una concentración en el intervalo del 1,2 % al 1,8 % en peso.

9. Un método que comprende poner en contacto una composición según la reivindicación 1 con un fertilizante basado en urea.

10. El método según la reivindicación 9, en donde dicho fertilizante basado en urea es gránulos o pellets de urea.

55 11. El método según la reivindicación 9, en donde dicho fertilizante basado en urea es urea fundida.

12. Un fertilizante basado en urea que comprende urea y una composición de triamida de fosfórico o tiofosfórico muy concentrada según la reivindicación 1.

60 13. Un método para elaborar la composición de NBPT muy concentrada según la reivindicación 1 combinando NBPT, PG, NMP y un tinte para fabricar una solución homogénea.