



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031965

(51)⁸ C05G 3/08

(13) B

(21) 1-2018-00214

(22) 22/06/2016

(86) PCT/EP2016/064408 22/06/2016

(87) WO2016/207210 29/12/2016

(30) 15173134.6 22/06/2015 EP

(45) 25/05/2022 410

(43) 26/03/2018 360A

(73) EUROCHEM AGRO GMBH (DE)

Reichskanzler-Müller-Straße 23, 68165 Mannheim, Germany

(72) PETERS, Nils (DE); MANNHEIM, Thomas (DE).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) HỖN HỢP ĐỀ XỬ LÝ PHÂN BÓN CHỨA URE VÀ PHÂN BÓN CHỨA URE
CHỨA HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa có tác dụng hiệp đồng để xử lý phân bón chứa ure, cụ thể hơn là có hiệu quả ức chế ureaza cải thiện, và phân bón chứa ure chứa hỗn hợp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa có tác dụng hiệp đồng để xử lý phân bón chứa ure, cụ thể hơn là có hiệu quả ức chế ureaza cải thiện, việc sử dụng hỗn hợp này, và phân bón chứa ure chứa hỗn hợp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trên thế giới, lượng nitơ dùng làm phân bón chủ yếu và ngày càng tăng là ở dạng ure hoặc phân bón chứa ure. Tuy nhiên, bản thân ure ở dạng nitơ được hấp thụ rất ít nếu theo nhiều cách khác nhau bị thủy phân tương đối nhanh bởi enzym ureaza, mà có mặt ở khắp nơi trong đất, để tạo ra amoniac và cacbon dioxit. Trong quy trình này, trong những trường hợp nhất định, amoniac dạng khí phát ra ngoài khí quyển, và sau đó không còn trong đất để cung cấp cho cây, do đó giảm hiệu quả bón phân.

Đã biết rằng mức sử dụng nitơ khi dùng phân bón chứa ure có thể được cải thiện bằng cách phân phối phân bón chứa ure cùng với các chất mà có khả năng ức chế hoặc giảm sự phân cắt ure bằng enzym (về tổng quan, xem tài liệu Kiss, S. Simihăian, M. (2002) Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity, ISBN 1-4020-0493-1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands). Trong số các chất ức chế ureaza có hiệu lực tốt nhất đã biết là N-alkylthiophosphoric triamit và N-alkylphosphoric triamit, ví dụ được mô tả trong EP 0 119 487.

Ngoài ra, hỗn hợp các N-alkylthiophosphoric triamit như N-(n-butyl)thiophosphoric triamit (NBPT) và N-(n-propyl)thiophosphoric triamit (NPPT) có thể được sử dụng.

Các chất ức chế ureaza này được mô tả trong US 4,530,714 và WO2009/079994, chẳng hạn. Để nhóm hợp chất này có thể hoạt động làm chất ức chế ureaza, đầu tiên cần chuyển hóa thành dạng oxo tương ứng. Dạng này sau đó phản ứng với ureaza, gây ra sự ức chế chất này.

Cần áp dụng các chất ức chế ureaza cùng với ure lên trên hoặc vào trong đất, vì điều này đảm bảo rằng chất ức chế, cùng với phân bón, sẽ tiếp xúc với đất. Hoạt chất có thể được kết hợp với ure bằng cách, chẳng hạn, hòa tan vào dạng nung chảy trước

khi tạo hạt hoặc phun hạt ure. Quy trình loại này được mô tả trong US 5,352,265, chẳng hạn. Một lựa chọn khác là áp dụng hạt ure đục hoặc trong, ở dạng dung dịch, chẳng hạn.

Các quy trình tương ứng để áp dụng, và dung môi thích hợp được mô tả trong EP-A-1 820 788, chẳng hạn.

DE-A-10 2005 015 362 mô tả các sản phẩm phản ứng của NBPT và các pyrazol.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là cung cấp hỗn hợp để xử lý phân bón chứa ure mà cho phép sự phối hợp hiệp đồng giữa ức chế ureaza và ức chế nitrat hóa.

Trong hỗn hợp này, sự phát sinh thêm amoniac mà thường xảy ra được ngăn chặn bằng cách đưa vào chất ức chế nitrat hóa.

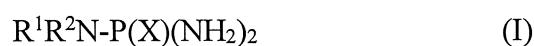
So với các chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa được sử dụng riêng rẽ, mục đích là đạt được hiệu quả tương đương ở tỷ lệ áp dụng thấp hơn.

Sự tổn thất nitơ trên phân bón chứa ure trong khi áp dụng được ngăn chặn bằng hỗn hợp theo sáng chế.

Hơn nữa, mục đích của sáng chế là cung cấp hỗn hợp để xử lý phân bón chứa ure, cụ thể hơn là để ức chế ureaza, mà sau khi sử dụng phân bón chứa ure, có thời hạn bảo quản ổn định tương đối dài, có hiệu lực cao hơn vì nó trải qua nhiều giai đoạn phân phối khác nhau, và bảo vệ hoạt chất được áp dụng lên ure khỏi phân hủy hoặc mất mát. Hỗn hợp này không ảnh hưởng bất lợi đến hoạt tính của hoạt chất.

Mục đích này đạt được theo sáng chế bằng hỗn hợp để xử lý phân bón chứa ure, chứa

a) ít nhất một (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I) và/hoặc (thio)phosphoric diamit có công thức chung (II)



với các định nghĩa như sau:

X là oxy hoặc lưu huỳnh,

R^1 và R^2 độc lập với nhau là hydro, 2-nitrophenyl, C_{1-10} alkyl, C_{3-10} xycloalkyl, C_{3-10} heteroxycloalkyl, C_{6-10} aryl, C_{6-10} heteroaryl hoặc diaminocacbonyl trong từng trường hợp được thể hoặc không được thể, R^1 và R^2 cũng có thể cùng với nguyên tử nitơ kết nối chúng tạo ra gốc dị vòng no hoặc không no 5 hoặc 6 cạnh, mà tùy ý cũng có thể chứa thêm một hoặc hai nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm gồm nitơ, oxy và lưu huỳnh, làm thành phần A,

b) axit 2-(N-3,4-dimetylpyrazol)sucxinic, cũng có thể ở dạng muối, làm thành phần B, trong đó các thành phần A và B theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:6. Tùy ý có thể dùng kèm

c) ít nhất một hợp chất chứa nhóm amino hoặc nhóm amino được thể và có điểm sôi cao hơn 100°C , làm thành phần C.

Ngoài ra, sáng chế đề xuất việc sử dụng hỗn hợp này làm chất phụ gia và vật liệu bao cho phân bón nitơ chứa ure.

Sáng chế cũng đề xuất việc sử dụng hỗn hợp này để làm giảm tổn thất nitơ trong phân bón hữu cơ, đồng cỏ hoặc trong quá trình bảo quản phân bón dạng lỏng và để làm giảm tải lượng amoniac trong chuồng nuôi động vật.

Sáng chế cũng đề xuất phân bón chứa ure chứa hỗn hợp theo sáng chế với lượng sao cho tổng lượng các thành phần A và B, tính theo ure có mặt, là 0,001% đến 0,5% khối lượng, tốt hơn là 0,02% đến 0,4% khối lượng, cụ thể hơn là từ 0,08% đến 0,25% khối lượng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, đã phát hiện rằng axit 2-(N-3,4-dimetylpyrazol)sucxinic (còn gọi là DMPSA hoặc DMPSA) trong hỗn hợp với các (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I) và/hoặc (thio)phosphoric diamit có công thức chung (II) tạo ra hỗn hợp có hoạt tính hiệp đồng để xử lý phân bón chứa ure.

Theo sáng chế, đã có thể giảm ít đáng kể lượng thường dùng của lần lượt chất ức chế ureaza (thành phần A) và chất ức chế nitrat hóa (thành phần B), mà không mất đáng kể hoạt tính, nghĩa là tổng lượng hoạt chất trong hỗn hợp chỉ bằng khoảng một nửa so với trường hợp sử dụng các chất riêng biệt.

Như đã chỉ ra trên đây, enzym ureaza thủy phân ure tương đối nhanh thành amoniac và cacbon dioxit. Bằng cách sử dụng các chất ức chế ureaza, quá trình này có thể được làm chậm hoặc trễ lại.

Các chất ức chế nitrat hóa ngăn chặn sự chuyển hóa sớm của nitơ trong phân bón thành nitrat, mà có thể dễ dàng bị rửa trôi bởi nước mưa, chẳng hạn, và do đó là tổn thất đối với cây.

Các chất ức chế nitrat hóa điển hình như 3,4-dimethylpyrazol hoặc 3,4-dimethylpyrazol phosphat thường gây ra sự phát sinh amoniac đáng kể từ phân bón chứa ure, vì những lý do bao gồm thực tế rằng độ pH duy trì ở khoảng bazơ lâu hơn sau khi thủy phân. Ở mức pH tăng cao, khả năng phát sinh amoniac là cao hơn đáng kể so với ở mức pH thấp hơn. Trong khi việc sử dụng chất ức chế nitrat hóa kèm theo sự giảm hình thành N_2O và sự giảm rửa trôi nitrat, tuy nhiên tác dụng mong muốn này phải đổi lại bằng sự phát sinh amoniac tăng cao và do đó tổn thất nitơ qua amoniac.

Do đó, thông thường, chất ức chế ureaza được sử dụng trên phân bón chứa ure, mà không phải là chất ức chế nitrat hóa.

Theo sáng chế, hiện đã phát hiện rằng các (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I) và, tương ứng các (thio)phosphoric diamit có công thức chung (II), đặc biệt là N-(n-butyl)thiophosphoric triamit (NBPT) hoặc N-(n-propyl)thiophosphoric triamit (NPPT), ngăn chặn hoặc hạn chế sự phát sinh amoniac từ ure và sự phát sinh thêm amoniac khi sử dụng axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic làm chất ức chế nitrat hóa. Theo đó, không chỉ sự nitrat hóa bị ức chế đủ bởi chất ức chế nitrat hóa được sử dụng, và sự tổn thất khí cười được giảm mạnh, mà cả sự tổn thất cũng được giảm mạnh, và do đó ure được ổn định lâu dài hơn.

Tác dụng này xảy ra đặc biệt khi sử dụng chất ức chế nitrat hóa theo sáng chế kết hợp với chất ức chế ureaza theo sáng chế. Sự ức chế nitrat hóa và ức chế ureaza được duy trì đồng thời, trong khi đó lượng cả hai hoạt chất được sử dụng giảm đi.

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, hiệu quả kết hợp có thể dựa trên tác dụng giảm bớt của chất ức chế nitrat hóa kết hợp với sự giải phóng chậm của nitơ amoni. Axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic tan trong nước và phân cực hơn so với các chất ức chế nitrat hóa khác. Để hiệu quả thực hiện được, đầu tiên thường cần liên kết cộng hóa trị với axit succinic không xảy ra trong đất. Hiệu quả này khởi đầu cùng với sự giải

phóng chậm nitơ amoni, và do đó hiệu quả ức chế nitrat hóa và hiệu quả ức chế ureaza được duy trì trong sự gắn kết lẫn nhau và sự tăng cường lẫn nhau theo thời gian.

Việc sử dụng thêm hợp chất amin làm thành phần C, như đề cập trong WO 2009/079994, có thể được bỏ qua theo sáng chế, điều này cho phép tiết kiệm về mặt thành phần. Tuy nhiên, theo sáng chế có thể sử dụng kèm hợp chất amin của thành phần C. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, việc sử dụng thành phần có tính bazơ, phân cực này có thể được bỏ qua nhờ hiệu quả của chất ức chế nitrat hóa, mà có tính bazơ và phân cực nhẹ.

Các thử nghiệm sàng lọc với DMPSA và NBPT cho thấy rằng trong vài ngày đầu tiên áp dụng, chất ức chế ureaza ức chế đủ sự thủy phân ure mà chất ức chế nitrat hóa không có bất kỳ tác dụng bất lợi nào trên đó.

Lượng chất ức chế nitrat hóa giảm tới 70% (so với lượng áp dụng khi chất ức chế nitrat hóa là chất phụ gia duy nhất) là đủ để ức chế sự nitrat hóa trong toàn bộ quá trình sử dụng. Sử dụng chất ức chế ureaza để làm chậm sự giải phóng amoni vào những ngày đầu sau khi áp dụng.

Trong khi đó trong trường hợp sử dụng đơn độc, chỉ một phần ba lượng thường dùng của chất ức chế nitrat hóa gây ra sự gia tăng mạnh trong phát sinh amoni, đó không phải là trường hợp sử dụng tổ hợp chứa NBPT. Mặt khác, chỉ có một phần ba lượng thường dùng của chất ức chế nitrat hóa làm giảm mạnh sự phát sinh khí cười.

Kết quả là, trong trường hợp dùng đồng thời chất ức chế nitrat hóa DMPSA với chất ức chế ureaza NBPT, hiệu quả của hai chất ức chế được duy trì và tăng cường lẫn nhau theo cách làm cho tổng lượng mà cả hai hoạt chất được sử dụng có thể chỉ hơn một nửa.

So với lượng thường dùng mà các chất riêng rẽ được sử dụng khi dùng đơn độc, lượng này có thể giảm tới 2/3 đối với DMPSA (ví dụ, từ 0,36% đến 0,12% khối lượng), đối với NBPT lên đến 1/3 (ví dụ, từ 0,06% đến 0,04% khối lượng, trong mỗi trường hợp tính theo ure. Bình thường, do DMPSA được sử dụng với lượng lớn hơn đáng kể so với NBPT, mức giảm lượng mạnh lượng chất này thậm chí còn đáng kể hơn.

Sử dụng ít nhất một (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I) và/hoặc (thio)phosphoric diamit có công thức chung (II) làm thành phần A. Các hợp chất này có thể là các hợp chất riêng rẽ hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất như vậy. Chẳng hạn, chúng có thể là các hỗn hợp loại được mô tả trong EP-A-1 820 788.

Các gốc R^1 và R^2 mỗi gốc có thể không được thế hoặc được thế, bằng halogen và/hoặc nitro, chẳng hạn.

Ví dụ về các nhóm alkyl là metyl, etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, isooctyl, nonyl, isononyl, dexyl và isodexyl. Các nhóm xycloalkyl là, ví dụ, xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl và xyclooctyl; các nhóm aryl là, ví dụ, phenyl hoặc naphtyl, hoặc, ở dạng được thế, 2-nitrophenyl. Ví dụ về các gốc dị vòng R_1R_2N- là các nhóm piperazinyl, morpholinyl, pyrrolyl, pyrazolyl, triazolyl, oxazolyl, thiazolyl hoặc imidazolyl.

Các hợp chất loại này đã biết là các chất ức chế ureaza theo tài liệu EP 0 119 487, WO 00/58317 và EP 1 183 220, chẳng hạn.

Một ví dụ về các hợp chất có công thức (II) là phenyl phosphorodiamidat.

Các chế phẩm được ưu tiên là các chế phẩm chứa Nnbutylthiophosphoric triamit (NBPT) là một trong số các hoạt chất hoặc là hoạt chất duy nhất (thành phần A). Hoạt chất khác, nếu được dùng, tốt hơn là dẫn xuất được chọn từ nhóm gồm N-xyclohexyl-, N-pentyl-, N-isobutyl- và N-propylphosphoric triamit và các thiophosphoric triamit tương ứng. Các chế phẩm đặc biệt được ưu tiên là các chế phẩm chứa NBPT với lượng từ 40% đến 95% khối lượng, tốt hơn là từ 60% đến 80% khối lượng, trong từng trường hợp dựa trên tổng khối lượng thành phần hoạt tính của thành phần A.

Đặc biệt ưu tiên sử dụng NBPT đơn độc làm thành phần A.

Các thiophosphoric triamit đã biết là được chuyển hóa tương đối dễ dàng thành các phosphoric triamit tương ứng. Nói chung, do độ ẩm không thể được loại bỏ hoàn toàn, thiophosphoric triamit và phosphoric triamit tương ứng thường có mặt trong hỗn hợp với chất kia. Do đó, trong bản mô tả, thuật ngữ “(thio)phosphoric triamit” không chỉ xác định lần lượt các thiophosphoric triamit và phosphoric triamit tinh khiết, mà cả hỗn hợp của chúng.

Đặc biệt ưu tiên các N-alkylthiophosphoric triamit (với $X = S$ và $R_2 = H$) và các N-alkylphosphoric triamit (với $X = O$ và $R_2 = H$).

Các chất ức chế ureaza loại này có thể được điều chế, ví dụ, bằng các phương pháp đã biết từ thiophosphoryl clorua, các amin bậc một hoặc bậc hai, và amoniac, như được mô tả trong US 5,770,771, chẳng hạn. Trong phản ứng như vậy, ở bước đầu tiên, thiophosphoryl clorua được cho phản ứng với một đương lượng amin bậc một hoặc bậc hai, với sự có mặt của bazơ, và sau đó sản phẩm được cho phản ứng với lượng dư amoniac để tạo ra sản phẩm cuối.

Các chất ức chế ureaza thích hợp khác được mô tả trong WO 00/61522, WO 00/58317, WO 02/083697, WO 01/87898, WO 2006/010389, chẳng hạn. Các hợp chất được mô tả trong các tài liệu này, ví dụ, các thiophosphoric triamit, các (thio)phosphoric triamit được thể dị vòng, các N-(2-pyrimidinyl)(thio)phosphoric triamit và N-phenylphosphoric triamit.

EP-A-1 820 788 mô tả cụ thể hơn về hỗn hợp chứa N-(n-butyl)thiophosphoric triamit và N-(n-propyl) thiophosphoric triamit.

Các hỗn hợp này có thể được đặc biệt ưu tiên sử dụng theo sáng chế, ngoài việc sử dụng các hợp chất riêng rẽ.

Các (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I), và/hoặc các (thio)phosphoric diamit có công thức chung (II), mà được sử dụng làm thành phần A, có thể là các chất tinh khiết hoặc có thể là hỗn hợp của hai hay nhiều chất tinh khiết. Chúng cũng có thể vẫn chứa các sản phẩm phụ từ quy trình tổng hợp hoạt chất. Nói chung, độ tinh khiết của thành phần A ít nhất là 70%.

Để làm thành phần B, hỗn hợp theo sáng chế chứa axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic (DMPSA) làm hợp chất pyrazol với tác dụng ức chế nitrat hóa. Hợp chất này đã biết qua giải pháp kỹ thuật đã biết và được mô tả, ví dụ trong WO 96/24566, WO 2011/032904 và WO 2013/121384.

Axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic thường là hỗn hợp chất đồng phân chứa axit 2-(3,4-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)succinic và axit 2-(2,3-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)succinic, tốt hơn là theo tỷ lệ khoảng 80:20. Cũng có thể sử dụng một trong số các hoạt chất riêng rẽ. Tương tự, cũng có thể sử dụng muối của (các) hợp chất đã nêu, ví

dự muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ hoặc muối amoni, tốt hơn là muối kim loại kiềm.

Axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic có thể được điều chế bằng quy trình bất kỳ thích hợp, ví dụ quy trình được mô tả chung trong WO 96/24566. Việc điều chế tốt hơn là được thực hiện bằng phản ứng giữa 3,4-dimethylpyrazol và axit maleic hoặc anhydrit maleic. Phản ứng này thường được tiến hành trong môi trường axit. Về quy trình điều chế 3,4-dimethylpyrazol, có thể tham khảo tài liệu Noyce et al., Jour. of Org. Chem. 20, 1955, trang 1681 đến 1682. Cũng có thể tham khảo EP-A-0 474 037, DE-A-3 840 342 và EP-A-0 467 707, và cả EP-B-1 120 388.

Để tinh chế 3,4-dimethylpyrazol, có thể tham khảo DE-A-10 2009 060 150.

Phản ứng này được thực hiện tốt ở nhiệt độ từ 0 đến 150°C, tốt hơn là từ 50 đến 120°C, cụ thể hơn là từ 70 đến 105°C ở áp suất khí quyển khi không có mặt dung môi hoặc, tốt hơn là, trong dung môi trơ, như nước, axetonitril hoặc dimetyl sulfoxit. Các dung môi thích hợp khác là rượu, ete, keton, nước, và cả các alkan. Phản ứng trong axit hữu cơ như axit axetic cũng có thể thích hợp. Sản phẩm có thể được tinh chế bằng phương pháp kết tinh lại, bằng cách hấp thụ vào dietyl ete, chẳng hạn.

Có thể hòa tan anhydrit maleic trong nước và thực hiện phản ứng để tạo ra axit maleic. Sau đó, dung dịch nước chứa 3,4-dimethylpyrazol có thể được bổ sung vào. Phản ứng có thể diễn ra, ví dụ, ở nhiệt độ khoảng 100°C, như ví dụ từ 70 đến 105°C. Vì trong các điều kiện phản ứng mà ở đó phản ứng thường được tiến hành, 3,4-dimethylpyrazol bị tautome hóa, hoặc hiện tượng tautome hóa ở vị trí 3,5 của vòng pyrazol có thể được loại bỏ bằng cách thế trên nitơ, thường không thể tránh khỏi việc tạo ra hỗn hợp chất đồng phân của axit succinic được thể thu được, chứa các chất đồng phân cấu trúc.

Đặc biệt ưu tiên, axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic được điều chế bằng phản ứng giữa 3,4-dimethylpyrazol và axit maleic, anhydrit maleic hoặc hỗn hợp axit maleic/anhydrit maleic khi không có mặt dung môi hoặc chất pha loãng hữu cơ và sau đó kết tinh từ sản phẩm phản ứng thu được khi không có mặt dung môi hoặc chất pha loãng hữu cơ.

Theo sáng chế, đã phát hiện rằng sản phẩm thu được ở độ tinh khiết và hiệu suất cao nếu không sử dụng dung môi hoặc chất pha loãng hữu cơ trong quá trình điều chế và kết tinh.

Sự có mặt của lượng nhỏ dung môi hoặc chất pha loãng hữu cơ trong phản ứng hoặc quá trình kết tinh có thể chấp nhận được. Theo sáng chế, không quá 10%, tốt hơn là không quá 5%, tốt hơn nữa là không quá 2,5% khối lượng dung môi hoặc chất pha loãng hữu cơ có thể được chấp nhận, tính theo dung môi hoặc chất pha loãng vô cơ được sử dụng trong quy trình. Đặc biệt ưu tiên khi các dung môi hoặc chất pha loãng hữu cơ được loại bỏ hoàn toàn trong quá trình phản ứng và kết tinh.

Tốt hơn nếu phản ứng được thực hiện trong nước làm dung môi, và việc kết tinh diễn ra từ sản phẩm phản ứng trong nước.

Ở đây, có thể cho các dung dịch hoặc hồ nước chứa 3,4-dimethylpyrazol và/hoặc axit maleic và/hoặc anhydrit maleic phản ứng. Đặc biệt ưu tiên khi cả 3,4-dimethylpyrazol và axit (hoặc anhydrit) maleic được sử dụng ở dạng dung dịch hoặc hồ nước.

Tốt hơn nếu việc kết tinh diễn ra bằng cách làm mát sản phẩm phản ứng trong nước. Ở đây, có thể sử dụng các tinh thể mầm để khởi đầu sự kết tinh.

Axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic thu được sau khi kết tinh tốt hơn là có độ tinh khiết ít nhất 99,7%, tốt hơn nữa là ít nhất 99,9%. Tốt hơn nếu độ tinh khiết thu được sớm ngay sau khi kết tinh lần đầu.

Bằng cách sử dụng sản phẩm phản ứng của 3,4-dimethylpyrazol với axit maleic, có thể làm giảm sự bay hơi mạnh của 3,4-dimethylpyrazol.

Ngoài các thành phần A và B, tùy ý cũng có thể sử dụng thành phần C. Tuy nhiên, tốt hơn nếu không sử dụng thành phần C.

Phân đoạn thành phần A và B trong hỗn hợp theo sáng chế tốt hơn là chiếm từ 70% đến 100%, tốt hơn nữa là từ 90% đến 100% khối lượng. Thành phần A có mặt với tỷ lệ khối lượng so với thành phần B là từ 1:1 đến 1:6, tốt hơn là từ 1:1,5 đến 1:5, tốt hơn nữa là từ 1:2 đến 1:4,5, cụ thể là từ 1:2,5 đến 1:4.

Theo sáng chế, không cần cho thành phần B phản ứng hóa học với thành phần A, như được mô tả, ví dụ, trong DE-A-10 2006 015 362. Kết quả là, lượng các thành phần

A và B có thể thay đổi trong khoảng rộng hơn đáng kể, và đáp ứng như cầu của lĩnh vực áp dụng tương ứng.

Do đó, ưu tiên sử dụng thành phần A và thành phần B riêng rẽ.

Theo sáng chế, đã phát hiện rằng tổ hợp của axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic với thành phần A tạo ra chất ức chế nitrat hóa hữu hiệu trong phân bón chứa ure, chất ức chế mà cũng như các ưu điểm đã nêu trên đây về mặt bảo quản, và cả sau khi phân phối vào đất, còn thể hiện độ bay hơi giảm hoặc tồn thất giảm.

Hơn nữa, axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic đã được phát hiện là chất ức chế nitrat hóa đặc biệt hữu hiệu với độ bay hơi thấp và độc tính thấp. Do đó, sáng chế đề xuất tổ hợp cụ thể của axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic với thành phần A.

Việc sử dụng hỗn hợp chứa thành phần A, đặc biệt là NBPT, và axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic với phân bón chứa ure đã được chứng tỏ là thích hợp. Hỗn hợp phân bón loại này tốt hơn là chứa từ 100 đến 3000 ppm khối lượng, dựa trên lượng ure trong phân bón, chất ức chế nitrat hóa (0,01% đến 0,3% khối lượng), tốt hơn là từ 0,03% đến 0,2% khối lượng DMPSA, tốt hơn nữa là từ 0,04% đến 0,18% khối lượng DMPSA.

Hỗn hợp phân bón chứa ure tốt hơn là chứa 100% đến 800% khối lượng ppm, dựa trên lượng phân bón, thành phần A (0,01% đến 0,08% khối lượng), tốt hơn là từ 0,01% đến 0,07% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,018% đến 0,06% khối lượng thành phần A, đặc biệt là NBPT.

Trong phân bón, các thành phần A và B tốt hơn là theo tỷ lệ khối lượng trong khoảng từ 1:1 đến 1:6, tốt hơn nữa là từ 1:1,5 đến 1:5, còn tốt hơn nữa là từ 1:2 đến 1:4,5, đặc biệt là từ 1:2,5 đến 1:4.

Các hỗn hợp phân bón được sản xuất bằng phương pháp sau đây đã được chứng tỏ là đặc biệt thích hợp về mặt hoạt tính tốt trong thời gian dài của chúng:

Hạt phân bón đục được tẩm hoặc bao bằng axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic, bằng cách sây phun với dung dịch chất ức chế nitrat hóa và làm khô lại. Phương pháp này đã biết qua, ví dụ, tài liệu DE-A-41 28 828, được viện dẫn đầy đủ trong bản mô tả. Việc hàn kín các hạt đục đã tẩm bằng sáp parafin, được đề

xuất thêm trong tài liệu này, tường không cần thiết, vì độ bay hơi của chất ức chế nitrat hóa theo sáng chế thấp hơn đáng kể.

Axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic cũng có thể được bổ sung vào trong quá trình sản xuất phân bón thực tế, ví dụ, trong huyền phù đặc.

Nếu cần, phân bón vô cơ cũng có thể được xử lý bằng các axit đa chức, như được mô tả trong WO 98/05607/EP-B-0 971 526.

Các chất ức chế nitrat hóa thường được áp dụng vào đất với lượng 100 g/ha đến 10 kg/ha. Theo sáng chế, lượng này có thể giảm xuống còn 30 g/ha đến 3 kg/ha.

Việc phân phối các chế phẩm phân bón dạng lỏng có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách bón tưới có hoặc không có lượng dư nước, như được mô tả trong DE-C-102 30 593.

Trong ngữ cảnh sử dụng làm chất ức chế nitrat hóa, axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic, mà có thể được điều chế theo cách đơn giản từ các sản phẩm ban đầu rẻ tiền, là đáng lưu ý đặc biệt là ở chỗ nó ức chế hiệu quả sự nitrat hóa nitơ amoni trong đất trong khoảng thời gian dài.

Một yếu tố khác là ở chỗ hợp chất này có các đặc tính độc học có lợi, có áp suất hơi thấp, và được hấp thu tốt vào đất. Kết quả của việc này là axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic không được phát sinh vào khí quyển bằng cách thăng hoa ở mức đáng kể bất kỳ, cũng như không dễ rửa trôi qua nước. Kết quả là, đầu tiên, có các ưu điểm về kinh tế, như mức độ lợi nhuận cao về mặt hiệu quả kéo dài của chất ức chế nitrat hóa, và, hơn nữa, có các ưu điểm về mặt môi trường như giảm gánh nặng lên không khí (giảm khí môi trường) và lên nước bề mặt và nước ngầm. Trong đất, tốc độ khuếch tán của 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic là tương tự như tốc độ khuếch tán của nitrat hoặc amoni, và do đó chất này có thể hoạt động một cách tối ưu.

Ngoài các thành phần A và B, tùy ý, cũng có thể sử dụng thành phần C.

Thành phần C bao gồm ít nhất một nhóm amino, ví dụ, nhóm amino bậc nhất, bậc hai hoặc bậc ba, các nhóm chức và gốc mong muốn bất kỳ khác, như các nhóm hydroxyl, halogen, carboxyl, carbamoyl, cacbonyl, oxyalkyl, mercapto, M-sulfido, sulfoxy, sulfo, phospho, siloxy, amino, amido, imino, imido, oxyamido, v.v., có thể có

trong hợp chất. Thành phần C được giải thích chi tiết hơn sau đây, dưới dạng amin làm ví dụ. Phần giải thích này cũng áp dụng chung cho thành phần C.

Hoạt chất của thành phần A chỉ có thời hạn bảo quản hạn chế. Nhiệt độ càng cao, thời hạn bảo quản càng ngắn. Ví dụ, nói chung nếu ure được bảo quản trong điều kiện nhiệt đới, trên 60% hoạt chất trải qua quá trình phân hủy sau khi bảo quản trong khoảng bốn tuần. Tuy nhiên, để đưa ure được làm ổn định bằng hoạt chất ra thị trường, việc đưa hoạt chất vào ure và bảo quản phân bón đã xử lý chờ phân phối là vấn đề sống còn.

Theo sáng chế, đã phát hiện rằng hoạt chất được đưa vào ure, của thành phần A, thường có thời hạn bảo quản dài hơn đáng kể (ít nhất 2-3 tháng) khi được sử dụng kết hợp với ít nhất một amin có điểm sôi trên 100°C, làm thành phần C. Amin của thành phần C này tốt hơn là có điểm sôi trên 150°C, tốt hơn nữa là trên 200°C ở áp suất môi trường (100 KPa (1 bar)). Các amin cần quan tâm có thể là amin bậc một, bậc hai hoặc bậc ba hoặc polyamin mà mang hai hoặc nhiều nhóm amin này. Ưu tiên sử dụng các amin bậc hai và/hoặc bậc ba làm amin. Đặc biệt ưu tiên sử dụng các amin bậc ba, mà cũng có thể có mặt ở dạng polyme. Ưu tiên sử dụng các amin mà không tham gia phản ứng hóa học bất kỳ với hoạt chất của thành phần A hoặc với dung môi của thành phần C, mà cũng tùy ý được sử dụng. Ví dụ, các amin của thành phần C được chọn từ metyldietanolamin, tetrahydroxypropyletylendiamin, trimetylamin, ethyletanolamin, N,N,N',N'-tetrametyl-1,6-hexanediamin, N,N',N''-tris(dimetylaminopropyl) hexahydrotriazin, 2,2'-dimorpholinyldietyl ete hoặc hỗn hợp của chúng.

Thành phần C được sử dụng với lượng đủ để làm tăng thời hạn bảo quản của hoạt chất của thành phần A trong phân bón chứa ure. Thành phần C tốt hơn là cần được sử dụng với lượng ít nhất 0,2 lần lượng mol của thành phần A, tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 3 lần lượng mol, đặc biệt tốt hơn là từ 1 đến 2 lần lượng mol.

Các amin có điểm sôi cao có ưu điểm trong việc áp dụng vì các lý do về mùi và cũng như việc bảo vệ khỏi nổ.

Rất bất ngờ, các amit, như N-metylpyrrolidon (NMP), ví dụ, không thể hiện hoạt tính làm ổn định.

Hiệu quả làm ổn định độc lập với việc sử dụng kèm dung môi. Việc bổ sung amin thể hiện hiệu quả làm ổn định cả khi NMP được sử dụng và khi các alkylendiols như 1,2-propanediol được sử dụng làm dung môi.

Ngoài ra, thông qua việc bổ sung các chất phụ trợ dạng polyme có thể tăng hiệu quả làm ổn định thêm nữa.

Các hỗn hợp theo sáng chế có thể chỉ chứa cả thành phần A, B và tốt hơn là cả thành phần C. Trong trường hợp đó, ví dụ, thành phần C có thể hoạt động làm dung môi cho thành phần A, tạo ra chế phẩm dạng lỏng hoặc chế phẩm dễ nung chảy. Theo sáng chế, cũng có thể sử dụng các hỗn hợp rắn của các thành phần A, B và tùy ý thành phần C, và cả hỗn hợp ở dạng nhũ tương hoặc dạng phân tán.

Theo một phương án của sáng chế, hỗn hợp này có thể chứa thêm dung môi cho các (thio)phosphoric triamit, dưới dạng thành phần D. Trong trường hợp đó có thể sử dụng mọi dung môi thích hợp. Các dung môi được dự tính thường là các hợp chất phân cực và do đó có đủ khả năng hòa tan thành phần A. Tốt hơn là chúng cần có điểm sôi đủ cao, và nhờ đó, khi áp dụng, khó xảy ra sự bay hơi lượng đáng kể dung môi. Ví dụ về các dung môi thích hợp là rượu, amin, dẫn xuất của axit carboxylic như este, amit, dẫn xuất của ure, các hợp chất được halogen hóa, các hợp chất thơm được thế, và hỗn hợp của chúng. Dung môi thích hợp được mô tả trong EP-A-1 820 788, chẳng hạn. Các dung môi thích hợp có thể là nước, rượu, glycol và cả NMP hoặc dimethyl phtalat. Ví dụ về các chế phẩm lỏng thích hợp có trong WO 07/22568. Trong đó các dung môi dựa trên glycol hoặc dẫn xuất glycol được mô tả. Ví dụ về các glycol thích hợp là propylen glycol và dipropylen glycol. Các glycol có thể được mô tả chung là các C2-10 alkylenediol tận cùng. Ví dụ về các glycol khác là neopentyl glycol, pinacol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-1,3-hexandiol, 2-ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, isobuten glycol, 2,3-dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-diphenyl-1,3-propandiol, 3-methyl-1,3-butandiol. Ví dụ về các glycol vòng là 1,4-cyclohexandimetanol và pxylylen glycol. Ví dụ về các polyglycol là polyetylen glycol và polypropylen glycol. Các dẫn xuất thích hợp có thể là este như các stearat hoặc caprylat. Cũng có thể sử dụng, ví dụ, glyxerol hoặc các este của glyxerol. Các dung môi thích hợp khác có thể là các amit lỏng, 2-pyrrolidon và các N-alkyl-2-pyrrolidon như NMP. Một dung môi được ưu tiên là dimethyl phtalat. Tốt hơn là không sử dụng dung môi như vậy.

Để thay thế, cũng có thể sử dụng các chế phẩm rắn, mà cũng như hỗn hợp có thể chứa các chất phụ gia như chất độn, chất kết dính hoặc chất trợ kết hạt như vôi, thạch cao, silic dioxit hoặc kaolinit. Đồng thời, ngoài các thành phần A và B, các hỗn hợp theo sáng chế cũng có thể chứa các dung môi hoặc hỗn hợp dung môi và chất phụ gia, và có thể ở dạng huyền phù.

Theo sáng chế, có thể có thêm thành phần E trong hỗn hợp, bao gồm các polyme ở dạng hòa tan hoặc phân tán. Các polyme được ưu tiên trong trường hợp đó là các polyme mà không tham gia phản ứng hóa học với các thành phần A và B. Các polyme này có thể ở dạng dung dịch, nhũ tương hoặc dạng phân tán. Ưu tiên sử dụng các polyme hòa tan, mà tốt hơn là có phân tử lượng trung bình số ít nhất 5000. Các polyme thích hợp có thể thu được từ các monome vinyl, như ví dụ từ styren hoặc (met)acrylat hoặc acrylonitril. Ví dụ có thể sử dụng các polystyren hòa tan, các polyme polystyren-acrylonitril hòa tan, hoặc các polyme loại này chứa cao su ghép. Các polyester hoặc polyalkylen glycol, ví dụ, cũng có thể được sử dụng. Sự ổn định các chất ức chế ureaza của thành phần A được cải thiện thêm bằng cách bổ sung các polyme này. Chúng cũng có thể được sử dụng cho hỗn hợp giải phóng chậm, giải phóng có kiểm soát. Các thành phần có mặt trong hỗn hợp tốt hơn là với lượng đưa ra sau đây.

Phân đoạn amin của thành phần C trong hỗn hợp theo sáng chế, nếu có mặt, tốt hơn là từ 1% đến 50%, tốt hơn nữa là từ 2% đến 40%, đặc biệt là từ 3% đến 35% khối lượng. Nếu dung môi cũng được sử dụng, dưới dạng thành phần D, phân đoạn dung môi trong hỗn hợp tốt hơn là từ 10% đến 94%, tốt hơn nữa là từ 20% đến 88%, cụ thể hơn là từ 30% đến 82% khối lượng. Lượng polyme tùy ý thành phần E tốt hơn là từ 0% đến 70%, tốt hơn nữa là từ 0% đến 50%, cụ thể hơn là từ 0% đến 25% khối lượng. Khi thành phần E có mặt, lượng thành phần này tốt hơn là từ 0,5% đến 70%, tốt hơn nữa là từ 1% đến 50%, cụ thể hơn là từ 2% đến 25% khối lượng. Tổng lượng các thành phần A, B và tùy ý C, D và E tạo ra 100% khối lượng.

Các hỗn hợp theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách trộn đơn giản các thành phần A, B và, các thành phần C đến E nếu được sử dụng. Việc trộn này cũng có thể được thực hiện ở nhiệt độ tăng cao từ 30 đến 60°C, chẳng hạn. Trình tự bổ sung các thành phần riêng biệt trong quy trình này là tùy ý. Nếu dung môi cũng được sử dụng, thông thường, đầu tiên các thành phần A và B và tùy ý thành phần C được hòa

tan trong dung môi, và sau đó polyme của thành phần E được đưa vào. Nếu cần đun nóng hỗn hợp trong quá trình điều chế, ưu tiên bổ sung thành phần A cuối cùng.

Các hỗn hợp theo sáng chế được sử dụng làm chất phụ gia hoặc vật liệu bao cho phân bón nitơ chứa ure.

Dưới dạng chất phụ gia, chúng có thể được phân phối trước, sau hoặc cùng với phân bón nitơ chứa ure. Hỗn hợp theo sáng chế trong trường hợp đó có thể được nung chảy từ phân bón nitơ chứa ure. Phổ biến hơn, hỗn hợp theo sáng chế được kết hợp vào phân bón nitơ chứa ure, ở dạng nung chảy, chẳng hạn, hoặc được áp dụng dưới dạng vật liệu bao vào phân bón nitơ chứa ure. Nếu được sử dụng kèm làm chất phụ gia cho phân bón nitơ chứa ure, các hỗn hợp theo sáng chế tốt hơn là được dùng với lượng từ 0,001% đến 0,5% khối lượng, dựa trên khối lượng ure trong phân bón nitơ và dựa trên các thành phần A và B trong hỗn hợp.

Song song với khả năng cải thiện việc sử dụng nitơ trong phân bón vô cơ và hữu cơ chứa ure, việc sử dụng các chế phẩm có hiệu quả ở chỗ có sự gia tăng - trong một số trường hợp là tăng đáng kể - năng suất hoặc sản lượng sinh khối của cây trồng.

Tương tự, các hỗn hợp theo sáng chế có thể được bổ sung vào phân bón hữu cơ, như phân bón lỏng, ví dụ, trong quá trình bảo quản thực tế của phân bón như vậy, để nhờ đó ngăn sự tổn thất nguồn dinh dưỡng nitơ, nhờ sự chuyển hóa chậm các dạng nitơ riêng biệt thành các hợp chất nitơ khí, mà do đó dễ bay hơi, và kết quả là đồng thời để góp phần làm giảm tải lượng amoniac trong chuồng nuôi động vật. Hơn nữa, các hỗn hợp theo sáng chế có thể được sử dụng trên rơm rạ nông nghiệp và đồng cỏ nhằm mục đích làm giảm tổn thất nitơ dạng khí và để ngăn trường hợp rửa trôi nitrat.

Các hỗn hợp theo sáng chế có thể thể hiện hoạt tính sinh học cao một cách bất ngờ và có thể dẫn đến tỷ lệ tăng năng suất đặc biệt cao.

Trong ngữ cảnh này, việc các chế phẩm theo sáng chế có được kết hợp bằng cách nung chảy, ví dụ, vào phân bón hoặc có được áp dụng ở dạng áp dụng lên bề mặt phân bón hoặc áp dụng tách riêng khỏi việc phân phối phân bón, ở dạng, ví dụ, thể đặc (huyền phù), dung dịch hoặc chế phẩm phối chế hay không là không quan trọng.

Theo sáng chế, đặc biệt ưu tiên việc sử dụng các hỗn hợp theo sáng chế làm vật liệu bao cho phân bón nitơ chứa ure.

Sáng chế cũng đề xuất phân bón chứa ure chứa hỗn hợp như được mô tả trên đây với lượng sao cho tổng lượng các thành phần A và B, dựa trên lượng ure có mặt, là từ 0,02% đến 0,38% khối lượng. Lượng các thành phần A và B, dựa trên lượng ure có mặt, tốt hơn là từ 0,04% đến 0,27% khối lượng, cụ thể hơn là từ 0,058% đến 0,24% khối lượng. Trong phân bón chứa ure, hỗn hợp này tốt hơn là được áp dụng lên bề mặt phân bón chứa ure.

Phân bón chứa ure đầu tiên có nghĩa là bản thân ure. Về chất lượng phân bón thương mại thông thường, ure có độ tinh khiết ít nhất 90%, và có thể ví dụ ở dạng tinh thể, được tạo hạt, nén, phun hạt hoặc nghiền. Ngoài ra, thuật ngữ này cũng được dự định để bao gồm các hỗn hợp chứa ure với một hoặc nhiều phân bón nitơ khác như amoni sulfat, amoni nitrat, amoni clorua, xyanamit, dixyandiamit (DCD) hoặc canxi nitrat, và cả phân bón giải phóng chậm, ví dụ các sản phẩm ngưng tụ ure-formaldehyt, ure-axetaldehyt hoặc ure-glyoxal. Ngoài ra, cũng bao gồm phân bón đa dinh dưỡng chứa ure cũng như nitơ cũng bao gồm ít nhất một chất dinh dưỡng khác như phospho, kali, magie, canxi hoặc lưu huỳnh. Các nguyên tố vi lượng bo, sắt, đồng, kẽm, mangan hoặc molybden cũng có thể có mặt. Tương tự, các phân bón đa dinh dưỡng chứa ure loại này cũng có thể ở dạng được tạo hạt, nén, phun hạt hoặc nghiền hoặc ở dạng hỗn hợp tinh thể. Hơn nữa cũng bao gồm các phân bón chứa ure dạng lỏng như dung dịch amoni nitrat-ure hoặc phân bón lỏng, huyền phù đặc và bùn thải trong sản xuất khí sinh học. Phân bón chứa ure có thể bao gồm thêm một hoặc nhiều hoạt chất khác như, ví dụ, chất ức chế nitrat hóa, chất diệt cỏ, chất diệt nấm, thuốc trừ sâu, chất điều hòa sinh trưởng, hormon, pheromon hoặc các chất bảo vệ thực vật khác hoặc chất phụ gia cho đất với lượng từ 0,01% đến 20% khối lượng.

Phân bón theo sáng chế thu được bằng cách trộn các hỗn hợp theo sáng chế, ở dạng lỏng hoặc rắn, với phân bón chứa ure, hoặc kết hợp chúng vào phân bón bằng cách tạo hạt, nén hoặc phun hạt, bằng cách bổ sung hỗn hợp phân bón tương ứng hoặc vào bột nhão hoặc sản phẩm nung chảy. Đặc biệt ưu tiên các hỗn hợp theo sáng chế được áp dụng lên bề mặt hạt đục, hạt nén, hoặc hạt trong của phân bón chứa ure, bằng cách phun, rắc bột hoặc tắm, chẳng hạn. Việc này cũng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các chất phụ trợ khác như chất thúc đẩy kết dính hoặc các vật liệu tạo vỏ. Ví dụ về các thiết bị thích hợp để thực hiện việc áp dụng như vậy bao gồm tắm, trống, máy trộn hoặc thiết bị tăng sôi, mặc dù việc áp dụng cũng có thể thực hiện được bằng

bằng tải hoặc các điểm xả của chúng hoặc bằng băng tải khí nén dùng cho chất rắn. Tương tự, cũng có thể xử lý cuối cùng bằng tác nhân chống đóng bánh và/hoặc tác nhân chống bụi. Phân bón theo sáng chế, hoặc hỗn hợp, được sử dụng trong ngữ cảnh bón phân bằng phân bón chứa ure. Tốt hơn là việc áp dụng diễn ra trên đất được khai thác nông nghiệp hoặc đất vườn.

Sáng chế được minh họa bởi các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ dưới đây, các thuật ngữ sau có nghĩa dưới đây:

NBPT N-(n-butyl)thiophosphoric triamit = chất ức chế ureaza UI
DMPSA axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)sucxinic = chất ức chế nitrat hóa NI

A. Các ví dụ điều chế axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)sucxinic (DMPSA)

Ví dụ 1

9,6 g 3,4-dimethylpyrazol (0,1 mol) và 9,8 anhydrit maleic (0,1 mol) được đun nóng trong 50 ml axit axetic 50% đến 100°C. Sau 16 giờ, hỗn hợp phản ứng được làm bay hơi đến khô. Khi phần còn lại được hấp thụ trong diethyl ete, sản phẩm (axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)sucxinic) kết tủa ở dạng tinh khiết và được tách ra bằng cách lọc: các thành thể màu trắng với hiệu suất 92%. Theo phổ NMR, có một số tín hiệu methyl rõ ràng, điều này phù hợp với việc loại bỏ hiện tượng tautome hóa ở vị trí 3,5 nhờ việc thế trên nitơ.

Ví dụ 2: Điều chế trên quy mô 200 kg

Các nguyên liệu ban đầu được sử dụng trong thử nghiệm là anhydrit maleic của hãng CVM với độ tinh khiết trên 99,5%, và dung dịch nước 3,4-dimethylpyrazol (3,4-DMP) 80% của hãng BASF SE. Theo phổ NMR spectrum, dung dịch chứa 3,4-DMP được sử dụng chứa khoảng 2% các tạp chất không xác định khác.

Các thử nghiệm đầu tiên được thực hiện trong bình phản ứng 20 L, mà trong thử nghiệm tiếp theo được thay bằng bình phản ứng 25 L.

Trong thử nghiệm đầu tiên, 41,608 mol anhydrit maleic được đưa vào và hòa tan trong 11 lít nước cất. Trong quy trình này, nhiệt độ tăng 10°C. Sau đó 41,608 mol dung dịch 3,4-dimethylpyrazol 80% được bổ sung vào, nhiệt độ tăng thêm 12°C. Khi

việc bổ sung hoàn thành, hỗn hợp phản ứng được đun nóng đến nhiệt độ bên trong là 100°C. Khi đạt nhiệt độ này, hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 100°C trong 24 giờ và sau đó để cho nguội. Sau khi hỗn hợp phản ứng đã nguội đến 90°C, mẫu được lấy để theo dõi phản ứng bằng phổ học NMR, và sau đó hỗn hợp phản ứng được cấy 1 g sản phẩm (tinh thể axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic acid. Ở nhiệt độ này, không có sự kết tinh, nhưng các tinh thể được bổ sung vào cũng không hòa tan nữa. Khi làm nguội tiếp, bắt đầu từ khoảng 85°C, việc kết tinh từ từ bắt đầu. Lượng sản phẩm chính chỉ được kết tinh ở nhiệt độ dưới 80°C với sự gia tăng nhiệt độ. Để kết tinh hoàn toàn, hỗn hợp phản ứng được để nguội qua đêm có khuấy. Chất rắn kết tủa được tách ra bằng cách lọc bằng bộ lọc thủy tinh 8 l có hút G3, sử dụng bình hút và bơm màng, trong điều kiện áp suất giảm thấp, sau đó rửa bằng tổng số 8 lít nước cất, và sau đó làm khô trong điều kiện áp suất giảm ở nhiệt độ bề 60°C. Sản phẩm khô thu được bằng cách này được đặt vào bình, trộn kỹ, và lấy mẫu để nghiên cứu bằng phổ học NMR. Trong các thử nghiệm tiếp theo, lượng tương ứng các dịch lọc kết hợp được sử dụng làm môi trường phản ứng thay cho nước cất. Lượng dịch lọc kết hợp dư được bỏ đi.

Việc theo dõi phản ứng bằng phổ học NMR sau 24 giờ cho thấy việc chuyển hóa tương đối bất biến khoảng 92% với tỷ lệ chất đồng phân tương đối bất biến P1/P2 (axit 2-(3,4-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)succinic/axit 2-(2,3-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)succinic) là khoảng 3,3. Tỷ lệ cao hơn chút ít chỉ khi bắt đầu thử nghiệm hàng loạt. Tuy nhiên, điều này cũng đã được dự đoán, vì việc sử dụng dịch lọc thay cho nước cất làm môi trường phản ứng đưa lượng P2 lớn hơn (tỷ lệ P1/P2 trong dịch lọc khoảng 1,0) vào các thử nghiệm tiếp theo.

Chế phẩm chứa hỗn hợp phản ứng sau thời gian phản ứng 24 giờ đạt được các giá trị không đổi chỉ sau một vài thử nghiệm. Tương tự, chế phẩm chứa sản phẩm đã tách ra trong các thử nghiệm riêng rẽ chỉ khác nhau chút ít.

Các chất rắn, thu được với hiệu suất trung bình 90,22%, có độ tinh khiết 99,9% và tỷ lệ chất đồng phân trung bình là 4,0 (axit 2-(3,4-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)succinic so với axit 2-(2,3-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)succinic). Các tạp chất của 3,4-DMP, axit maleic và axit rac-malic là không phát hiện được hoặc chỉ phát hiện được lượng vết (<0,1%) theo phổ ¹H NMR.

B. Ví dụ áp dụng

Các thử nghiệm sàng lọc được tiến hành để đánh giá hiệu quả của DMPSA và NBPT trong ức chế ureaza và ức chế sự nitrat hóa, và tìm ra lượng thích hợp để sử dụng. Để thực hiện mục đích này thử nghiệm hai nhân tố được thiết kế bao gồm mẫu đối chứng không được bón phân. Đối với chất ức chế ureaza NBPT và chất ức chế nitrat hóa DMPSA, trong từng trường hợp tỷ lệ áp dụng 0%, 33%, 66% và 100% được khuyến nghị cho các hợp chất riêng rẽ dùng đơn độc được sử dụng (trong ví dụ này, 0,6 g NBPT trên một kg ure và, lần lượt, 3,6 g DMPSA trên một kg ure), tạo ra 16 thử nghiệm (0% - 0% đến 100% - 100%), ngoài mẫu đối chứng không được bón phân.

Phân bón ure được phân phối với lượng 200 kg nitơ trên một ha, tương ứng với 0,51 mg nitơ ure trên một g đất. Đất được dùng là đất thịt Filder với độ pH = 6,8. Các thử nghiệm được tiến hành ở 20°C. Để nghiên cứu các khí với lượng vết, nguồn cung cấp khí đầu tiên được cho dụng cụ lấy mẫu khí, sau đó qua chai thủy tinh dung dịch 250 ml chứa 150 g đất, sau đó qua dụng cụ lấy mẫu khí kiểm tra khí đầu ra và qua bẫy axit để, ví dụ, xác định lượng amoniac. Để đo nitơ, khoảng 20 g đất được ủ; để đo ure, khoảng 5 g đất.

Tỷ lệ phần trăm hoạt chất tính theo tỷ lệ áp dụng thông thường khi chỉ sử dụng một trong số các thành phần (NI hoặc UI).

1. Kết quả – amoni

% ure được áp dụng (13 mg N)

Việc xác định được tiến hành 28 ngày 28 sau khi sử dụng ure, với tỷ lệ phần trăm thu hồi ở dạng amoni được báo cáo.

				UI	
Ngày sau khi sử dụng	28	0	1/3	2/3	1
N	0	1	9	21	28
	1/3	62	66	67	70
	2/3	63	66	66	66
	1	69	68	68	80

Từ kết quả, rõ ràng là 33% DMPSA là đủ để ức chế sự nitrat hóa trong toàn thử nghiệm. NBPT không có tác dụng bổ sung sau 28 ngày.

2. Kết quả – nitrat

% ure được áp dụng (13 mg N)

5 ngày sau khi sử dụng:

				UI	
Ngày sau khi sử dụng	5	0	1/3	2/3	1
N	0	16	10	11	11
	1/3	4	6	6	6
	2/3	5	6	5	6
	1	6	5	5	5

28 ngày sau khi sử dụng:

				UI	
Ngày sau khi sử dụng	28	0	1/3	2/3	1
N	0	57	58	64	52
	1/3	20	15	14	15
	2/3	17	17	14	16
	1	14	19	14	20

Theo kết quả, rõ ràng là 33% DMPSA là đủ để ức chế sự nitrat hóa trong toàn bộ giai đoạn.

3. Kết quả – phát sinh amoniac

% ure được áp dụng (77 mg N)

4 ngày sau khi sử dụng:

				UI	
Ngày sau khi sử dụng	4	0	1/3	2/3	1
N	0	0,3	0,3	0,1	0,0
	1/3	0,6	0,0	0,0	0,0
	2/3	0,9	0,0	0,1	0,2
	1	0,7	0,0	0,0	0,4

9 ngày sau khi sử dụng:

				UI	
Ngày sau khi sử dụng	9	0	1/3	2/3	1
$\bar{N}$	0	1,3	1,1	0,2	0,0
	1/3	3,7	1,1	0,2	0,0
	2/3	2,4	1,2	0,2	0,0
	1	2,2	0,8	0,2	0,0

Theo kết quả, rõ ràng là phân đoạn NBPT tăng có thể làm giảm tồn thấy amoniac. Với chỉ 66% NBPT có sự giảm đáng kể và hầu như hoàn toàn sự phát sinh amoniac, đặc biệt là 9 ngày sau khi sử dụng.

Việc bổ sung DMPSA làm tăng sự phát sinh amoniac.

Bằng cách bổ sung NBPT, có thể ngăn sự gia tăng phát sinh amoniac bằng chất ức chế nitrat hóa.

4. Kết quả – khí cười

77 mg N được áp dụng

Kết quả – N₂O-N tích lũy

µg N ₂ O-N Chai ¹	UI-0-NI-0	UI-0-NI-1	UI-0-NI-2	UI-0-NI-3	UI-1-NI-0	UI-1-NI-1	UI-1-NI-2	UI-1-NI-3	UI-2-NI-0	UI-2-NI-1	UI-2-NI-2	UI-2-NI-3	UI-3-NI-0	UI-3-NI-1	UI-3-NI-2	UI-3-NI-3
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1
1	3	1	1	2	2	2	3	1	1	2	2	2	1	1	2	4
2	3	1	1	3	4	2	3	2	2	2	1	7	1	4	4	8
3	4	2	1	4	5	2	4	3	2	2	1	10	1	5	11	11
4	4	2	2	5	5	2	4	3	2	2	1	11	1	5	13	13
5	4	2	2	7	5	2	4	4	2	2	1	12	1	6	14	14
6	45	2	2	16	8	3	5	8	5	3	2	13	2	8	18	
8	59	6	3	32	11	5	5	16	4	3	3	20	3	8	20	20
10	83	5	3	48	11	5	5	36	4	3	3	31	4	10	23	23
12	115	5	3	75	13	5	5	67	4	3	3	52	3	10	23	23
14	141	6	3	122	14	6	7	125	5	2	2	90	4	13	25	25
17	152	6	3	144	15	6	7	145	5	2	5	99	4	14	26	
18	172	5	1	179	15	4	6	190	4	3	3	125	7	13	28	28
20	211	5	2	203	12	2	4	215	2	1	1	141	4	11	26	26
22	264	7	3	238	13	2	3	249	4	3	3	156	7	12	26	26
24	320	7	4	343	12	3	6	312	9	6	6	174	7	12	28	28
28	371	8	6	497	12	2	6	397	13	5	12	194	7	11	29	
% áp dụng	0,48	0,01	0,01	0,00	0,65	0,02	0,00	0,01	0,52	0,02	0,01	0,02	0,25	0,01	0,01	0,04

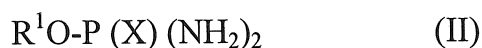
Theo kết quả, rõ ràng là chỉ 33% DMPSA làm giảm đáng kể sự phát sinh khí cười.

Theo kết quả, rõ ràng là tổ hợp gồm 33% lượng DMPSA bình thường và 66% đến 100% lượng NBPT bình thường tạo ra hiệu quả tối ưu. Sự nitrat hóa bị ức chế một cách đầy đủ, sự tồn thất khí cười và amoniac giảm rõ rệt, và ure được ổn định trong thời gian dài hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp để xử lý phân bón chứa ure, chứa:

a) ít nhất một (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I) và/hoặc (thio)phosphoric diamit có công thức chung (II)



với các định nghĩa như sau:

X là oxy hoặc lưu huỳnh,

R^1 và R^2 độc lập là hydro, 2-nitrophenyl, C_{1-10} -alkyl, C_{3-10} -xycloalkyl, C_{3-10} -heteroxycloalkyl, C_{6-10} -aryl, C_{6-10} -heteroaryl hoặc diaminocacbonyl trong từng trường hợp được thể hoặc không được thể, trong đó R^1 và R^2 cùng với nguyên tử nitơ kết nối chúng cũng có thể tạo thành gốc dị vòng 5 hoặc 6 cạnh no hoặc không no mà tùy ý cũng có thể chứa một hoặc hai nguyên tử khác loại khác được chọn từ nhóm gồm nitơ, oxy và lưu huỳnh, làm thành phần A,

b) axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic, mà cũng có thể ở dạng muối, làm thành phần B,

trong đó các thành phần A và B có mặt với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:6.

2. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, các (thio)phosphoric triamit có công thức chung (I) được sử dụng là các N-alkylthiophosphoric triamit với định nghĩa $X = S$ và $R^2 = H$ và/hoặc các N-alkylphosphoric triamit với định nghĩa $X = O$ và $R^2 = H$.

3. Hỗn hợp theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp này chứa:

c) ít nhất một hợp chất chứa nhóm amino hoặc nhóm amino được thể và có điểm sôi cao hơn $100^\circ C$, được chọn từ metyldietanolamin, tetrahydroxypropyl-etylendiamin, trimetylaminooxyetanol-amin, N,N,N',N'-tetramethylhexan-1,6-diamin, N,N',N''-tris(dimetylaminopropyl)hexahydrotriazin, 2,2'-dimorpholinyldietyl ete hoặc hỗn hợp của chúng, làm thành phần C với lượng bằng ít nhất 0,2 lần lượng mol của thành phần A.

4. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp này còn chứa dung môi cho các (thio)phosphoric triamit làm thành phần D và/hoặc còn chứa polyme ở dạng hòa tan hoặc phân tán làm thành phần E.
5. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, các thành phần A và B có mặt với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:5, đặc biệt là từ 1:2 đến 1:4,5.
6. Hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, N-(n-butyl)thiophosphoric triamit được sử dụng làm thành phần A.
7. Phân bón chứa ure chứa hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 với lượng sao cho tổng hàm lượng của các thành phần A và B, tính theo lượng ure có mặt, là từ 0,02% đến 0,38% khối lượng.
8. Phân bón chứa ure theo điểm 7, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp được đưa lên bề mặt của phân bón chứa ure này.
9. Phân bón chứa ure theo điểm 7 hoặc 8, khác biệt ở chỗ, tổng hàm lượng của các thành phần A và B, tính theo lượng ure có mặt, là từ 0,04% đến 0,27% khối lượng.