



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

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

(11)



1-0042039

(51)^{2016.01} C05G 3/08

(13) B

(21) 1-2020-07577

(22) 03/06/2019

(86) PCT/EP2019/064251 03/06/2019

(87) WO/2019/233905 12/12/2019

(30) 10 2018 208 770.9 04/06/2018 DE

(45) 25/12/2024 441

(43) 26/04/2021 397

(73) EUROCHEM AGRO GMBH (DE)

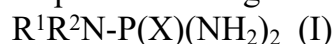
Reichskanzler-Müller-Straße 23, 68165 Mannheim, Germany

(72) MANNHEIM, Thomas (DE); HABERMÜLLER, Heiko (DE).

(74) CÔNG TY TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN TƯ VẤN ĐẦU TƯ VÀ SỞ HỮU TRÍ TUỆ
INTERFIVE (INTERFIVE CO., LTD)

(54) NHỮ TƯƠNG ĐỂ XỬ LÝ PHÂN BÓN CHỨA URÊ VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT
PHÂN BÓN CHỨA URÊ ĐƯỢC XỬ LÝ

(57) Sáng chế đề cập đến nhũ tương để xử lý phân bón chứa urê, bao gồm pha B trong nước và pha A không có nước được tạo nhũ tương với pha B, trong đó pha A bao gồm ít nhất một triamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I) và/hoặc diamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (II)

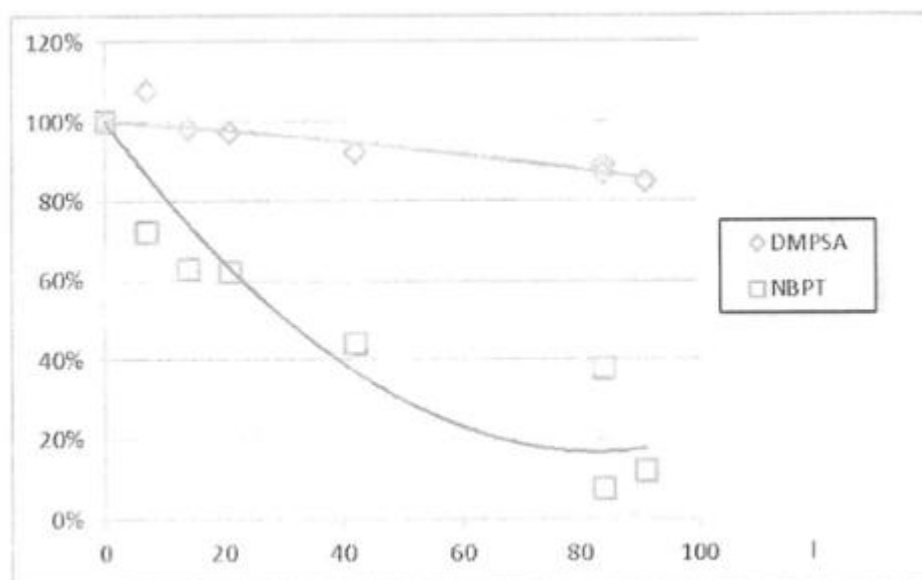


với các định nghĩa dưới đây:

X là oxy hoặc lưu huỳnh,

R^1 và R^2 độc lập là hydrogen, 2-nitrophenyl, C_{1-10} -alkyl, C_{3-10} -xycloalkyl, C_{3-10} -heteroxycloalkyl, C_{6-10} -aryl, C_{6-10} -heteroaryl hoặc diaminocarbonyl được thế hoặc không được thế, trong đó R^1 và R^2 cùng với nguyên tử nitơ liên kết với chúng tạo thành gốc dị vòng có 5 hoặc 6 nguyên tử bão hòa hoặc không bão hòa có thể tùy ý chứa một hoặc hai dị nguyên tử khác được chọn từ nhóm bao gồm nitơ, oxy và lưu huỳnh, là thành phần A1, hòa tan trong dung môi không tan trong nước là thành phần A2, và

pha B chứa axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic, ở dạng muối kim loại dialkali, muối kim loại kiềm thổ alkalin, muối diamoni hoặc hỗn hợp của chúng, là thành phần B1, được hòa tan trong nước. Sáng chế cũng đề cập đến phân bón chứa urê đã được xử lý và quy trình sản xuất phân bón này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhũ tương để xử lý phân bón chứa urê bao gồm ít nhất một triamit của axit (thio)phosphoric và axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic và việc sử dụng nó, và quy trình sản xuất phân bón chứa urê được xử lý và phân bón chứa urê thu được từ quy trình này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một lượng lớn nitơ được sử dụng trên toàn cầu để làm phân bón ở dạng urê hoặc phân bón chứa urê, và lượng này ngày càng tăng. Tuy nhiên, bản thân urê là một dạng nitơ rất khó hấp thụ, nếu không nói là hoàn toàn không hấp thụ, do nó bị thủy phân tương đối nhanh bởi enzym ureaza là loại enzym có khắp nơi trong đất để tạo ra amoniắc và cacbon dioxit. Trong một số trường hợp, khí amoniắc được giải phóng ra không khí, do vậy sẽ không còn trong đất để cho cây sử dụng, giảm hiệu quả của phân bón.

Đã biết rằng việc khai thác tối ưu nitơ khi sử dụng trong phân bón chứa urê có thể được cải thiện bằng cách kết hợp phân bón chứa urê với các chất làm giảm hoặc ức chế việc phân hủy urê bằng enzym. Chất ức chế ureaza tiềm năng nhất đã biết là triamit của axit N-alkylthiophosphoric và triamit của axit N-alkylphosphoric đã được mô tả trong tài liệu EP 0119487 chẳng hạn.

Cũng có thể sử dụng hỗn hợp triamit của axit N-alkylthiophosphoric như triamit của axit N-(n-butyl)thiophosphoric (NBPT) và triamit của axit N-(n-propyl)thiophosphoric (NPPT), ví dụ theo tỉ lệ trọng lượng của NBPT so với NPPT là khoảng 3:1.

Các chất ức chế ureaza đã được mô tả, ví dụ, trong tài liệu WO 2009/079994. Đối với nhóm hợp chất có hiệu quả làm chất ức chế ureaza, trước tiên cần chuyển thành dạng oxo tương ứng. Tiếp theo, chất đó phản ứng với ureaza và gây ức chế ureaza.

Nên sử dụng chất ức chế ureaza cho đất cùng với urê, vì theo cách này thì chất ức chế tiếp xúc với đất cùng lúc với phân bón. Hoạt chất có thể được kết hợp với urê tại đó, ví dụ nó được hòa tan khi nóng chảy trước khi urê tạo hạt hoặc đóng rắn. Một cách khác là sử dụng hoạt chất cho các hạt hoặc các mẫu urê, ví dụ ở dạng dung dịch.

Các phương pháp tương ứng để sử dụng và dung môi thích hợp đã được mô tả, ví dụ, trong tài liệu EP-A-1 820 788. Các dung môi được đề cập ở đây là nước, rượu, glycol hoặc amin và hỗn hợp của chúng. Ngoài ra, có thể tham khảo tài liệu WO 97/22568.

WO 97/22568 đề cập đến chế phẩm chứa triamit của axit N-alkylthiophosphoric được sử dụng cho phân bón làm chất ức chế ureaza. Chúng được hòa tan trong glycol hoặc dẫn xuất của glycol. Cụ thể hơn, propylen glycol hoặc dipropylen glycol được sử dụng, là các glycol tan trong nước.

WO 2009/079994 đề cập đến hỗn hợp để xử lý phân bón chứa urê cũng chứa triamit của axit (thio)phosphoric. Các hỗn hợp này chứa ít nhất một hợp chất có nhóm amino hoặc nhóm amino được thế và có nhiệt độ sôi lớn hơn 100°C. Tài liệu này cũng đề cập đến các dung môi của triamit của axit (thio)phosphoric, bao gồm nước, rượu, glycol, N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) hoặc dimethyl phthalat (DMP) khác. Hầu hết các dung môi được đề xuất, như các glycol và NMP, có khả năng hòa trộn cao với nước. Dimethyl phthalat, là chất được sử dụng trong các ví dụ, có độ tan kém trong nước.

Tài liệu EP-A-3 109 223 đề cập đến hỗn hợp để xử lý phân bón chứa urê. Hỗn hợp hiệp đồng của chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa chứa triamit của axit (thio)phosphoric và axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic. Các hỗn hợp hiệp đồng được sử dụng cho phân bón chứa urê, và hỗn hợp hai thành phần này cũng chứa dung môi cho triamit của axit (thio)phosphoric. Bản thân các hỗn hợp này được sử dụng làm chất phụ gia hoặc chất bao cho phân bón nitơ chứa urê. Các dung môi được đề cập là nước, rượu, glycol và có cả NMP hoặc dimethyl phthalat. Cách thức và trình tự sử dụng cho phân bón chứa urê không được mô tả chi tiết.

Tài liệu WO 2013/121384 đề cập đến hỗn hợp để làm giảm sự giải phóng của amoniắc hoặc nitơ oxit từ đất. Các hỗn hợp bao gồm các triamit của axit alkylthiophosphoric và ít nhất một strobilurin. Các hỗn hợp này có thể có thêm chất ức chế nitrat hóa như axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic hoặc 3,4-dimethylpyrazol phosphat. Việc sử dụng bổ sung các dung môi cũng được đề cập đến. Các hoạt chất được hòa tan trong dung môi hữu cơ có thể được nhũ hóa trong nước.

Tài liệu DE 10317895 A1 đề cập đến 1,3,4-oxa- và 1,3,4-thiadiazol-2-yl triamit của axit (thio)phosphoric, đến quy trình điều chế các chất này và việc sử dụng các chất này làm chất điều hòa hoặc chất ức chế sự thủy phân urê do enzyme. Bản mô tả đề cập là chất

ức chế ureaza là chất tan trong nước. Tài liệu này còn đề cập đến sự kết hợp tốt với chất ức chế nitrat hóa và đề xuất là chất ức chế ureaza có thể ở dạng lỏng, ví dụ dung dịch, nhũ tương hoặc hỗn dịch, hoặc ở dạng rắn.

Tài liệu WO 2015/104699 A2 đề cập đến sự kết hợp của chất ức chế nitrat hóa mới với các chất diệt nấm hoặc với triamit của axit (thio)phosphoric và các chất diệt nấm. Chất ức chế nitrat hóa có công thức (I) có nhóm alkyn. Chất ức chế nitrat hóa bổ sung được sử dụng, cũng như các chất có công thức (I), cũng có thể là DMPP hoặc DMPSA. Hai hợp chất này được nêu trong một danh sách dài. Tài liệu này đề cập rằng NBPT hoặc chất ức chế nitrat hóa có thể có mặt ở dạng dung dịch, nhũ tương, hỗn dịch, bột rắc, bột, bột nhào hoặc hạt.

Thông thường, triamit của axit (thio)phosphoric, như NBPT và NPPT, và chất ức chế nitrat hóa, như axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic (DMPSA) hoặc 3,4-dimethylpyrazol phosphat (DMPP), và được sử dụng riêng biệt với phân bón. Điều này có nghĩa là các hoạt chất trong các chế phẩm tương ứng được sử dụng lần lượt cho các hạt urê. Có rất nhiều lý do khác nhau cho việc này: các chế phẩm chứa cả hai hoạt chất có các nhược điểm rõ rệt:

Trước hết, hai chất không thể đưa vào cùng trong dung dịch với nồng độ mong muốn trong môi trường nước. Điều này là có thể thực hiện ở một số dung môi hoặc hỗn hợp hữu cơ, nhưng sẽ xảy ra phân rã rất nhanh của cả hai hoạt chất trong dung dịch đó. Do đó, cho đến nay, việc bao ngoài phân bón chứa urê bằng NBPT và DMPSA hoặc DMPP chỉ có thể thực hiện theo đường vòng bằng cách sử dụng lần lượt từng chế phẩm. Nhược điểm của cách sử dụng này là kỹ thuật quá phức tạp, vì cần hai bước bao và quy trình bổ sung. Điều này làm cho quy trình bị kéo dài đáng kể. Hơn nữa, cần có không gian bảo quản để bảo quản trung gian cho phân bón bán thành phẩm. Ngoài ra, trong các thử nghiệm về độ ổn định khi bảo quản, thấy rằng nồng độ NBPT giảm nhanh ngoài dự kiến ở phân bón bán thành phẩm trong thời gian bảo quản.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

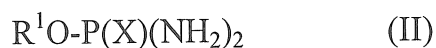
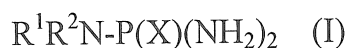
Một mục đích của sáng chế là đề xuất hỗn hợp của chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa thích hợp để sử dụng cho phân bón chứa urê tránh được các nhược điểm nêu trên. Ngoài ra, sáng chế đề xuất quy trình cải tiến để sản xuất phân bón được xử lý

bằng chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa, có độ phức tạp kỹ thuật thấp và thu được phân bón được xử lý có độ ổn định bảo quản tăng.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất hỗn hợp để xử lý phân bón chứa urê, cụ thể là ức chế ureaza, ổn định khi bảo quản trong một thời gian dài sau khi sử dụng phân bón chứa urê, giữ được trạng thái tốt hơn qua các giai đoạn phân phối, và bảo vệ hoạt chất hoạt chất xử lý urê khỏi bị phân rã và hao hụt. Hỗn hợp này không có ảnh hưởng bất lợi đến hoạt tính của hoạt chất.

Mục đích nêu trên có thể đạt được theo sáng chế bằng nhũ tương để xử lý phân bón chứa urê bao gồm pha B trong nước và pha A không có nước được nhũ tương hóa với pha B,

trong đó pha A bao gồm ít nhất một triamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I) và/hoặc diamit của axit (thio)phosphoric 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 hydrogen, từng nhóm 2-nitrophenyl, C_{1-10} -alkyl, C_{3-10} -xycloalkyl, C_{3-10} -heteroxycloalkyl, C_{6-10} -aryl, C_{6-10} -heteroaryl hoặc diaminocarbonyl được thế hoặc không được thế, trong đó R^1 và R^2 cùng với nguyên tử nitơ liên kết với chúng có thể tạo thành gốc dị vòng có 5 hoặc 6 nguyên tử bão hòa hoặc không bão hòa mà có thể tùy ý chứa một hoặc hai dị nguyên tử khác được chọn từ nhóm bao gồm nitơ, oxy và lưu huỳnh,

là thành phần A1, hòa tan trong dung môi không tan trong nước là thành phần A2,

và

trong đó pha B chứa axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic, tốt hơn là ở dạng muối kim loại dialkali, muối kim loại kiềm thổ alkalin, muối diamoni hoặc hỗn hợp của chúng, là thành phần B1, được hòa tan trong nước.

Một đối tượng khác có thể đạt được theo sáng chế là nhũ tương nêu trên làm chất phụ gia hoặc chế phẩm bap cho phân bón nitơ chứa urê.

Một đối tượng khác có thể đạt được theo sáng chế là quy trình sản xuất phân bón chứa urê được bảo quản, bao gồm các bước:

- a) sản xuất các pha A và B riêng biệt như nêu trên,
- b) trộn pha A và B của bước a) để tạo ra nhũ tương chứa các pha A và B,
- c) dùng nhũ tương của bước b) để tạo hạt phân bón chứa urê hoặc phun nhũ tương của bước b) vào hạt phân bón chứa urê.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo

Fig. 1 thể hiện mức độ giảm hàm lượng NBPT và DMPSA theo thời gian sau một số ngày cụ thể để so sánh.

Fig. 2 là kết quả của thử nghiệm về tính ổn định của phân bón chứa urê theo sáng chế trong đó DMPSA và NBPT được sử dụng làm hỗn hợp nhũ tương.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án của sáng chế, nhũ tương và phân bón chứa urê được xử lý không chứa strobilurin bất kỳ hoặc không có strobilurin, như nêu trong tài liệu WO 2013/121384 chẳng hạn.

Một đối tượng khác có thể đạt được theo sáng chế là phân bón chứa urê có thể thu được theo quy trình được mô tả ở trên.

Theo sáng chế, nhận thấy rằng việc bao phân bón chứa urê bằng chất ức chế ureaza đặc hiệu và DMPSA làm chất ức chế nitrat hóa là có thể thực hiện được theo cách thức đơn giản, đầu tiên cho hai hoạt chất hòa tan riêng biệt trong dung môi không trộn lẫn được với nhau, sau đó nhũ tương được tạo ra từ hai dung dịch này và phân bón chứa urê được xử lý bằng nhũ tương thu được.

Theo sáng chế, cũng tìm ra rằng, phân bón chứa urê được tạo ra như vậy có độ ổn định bảo quản được cải thiện đáng kể xét về độ bay hơi của các hoạt chất.

Cụ thể là, nồng độ NBPT duy trì ổn định trong thời gian bảo quản dài hơn đáng kể so với khi sử dụng lần lượt từng hoạt chất. Điều này cho thấy rằng các hoạt chất được hấp thụ trên bề mặt của phân bón chứa urê theo một dạng khác so với quy trình đã biết, do đó tạo ra phân bón chứa urê được xử lý khác biệt.

Việc sử dụng nhũ tương theo sáng chế để bao phân bón chứa urê làm thay đổi các đặc tính vật lý của phân bón.

Do đó, nhũ tương theo sáng chế không chỉ giúp sử dụng đồng thời một cách hiệu quả và đơn giản hai hoạt chất cho phân bón chứa urê, mà còn kéo dài đáng kể vòng đời của sản phẩm so với phân bón được xử lý theo các quy trình đã biết.

Ngược lại với DMPSA, đặc biệt là dạng trung hòa hoặc dạng muối, việc sử dụng DMPP thay cho DMPSA trong nhũ tương theo sáng chế và theo quy trình theo sáng chế không mang đến cho sản phẩm vòng đời dài hơn đáng kể xét về chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa. Cụ thể là khi kết hợp DMPP/NBPT, thấy cả hai hoạt chất đều phân rã nhanh khi chúng được sử dụng trong nhũ tương tương đương với nhũ tương theo sáng chế.

Hai hoạt chất, triamit của axit (thio)phosphoric và/hoặc diamit của axit (thio)phosphoric làm chất ức chế ureaza và DMPSA làm chất ức chế nitrat hóa, đã được sử dụng trong các chế phẩm riêng biệt tương ứng. DMPSA được sử dụng trong dung dịch nước mà tốt hơn là có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 9, tốt hơn nữa là từ 7 đến 8. Do đó, tốt hơn là DMPSA được sử dụng ở dạng trung hòa như muối kim loại dialkali, muối kim loại kiềm thổ, muối diamoni hoặc hỗn hợp của chúng. Chất ức chế ureaza được hòa tan trong dung môi không tan trong nước và tốt hơn là được trộn với hợp chất chứa nhóm amino hoặc nhóm amino được thế, đặc biệt là amin, có điểm sôi lớn hơn 100°C. Các amin ở đây tốt hơn được hiểu là không bao gồm các dị vòng như pyrazol hoặc dixyandiamit (DCD).

Hai chế phẩm, không trộn lẫn được với nhau, được kết hợp theo tỉ lệ trộn cụ thể và được đồng hóa bằng cách trộn sơ để tạo ra nhũ tương. Nhũ tương này thường không ổn định theo thời gian mà sẽ bị tách pha tiếp ngay cả sau khi để yên trong vài phút, đặc biệt nếu không có chất hỗ trợ phân tán.

Sau khi được tạo ra một cách đồng đều, hỗn hợp nhũ tương này được cho vào phân bón chứa urê, tốt hơn là được khuấy trong hỗn hợp với phân bón chứa urê. Tốt hơn là, việc khuấy hỗn hợp được tiếp tục thêm mấy phút sau khi dừng cho nhũ tương vào. Phân bón chứa urê đã được xử lý hoàn thiện có thể được làm khô bằng cách để yên trong một bao tải để mở trong vài ngày chẳng hạn. Nếu cần, có thể thực hiện thêm một bước làm khô riêng.

DMPSA (đặc biệt là dạng trung hòa) có độ tan tốt trong nước và không bị phân rã trong nước. Trong trường hợp xử lý hạt phân bón chứa urê rắn, nước được rót nhanh vào phân bón.

Nhũ tương để xử lý phân bón chứa urê cho phép kết hợp tác dụng hiệp đồng của việc ức chế ureaza và ức chế nitrat hóa.

Theo cách này, có thể bị ức chế được sự giải phóng thêm amoniắc thường hay xảy ra do chất ức chế nitrat hóa DMPSA .

Khi so sánh với việc sử dụng riêng biệt chất ức chế ureaza và chất ức chế nitrat hóa, có thể đạt được hiệu quả tương đương với mức độ sử dụng thấp hơn.

Sẽ tránh được việc thất thoát nitơ từ phân bón chứa urê khi sử dụng nhờ hỗn hợp theo sáng chế.

Phân bón chứa urê chứa nhũ tương theo sáng chế với lượng sao cho tổng hàm lượng của các thành phần A và B, tính trên hàm lượng của urê, tốt hơn là từ 0,001% đến 0,5% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 0,02% đến 0,4% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 0,08% đến 0,25% theo trọng lượng.

Theo sáng chế đã thấy rằng, cụ thể, axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic (còn được gọi là DMPSA hoặc DMPBS) trong hỗn hợp với triamit của axit (thio)phosphorics có công thức chung (I) và/hoặc diamit của axit (thio)phosphorics có công thức chung (II) tạo ra hỗn hợp có hoạt tính hiệp đồng để xử lý phân bón chứa urê.

Lượng sử dụng chất ức chế ureaza (thành phần A) và chất ức chế nitrat hóa (thành phần B) giảm đi một cách rõ rệt theo sáng chế mà không giảm đáng kể hoạt tính, do vậy tổng lượng hoạt chất trong hỗn hợp chỉ bằng khoảng một nửa so với khi sử dụng từng hoạt chất.

Như đã nêu trên, enzyme ureaza thủy phân urê tương đối nhanh thành amoniắc và cacbon dioxit. Việc sử dụng chất ức chế ureaza có thể trì hoãn hoặc làm chậm quy trình này.

Chất ức chế nitrat hóa ngăn ngừa việc chuyển hóa sớm nitơ trong phân bón thành nitrat, để rồi có thể dễ dàng bị rửa trôi do nước mưa chẳng hạn, và do đó cũng không đến được với cây trồng.

Chất ức chế nitrat hóa thông thường như 3,4-dimethylpyrazol thường làm tăng sự giải phóng amoniắc từ phân bón chứa urê một cách đáng kể, một phần là do độ pH sau

khi thủy phân duy trì ở mức kiềm trong thời gian dài hơn. Có nguy cơ tăng cao rõ rệt sự giải phóng amoniắc ở độ pH cao so với ở độ pH thấp hơn. Sự hình thành N_2O và sự rửa trôi nitrat giảm đi khi sử dụng chất ức chế nitrat hóa, nhưng hiệu quả mong muốn này lại bị trả giá bằng việc tăng giải phóng amoniắc và do đó thất thoát nitơ qua amoniắc.

Do đó, thường sử dụng chất ức chế ureaza cho phân bón chứa urê, chứ không dùng chất ức chế nitrat hóa.

Triamit của axit (thio)phosphorics có công thức chung (I) hoặc diamit của axit (thio)phosphorics có công thức chung (II), đặc biệt là triamit của axit N-(n-butyl)thiophosphoric (NBPT) hoặc triamit của axit N-(n-propyl)thiophosphoric (NPPT), ngăn ngừa hoặc hạn chế việc giải phóng amoniắc từ urê và việc giải phóng thêm amoniắc khi sử dụng bổ sung axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic làm chất ức chế nitrat hóa. Điều này có nghĩa là chất ức chế nitrat hóa được sử dụng không chỉ ức chế đầy đủ việc nitrat hóa và sự thất thoát dinitơ monoxit được giảm nhiều, mà cũng giảm cả việc thất thoát amoniắc đủ để urê được ổn định lâu hơn.

Hiệu quả này thường xảy ra trong trường hợp sử dụng chất ức chế nitrat hóa DMPSA theo sáng chế kết hợp với chất ức chế ureaza theo sáng chế. Việc ức chế nitrat hóa và ức chế ureaza được duy trì phối hợp với nhau để giảm lượng sử dụng của cả hai hoạt chất; xem kết quả được mô tả trong tài liệu EP-A-3 109 223.

Kết quả là, trong trường hợp sử dụng kết hợp chất ức chế nitrat hóa DMPSA và chất ức chế ureaza NBPT, hiệu quả của hai chất ức chế này được duy trì và tăng cường lẫn nhau theo cách mà tổng lượng sử dụng của hai hoạt chất có thể giảm hơn một nửa.

So với việc sử dụng thông thường từng hoạt chất, có thể giảm lượng sử dụng đến 2/3 đối với DMPSA (ví dụ từ 0,36% theo trọng lượng còn 0,12% theo trọng lượng), đến 1/3 đối với NBPT (ví dụ từ 0,06% theo trọng lượng còn 0,04% theo trọng lượng), tùy vào từng hàm lượng urê. Do DMPSA thường được sử dụng với một lượng cao hơn đáng kể so với NBPT, nên việc giảm đáng kể lượng sử dụng của nó là rất quan trọng.

Thành phần A1 được sử dụng ít nhất là một triamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I) và/hoặc một diamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (II). Các chất này có thể là từng hợp chất riêng biệt hoặc các hỗn hợp khác của hai hoặc nhiều hợp chất như vậy. Ví dụ, chúng có thể là các hỗn hợp được mô tả trong tài liệu EP-A-1 820 788.

Các gốc R^1 và R^2 từng gốc có thể được thế hoặc không được thế, ví dụ bằng halogen và/hoặc nitro.

Các 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, decyl và isodecyl. Các nhóm Xycloalkyl là, ví dụ, xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl và xyclooctyl; các nhóm aryl là, ví dụ, phenyl hoặc naphthyl hoặc 2-nitrophenyl được thế. Các ví dụ về các gốc dị vòng R_1R_2N - là piperazinyl, morpholinyl, pyrrol, pyrazolyl, triazolyl, oxazolyl, thiazolyl hoặc nhóm imidazolyl.

Các hợp chất đã biết như chất ức chế ureaza, ví dụ, theo các tài liệu EP 0 119 487, WO 00/58317 và EP 1 183 220.

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

Các hỗn hợp được ưu tiên chứa triamit của axit N-(n-butyl)thiophosphoric (NBPT) là một trong số các hoạt chất hoặc là hoạt chất duy nhất (thành phần A1). Nếu có thêm một hoạt chất khác nữa được sử dụng thì tốt hơn là một chất được chọn từ nhóm bao gồm triamit axit N-xyclohexyl-, N-pentyl-, N-isobutyl- và N-propylphosphoric và các triamit của axit thiophosphoric tương ứng. Việc sử dụng thêm NPPT là được ưu tiên. Được đặc biệt ưu tiên là các dạng chế phẩm chứa NBPT hoặc hỗn hợp của NBPT và NPPT với lượng từ 40% đến 100% theo trọng lượng, tốt nhất là từ 60% đến 100% theo trọng lượng, tùy theo từng trường hợp dựa trên tổng lượng hoạt chất của thành phần A1. Trong hỗn hợp của NBPT và NPPT, tốt hơn là các hợp chất có mặt với trọng lượng từ 19:1 đến 1:19, tốt hơn là từ 9:1 đến 1:9, tốt hơn nữa là từ 8:2 đến 2:8, đặc biệt tốt hơn nữa là từ 1:1 đến 5:1, cụ thể là từ 2:1 đến 4:1, ví dụ là 3:1 (75%:25%).

Tốt hơn nữa là, chỉ có NBPT hoặc hỗn hợp của NBPT và NPPT, tốt hơn là có tỉ lệ trọng lượng từ 2:1 đến 4:1, được gọi là thành phần A1.

Các triamit của axit thiophosphoric đã được biết là được biết là chuyển hóa tương đối nhanh thành các triamit của axit phosphoric tương ứng. Do nói chung là không thể loại bỏ hoàn toàn độ ẩm nên triamit của axit thiophosphoric và triamit của axit phosphoric thường xuyên có mặt đồng thời trong hỗn hợp. Thuật ngữ “triamit của axit (thio)phosphoric” trong tài liệu này dùng để chỉ cả các triamit của axit thiophosphoric hoặc các triamit của axit phosphoric tinh khiết và hỗn hợp của chúng.

Được đặc biệt ưu tiên là triamit của axit N-alkylthiophosphoric (với $X = S$ và $R^2 = H$) và các triamit của axit N-alkylphosphoric (với $X = O$ và $R^2 = H$).

Chất ức chế ureaza như vậy có thể được điều chế, ví dụ, bằng các phương pháp đã biết từ thiophosphoryl clorua, các amin bậc một và bậc hai và amoniắc, như đã mô tả, ví dụ, trong tài liệu US 5,770,771. Trong trường hợp này, trong bước đầu tiên, thiophosphoryl clorua phản ứng với một đương lượng amin bậc một hoặc bậc hai khi có mặt một bazơ, và sản phẩm sau đó được chuyển hóa thành sản phẩm cuối cùng với lượng dư amoniắc.

Chất ức chế ureaza thích hợp nữa có thể tùy ý được sử dụng thêm như đã được mô tả, ví dụ, trong tài liệu WO 00/61522, WO 00/58317, WO 02/083697, WO 01/87898, WO 2006/010389. Các hợp chất được mô tả ở đây là, ví dụ, các triamit của axit thiophosphoric, triamit của axit (thio)phosphoric được thế dị vòng, N-(2-pyrimidinyl)triamit của axit (thio)phosphoric và các triamit của axit N-phenylphosphoric.

Tài liệu EP-A-1 820 788 mô tả cụ thể hỗn hợp của triamit của axit N-(n-butyl)thiophosphoric và triamit của axit N-(n-propyl)thiophosphoric.

Các hỗn hợp này cũng như từng chất riêng biệt có thể được sử dụng đặc biệt ưu tiên theo sáng chế.

Triamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I) hoặc diamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (II) được sử dụng làm thành phần A1 có thể là chất tinh khiết hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất tinh khiết. Kết quả của quá trình tổng hợp này, có thể có sản phẩm phụ từ quá trình tổng hợp hoạt chất. Nhìn chung, thành phần A1 có độ tinh khiết ít nhất là 70%.

Thành phần A1 được hòa tan trong dung môi không tan trong nước (thành phần A2). Thuật ngữ “không trộn lẫn với nước” mô tả dung môi hữu cơ có độ tan trong nước không lớn hơn 1g/l ở 20°C. Độ tan trong nước tốt hơn là không cao hơn 100 mg/l ở 20°C.

Dung môi thích hợp được chọn từ rượu không trộn lẫn với nước, ête, este, hydrocarbon, polyalkylen polyol như không trộn lẫn với nước polyalkylen glycol hoặc dẫn xuất của glycol, và ête của nó, amit lỏng hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là từ các rượu không trộn lẫn với nước, ête, este hoặc hỗn hợp của chúng.

Thành phần A2 tốt hơn là được chọn từ 2-propyl-1-heptanol, rượu benzyl, dimethyl phthalat hoặc hỗn hợp của chúng. 2-Propylheptan-1-ol chẳng hạn, có độ tan trong nước chỉ là 58 mg/l ở 20°C và do đó được coi là không tan trong nước.

Pha A chứa tốt hơn là từ 15% đến 35% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 20% đến 30% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 22% đến 26,5% theo trọng lượng là thành phần A1, dựa trên tổng trọng lượng của pha A.

Ngoài ra, pha A có thể bao gồm ít nhất một hợp chất chứa nhóm amino hoặc nhóm amino được thế hoặc nhóm amin có điểm sôi cao hơn 100°C làm thành phần A3.

Tốt hơn là từ, thành phần A3 không trộn lẫn với nước; xem định nghĩa nêu trên.

Tốt hơn là hợp chất này được chọn từ metyldiethanolamin, tetrahydroxypropyletylendiamin, trimetylaminooetylethanolamin, N,N,N',N'-tetrametylhexan-1,6-diamin, N,N',N''-tris(dimetylaminopropyl)hexahydrotriazin, 2,2'-dimorpholinyldietyl ête, N,N,N',N',N'',N''-hexametyl-1,3,5-triazine-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamin, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)etylendiamin hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó thành phần A3 được sử dụng tốt hơn là từ gấp ít nhất 0,2 lần lượng phân tử của thành phần A1. Một chức năng của amin là làm ổn định chất ức chế ureaza trong dung môi hữu cơ.

Hoạt chất của thành phần A1 được dùng cho urê thường có độ ổn định bảo quản cao hơn đáng kể (ít nhất từ 2 đến 3 tháng) khi được sử dụng kết hợp với ít nhất một amin có điểm sôi cao hơn 100°C là thành phần A3. Thành phần A3 chứa ít nhất một nhóm amino, ví dụ nhóm amino bậc một, bậc hai hoặc bậc ba, trong đó gốc hoặc nhóm chức bất kỳ, ví dụ nhóm hydroxy, halogen, carboxy, carbamoyl, carbonyl, oxyalkyl, mercapto, n-sulfido, sulfoxy, sulfo, phospho, siloxy, amino, amido, imino, imido, oxyamido, v.v... có thể có mặt trong hợp chất này. Thành phần A3 được nêu chi tiết dưới đây bằng cách lấy amin làm ví dụ. Amin của thành phần A3 tốt hơn là có điểm sôi lớn hơn 150°C, tốt hơn nữa là lớn hơn 200°C, ở áp suất môi trường (1 bar). Các amin này có thể là bậc một, bậc hai hoặc bậc ba hoặc polyamin có hai nhóm amin hoặc nhiều hơn. Các amin được sử dụng tốt hơn là amin bậc hai và/hoặc bậc ba. Được đặc biệt ưu tiên là sử dụng amin bậc ba ở dạng polyme. Được ưu tiên là sử dụng các amin không tham gia vào bất cứ phản ứng hóa học nào với hoạt chất của thành phần A1 hoặc dung môi được sử dụng thêm trong thành phần A2. Ví dụ, các amin của thành phần A3 được chọn từ metyldiethanolamin,

tetrahydroxypropylethylenediamin, trimethylaminoethylethanolamin, N,N,N',N'-tetramethylhexan-1,6-diamin, N,N',N''-tris(dimethylaminopropyl)hexahydrotriazine, 2,2'-dimorpholinyldiethyl ête hoặc hỗn hợp của chúng.

Các amin thích hợp khác, được đề cập trong tài liệu WO 2016/103168, đặc biệt là các amin thuộc nhóm L10 đến L24 và L29 được mô tả ở đây. Các amin thích hợp khác được mô tả trong tài liệu WO 2015/001457; đặc biệt là thành phần (C) ở đây và đặc biệt là các amin được gọi là các thành phần từ (C1) đến (C5). Các amin thích hợp khác được mô tả trong tài liệu WO 2018/007426, đặc biệt là thành phần B ở đây, được chọn từ B1 đến B4 trong số các chất có công thức chung từ (III) đến (X). Cũng có thể kể đến rượu amino, ví dụ, trong tài liệu WO 2013/090324.

Các amin được hiểu là các dẫn xuất amoniắc trong đó nguyên tử hydro có thể được thay thế bằng gốc phân tử hữu cơ. Các phân tử trong đó tất cả ba nguyên tử hydro được thay thế được gọi là amin bậc hai và các phân tử mà một nguyên tử hydro được thay thế được gọi là amin bậc một.

Các hợp chất có liên kết $C=N$ như trong trường hợp pyridin không thuộc phân loại amin theo sáng chế.

Các amin vòng bão hòa như piperidin, pyrrolidin, như các chất đại diện thơm không bão hòa pyridin và pyrrol, được gọi là các hợp chất dị vòng và do đó không phải là amin.

Nhóm xiano -CN không phải nhóm amino bậc bốn và hydro xyanua (H-CN) không phải amin bậc ba.

Thuật ngữ chung “amin” do đó dùng để chỉ các hợp chất NH_2R , NHR^1R^2 và $NHR^1R^2R^3$ lần lượt được gọi là amin bậc một, hai và ba. Theo một nghĩa khác, các hợp chất chứa nitơ trong vòng và nguyên tử này mang lại tính kiềm cho vòng có thể được gọi là “amin”. Ví dụ, piperidin, theo cấu trúc hóa học của nó, là amin vòng bậc hai.

Các amin như N-methylpyrrolidon (NMP), ví dụ, không có tác dụng làm ổn định và do đó không được coi là amin được sử dụng theo sáng chế.

Dixyandiamit (DCD) không phải là một amin, mà là một amit theo tên gọi hóa học. Đây là một xyanamit và dẫn xuất guanidin không có tính kiềm đáng kể.

Theo sáng chế, thuật ngữ “amin” không bao gồm pyridin cũng như guanidin, urê, thiourê hoặc dixyandiamit. Triamit của axit (thio)phosphoric, là các amit, cũng không thuộc các loại amin theo sáng chế.

Thành phần A3 được sử dụng với lượng đủ để làm tăng độ ổn định bảo quản của hoạt chất của thành phần A1 đối với phân bón chứa urê. Thành phần A3 tốt hơn là được sử dụng với lượng ít nhất là gấp 0,2 lần lượng phân tử của thành phần A1, tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 3 lượng phân tử, đặc biệt là từ 1 đến 2 lần lượng phân tử.

Việc bổ sung các chất phụ gia polyme có thể làm tăng cường tác dụng làm ổn định.

Theo sáng chế, các polyme có thể có mặt ở dạng hòa tan hoặc phân tán để làm thành phần C trong pha A. Được ưu tiên là các polyme không tham gia vào các phản ứng hóa học với các thành phần A1 và B1. Các polyme này có thể được sử dụng ở dạng dung dịch hoặc nhũ tương hoặc dạng phân tán. Được ưu tiên là sử dụng các polyme tan, tốt hơn là có trọng lượng phân tử trung bình số ít nhất là 5000. Các polyme thích hợp có thể thu được từ các vinylic monome, ví dụ từ styren hoặc (meth)acrylat hoặc acrylonitril. Ví dụ, có thể sử dụng polyme polystyren tan, polyme polystyren-acrylonitril hoặc các polyme khác chứa cao su ghép. Ngoài ra, ví dụ, có thể sử dụng các polyeste hoặc polyalkylen glycol. Việc làm ổn định chất ức chế ureaza của thành phần A1 được tăng cường thêm bằng cách bổ sung các polyme. Chúng cũng có thể được sử dụng để giải phóng chậm hỗn hợp theo cách giải phóng được kiểm soát. Tốt hơn là các thành phần có mặt trong hỗn hợp theo lượng nêu dưới đây.

Tỉ lệ của amin của thành phần A3 trong pha A theo sáng chế, nếu có, tốt hơn là từ 1% đến 50% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 2% đến 40% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 3% đến 35% theo trọng lượng. Lượng thành phần C là polyme tùy ý tốt hơn là từ 0% đến 50% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 0% đến 25% theo trọng lượng. Khi có mặt, thành phần C có lượng tốt hơn là từ 1% đến 50% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 2% đến 25% theo trọng lượng. Tổng lượng của các thành phần của pha A là 100% theo trọng lượng.

Thành phần B1, nhũ tương theo sáng chế chứa axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic (DMPBS or DMPSA) là hợp chất pyrazol có hoạt tính ức chế nitrat hóa. Hợp chất này đã được biết và đã được mô tả, ví dụ trong các tài liệu WO 96/24566, WO 2011/032904 và WO 2013/121384.

axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic thường là hỗn hợp isome của 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 tỉ lệ khoảng 80:20. Cũng có thể sử dụng một trong số từng hợp chất này.

Theo sáng chế, được ưu tiên là sử dụng các muối của (các) hợp chất này, ví dụ muối kim loại (di)alkali, muối kim loại kiềm thổ alkaline hoặc muối (di)amoni, tốt hơn là muối kim loại kiềm, đặc biệt là muối kali.

Theo sáng chế, các thuật ngữ “DMPSA” hoặc “DMPBS” cũng có thể được hiểu là dùng để chỉ các muối nêu trên. Tốt hơn là pha B có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 9, tốt hơn nữa là từ 7 đến 8. Việc tạo ra độ pH như vậy có thể được thực hiện bằng cách sử dụng một lượng hydroxit kim loại kiềm, hydroxit của kim loại kiềm thổ hoặc amoniắc để trung hòa DMPSA.

Tốt hơn là pha B từ có độ pH rất gần với trung tính, để tránh thủy phân nhanh của thành phần A1 khi có tiếp xúc giữa hai dung dịch này. Đã biết rằng NBPT bị phân hủy nhanh trong dung dịch nước và nhũ tương ở độ pH thấp và không ổn định ở độ pH cao hơn.

Thành phần B1 được hòa tan trong nước. Nước ở đây có thể có thêm một lượng nhỏ dung môi tan trong nước, ví dụ alkanol thấp, N-methylpyrrolidon (NMP) hoặc tùy ý dimethyl sulfoxit khác (DMSO). Lượng này có thể lên tới 10% theo trọng lượng, tốt hơn là đến 5% theo trọng lượng, so với nước và dung môi bổ sung. Được ưu tiên là sử dụng nước làm dung môi duy nhất cho pha B. Thuật ngữ “pha nước” mô tả pha có hàm lượng nước là dung môi chủ yếu. Dung môi chứa thành phần B1 được hòa tan trong nước.

Tốt hơn là, pha B chứa thành phần B1 từ 20% đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 25% đến 50% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 30% đến 40% theo trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của pha B. Giá trị này liên quan đến axit tự do (DMPSA) hoặc muối của nó, tốt hơn là dạng muối. Nếu sử dụng axit tự do (DMPSA), giới hạn trên có thể giảm xuống còn 45% theo trọng lượng, tốt hơn là 40% theo trọng lượng, đặc biệt là 35% theo trọng lượng.

Tốt hơn nữa là, pha B chỉ chứa DMPSA và KOH với tỉ lệ phân tử là 2:1, được hòa tan trong nước.

axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic có thể được điều chế theo quy trình bất kỳ được mô tả theo dạng chung, ví dụ, trong tài liệu WO 96/24566. Tốt hơn là việc điều chế được thực hiện bằng cách cho 3,4-dimethylpyrazol phản ứng với axit maleic hoặc anhydrit maleic. Thông thường phản ứng này được thực hiện trong môi trường axit. Để điều chế 3,4-dimethylpyrazol, có thể tham khảo tài liệu “Noyce et al., Jour. of Org. Chem. 20,

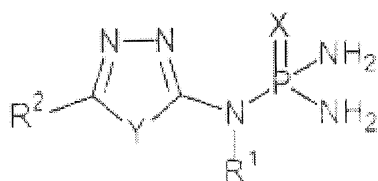
1955” các trang từ 1681 đến 1682. Ngoài ra, có thể tham khảo tài liệu EP-A-0 474 037, DE-A-3 840 342 và EP-A-0 467 707, và EP-B-1 120 388 và EP-A-3 109 223.

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

Quá trình điều chế được ưu tiên được nêu trong tài liệu EP-A-3 109 223.

Việc sử dụng sản phẩm phản ứng 3,4-dimethylpyrazol với axit maleic làm cho việc bay hơi 3,4-dimethylpyrazol giảm đi đáng kể.

Tốt hơn là, cả nhũ tương và cả hai pha A và pha B đều không có chất diệt nấm, như mô tả trong tài liệu WO 2015/104699A2 chẳng hạn. Tốt hơn là, thành phần A1 không phải là 1,3,4-oxa- và 1,3,4-thiadiazol-2-yltriamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I)



trong đó công thức (I) được định nghĩa như sau:

X, Y = độc lập là oxy hoặc lưu huỳnh;

R¹, R² độc lập là hydrogen, C₁-C₈-alkyl/heteroalkyl, C₂-C₈-alkenyl/heteroalkenyl, C₂-C₈-alkynyl/heteroalkynyl, C₃-C₈-xycloalkyl/heteroxycloalkyl, C₃-C₈-xycloalkenyl/heteroxycloalkenyl, C₆-C₁₀-aryl/heteroaryl, aralkyl, heteroarylalkyl, alkaryl, alkheteroaryl, alkoxy, aryloxy, hetaryloxy, alkylthio, arylthio, hetarylthio, acyl, aroyl, hetaroyl, acyloxy, aroyloxy, hetaroyloxy, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, hetaryloxycarbonyl, amino, alkylamino, dialkylamino, alkylsulfonyl, arylsulfonyl, flo, clo, brom, iot, hydroxy, xyano, nitro, sulfo, carbonyl, carboxy, carbamoyl, sulfamoyl, trong đó các gốc R¹ và/hoặc R² có thể tùy ý là chính nó và được thế độc lập bằng một hoặc nhiều nhóm nêu trên.

Pha A và B được trộn với nhau theo lượng tương ứng để tạo thành nhũ tương có các thành phần A1 và B1 với tỉ lệ trọng lượng từ 1:1 đến 1:6, tốt hơn là từ 1:1,5 đến 1:5, cụ thể là từ 1:2 đến 1:4,5, đặc biệt là 1:2,5 đến 1:4.

Theo một phương án của sáng chế, nhũ tương theo sáng chế có thể, không có chất nhũ hóa hoặc chất phân tán, như chất hoạt động bề mặt, thường được sử dụng để làm ổn định nhũ tương dầu/nước. Được ưu tiên nếu, nhũ tương được tạo ra bằng cách trộn các

pha A và B ngay trước khi bao ngoài hạt rắn phân bón chứa urê, và sử dụng phân bón ngay sau đó, nhũ tương đủ ổn định trong thời gian ngắn, do đó có thể sử dụng kết hợp với chất nhũ hóa hoặc chất phân tán bổ sung trợ giúp. Trong trường hợp này, nhũ tương không có chất nhũ hóa hoặc chất phân tán bổ sung.

Theo một phương án khác theo sáng chế, nhũ tương chứa thêm chất nhũ hóa/ chất hỗ trợ nhũ hóa hoặc chất phân tán/chất hỗ trợ phân tán. Lượng các chất này, khi chúng được sử dụng bổ sung, thường là nằm trong khoảng từ 0,01% đến 5% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 0,02% đến 2% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 0,1% đến 1% theo trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của pha A và B và được cho vào đến 100% theo trọng lượng. Các chất nhũ hóa và chất phân tán/ chất hỗ trợ nhũ hóa và hỗ trợ phân tán đã được các chuyên gia trong lĩnh vực biết rõ. Các chất này có thể là chất hoạt động bề mặt anion, cation, không ion hoặc lưỡng tính. Ví dụ, có thể sử dụng chất hoạt động bề mặt không ion như rượu alkylaryl polyete như được mô tả trong tài liệu WO 97/22568 chẳng hạn. Được đặc biệt ưu tiên theo sáng chế là không có nhũ hóa và chất phân tán/chất hỗ trợ nhũ hóa và hỗ trợ phân tán.

Được ưu tiên là sử dụng dung dịch có nồng độ tối đa trong pha A và pha B, sao cho tỉ lệ dung môi có thể giảm xuống. Tuy nhiên, tổng lượng của nhũ tương sao cho có thể đạt được độ đồng nhất tối đa của lớp bao cho phân bón chứa urê, trong đó có hàm lượng được ưu tiên của các thành phần A1 và B1 cụ thể được dùng cho phân bón.

Trong trường hợp nồng độ tiêu chuẩn của thành phần B1 trong pha B là 35% theo trọng lượng và của thành phần A1 trong pha A là 23% theo trọng lượng thì tốt hơn là pha A và B được sử dụng với tỉ lệ trọng lượng là từ 1:2 đến 1:2,5, đặc biệt là khoảng 1:2,3. Trong trường hợp tỉ lệ hàm lượng trong các pha A và B là khác thì tỉ lệ này cần được điều chỉnh thích hợp.

Lượng thông thường của nhũ tương được dùng cho phân bón chứa urê được điều chỉnh dựa trên hàm lượng amit nitơ của phân bón và lượng hoặc nồng độ của các hoạt chất.

Tốt hơn là hỗn hợp phân bón chứa chất ức chế nitrat hóa với tỉ lệ từ 100 đến 3000 phần nghìn theo trọng lượng (0,01% đến 0,3% theo trọng lượng), tính theo urê trong phân bón, tốt hơn nữa là từ 0,03% đến 0,2% theo trọng lượng DMPSA, đặc biệt là từ

0,04% đến 0,18% theo trọng lượng DMPSA. Tốt hơn là, lượng này dựa trên axit tự do (DMPSA) và có thể tăng tương ứng khi sử dụng muối của chúng, ví dụ, theo hệ số 1,4.

Tốt hơn là, hỗn hợp phân bón chứa urê chứa thành phần A1 với lượng từ 100 đến 800% phần nghìn theo trọng lượng, (0,01% đến 0,08% theo trọng lượng), tính theo phân bón, tốt hơn nữa là từ 0,01% đến 0,07% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 0,018% đến 0,06% theo trọng lượng, thành phần A1, đặc biệt là NBPT.

Tốt hơn là thành phần A1 và B1 có mặt trong phân bón với tỉ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:6, tốt hơn nữa là từ 1:1,5 đến 1:5, cụ thể là từ 1:2 đến 1:4,5, đặc biệt là từ 1:2,5 đến 1:4.

Sáng chế cũng đề cập đến phân bón chứa urê bao gồm nhũ tương như được mô tả ở trên với lượng sao cho tổng hàm lượng của các thành phần A1 và B1, tính trên hàm lượng của urê, là từ 0,02% đến 0,38% theo trọng lượng. Tốt hơn nữa là, hàm lượng của thành phần A1 và B1, tính trên hàm lượng của urê, là từ 0,04% đến 0,27% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 0,058% đến 0,24% theo trọng lượng. Trong phân bón chứa urê, tốt hơn là nhũ tương được bao lên bề mặt của phân bón chứa urê.

Phân bón chứa urê theo sáng chế được tạo ra theo quy trình bao gồm các bước sau:

- a) tạo ra các pha A và B riêng biệt như được mô tả ở trên,
- b) trộn pha A và B của bước a) để tạo ra nhũ tương chứa các pha A và B,
- c) dùng nhũ tương của bước b) để tạo hạt phân bón chứa urê hoặc đưa nhũ tương của bước b) vào hạt phân bón chứa urê.

Việc trộn các pha A và B trong bước b) có thể được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng hoặc ở nhiệt độ khác cao hơn, ví dụ, từ 30 đến 60°C. Được đặc biệt ưu tiên là trộn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 40°C.

Các pha A và B có thể được trộn trong máy trộn động hoặc tĩnh, ví dụ bằng hệ cánh khuấy. Tốt hơn là pha A và B được trộn để tạo ra nhũ tương ngay trước khi sử dụng nhũ tương này cho hạt phân bón chứa urê, sao cho có thể tránh được một cách hiệu quả sự phân hủy của các hoạt chất. Tốt hơn là thời gian giữa các bước c) và b) không quá 60 giây và tốt hơn nữa là không quá 30 giây, cụ thể là, thời gian này được giữ càng ngắn càng tốt (thấp hơn 15 giây).

Tốt hơn là, bước c) là phun và/hoặc dùng trống để trộn nhũ tương lên phân bón chứa urê. Tốt hơn là phân bón chứa urê được lắc trộn.

Có hiệu quả nếu sử dụng thêm các chất hỗ trợ khác, như các chất tăng dính hoặc nguyên liệu bao. Các thiết bị thích hợp để thực hiện công việc này là, ví dụ, chảo bao, trống bao, máy trộn hoặc các thiết bị tầng sôi lỏng, nhưng việc sử dụng có thể được thực hiện trên băng tải hoặc tại các dỡ phân bón hoặc băng các băng tải khí. Công đoạn xử lý cuối cùng có thể sử dụng các chất chống đóng bánh và/hoặc chất chống bụi. Phân bón hoặc nhũ tương theo sáng chế được sử dụng để tạo phân bón cùng với phân bón chứa urê. Tốt hơn là, thực hiện trong vùng đất dùng cho nông nghiệp hoặc làm vườn, như trang trại chẳng hạn.

Phân bón chứa urê ở dạng hạt. Nó có thể ở dạng bột, dạng mẫu nhỏ, dạng nén hoặc các dạng hạt khác có hình dạng thông thường hoặc không thông thường.

Trong phân bón chứa urê, hàm lượng urê tốt hơn là từ 20% đến 100% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 50% đến 100% theo trọng lượng hoặc 100% theo trọng lượng. Các thành phần khác có thể cho thêm vào là các thành phần của phân bón NPK.

Phân bón chứa urê trước tiên có thể được hiểu là chính urê. Trong các loại phân bón thông thường trên thị trường, độ tinh khiết ít nhất là 90% và có thể, ví dụ, ở dạng tinh thể, dạng hạt, dạng viên tròn nhỏ, dạng mẫu nhỏ hoặc dạng nghiền nhỏ. Các loại phân bón này cũng bao gồm hỗn hợp của urê với một hoặc nhiều nitơ phân bón, như amoni sulfat, amoni nitrate, amoni clorua, xyanamit, dixyandiamit (DCD) hoặc canxi nitrat và phân bón nhả chậm, ví dụ dạng ngưng tụ của urê-formaldehyt, urê-axetaldehyt hoặc urê-glyoxal. Cũng bao gồm phân bón đa dinh dưỡng, trong đó ngoài nitơ, còn chứa ít nhất một chất dinh dưỡng khác như phot pho, kali, magie, canxi hoặc lưu huỳnh. Ngoài ra, các nguyên tố vi lượng như bo, sắt, đồng, kẽm, mangan hoặc molybden cũng có thể có mặt. Phân bón đa dinh dưỡng chứa urê cũng có thể được tạo hạt, nén, tạo thành các mẫu nhỏ hoặc nghiền nhỏ, hoặc có thể ở dạng hỗn hợp kết tinh. Phân bón chứa urê cũng có thể chứa một hoặc nhiều hoạt chất khác, ví dụ chất ức chế nitrat hóa, chất diệt cỏ, chất diệt nấm, chất diệt côn trùng, chất điều hòa sinh trưởng, các hooc môn, các pheromon hoặc các chất bảo vệ hoa mỳ khác hoặc các chất bổ sung dinh dưỡng cho đất, với lượng từ 0,01% đến 20% theo trọng lượng.

Sáng chế đề cập đến phân bón chứa urê có thể thu được từ quy trình nêu trên.

Nhũ tương theo sáng chế có thể được sử dụng làm chất phụ gia hoặc chất bao cho phân bón nitơ chứa urê.

Chúng có thể được sử dụng làm chất phụ gia cho đất hoặc cho cây trước khi, sau khi hoặc cùng lúc sử dụng phân bón nitơ chứa urê. Nhũ tương theo sáng chế có thể được định liều riêng biệt với phân bón nitơ chứa urê. Thông thường thì nhũ tương theo sáng chế sẽ được dùng làm chất bao cho phân bón nitơ chứa urê. Trong trường hợp sử dụng bổ sung làm chất phụ gia cho phân bón nitơ chứa urê, tốt hơn là nhũ tương theo sáng chế được sử dụng với lượng trong nhũ tương là từ 0,001% đến 0,5% theo trọng lượng, tính theo trọng lượng của urê trong phân bón nitơ và theo thành phần A1 và B1.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa chi tiết bằng các ví dụ dưới đây.

Trong các ví dụ dưới đây:

NBPT: triamit của axit N-(n-butyl)-thiophosphoric = chất ức chế ureaza UI

DMPSA hoặc DMPBS: axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic = chất ức chế nitrat hóa NI

A. Ví dụ điều chế cho axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic (DMPSA)

Việc điều chế được thực hiện như được mô tả trong tài liệu EP-A-3 109 223 trong ví dụ 1 hoặc 2.

B. Tạo ra các pha A và B

79g chế phẩm DMPSA được điều chế ở dạng 35% theo trọng lượng trong nước, chế phẩm DMPSA có độ pH trung tính dạng muối dikali.

35g chế phẩm NBPT được điều chế ở dạng 23% theo trọng lượng dung dịch khan của NBPT trong 2-propyl-1-heptanol có bổ sung 46% theo trọng lượng hỗn hợp của N,N,N',N',N'',N''-hexametyl-1,3,5-triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamin và N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)-etylendiamin.

C. Cho các pha A và B vào phân bón

Đầu tiên, nấp 20kg urê đã được tạo hạt vào máy trộn. 35g chế phẩm NBPT và 79g chế phẩm DMPSA được cho vào bình phun và lắc đến khi tạo ra nhũ tương đồng nhất. Chế phẩm nhũ tương được phun ngay vào urê, đồng thời một lúc lại lắc bình phun để tránh đóng vón nhũ tương. Máy trộn được thêm 10 phút nữa đến khi thu được sản phẩm đồng nhất.

Trong thử nghiệm so sánh, các lượng giống nhau của DMPSA và NBPT được sử dụng cho urê. Chế phẩm DMPSA được sử dụng trước tiên cho urê bằng phương pháp được mô tả ở trên và chế phẩm NBPT được sử dụng sau khi làm khô.

Thử nghiệm về độ ổn định bảo quản được thực hiện cho cả hai loại phân bón urê được xử lý. Phân bón được bảo quản trong thời gian 90 ngày trong các điều kiện tiêu chuẩn trong các phòng được kiểm soát môi trường. Hàm lượng NBPT và DMPSA được xác định tại các thời điểm. Fig. 1 thể hiện mức độ giảm hàm lượng NBPT và DMPSA theo thời gian sau một số ngày cụ thể để so sánh.

Fig. 2 là kết quả của thử nghiệm về tính ổn định của phân bón chứa urê theo sáng chế trong đó DMPSA và NBPT được sử dụng làm hỗn hợp nhũ tương.

Từ các hình vẽ có thể thấy rõ ràng là việc hàm lượng của cả DMPSA và NBPT ở phân bón chứa urê được tạo ra theo sáng chế giảm hơn đáng kể đối với ở thử nghiệm so sánh.

D. Thử nghiệm hòa tan

Ngoài ra, các thử nghiệm hòa tan được thực hiện cho DMPSA và NBPT:

Trong môi trường nước, độ tan của NBPT quá nhỏ để đạt được nồng độ đủ cao. Tỷ lệ của dung dịch này sẽ quá cao để sử dụng phân cho phân bón.

Mặc dù cả hai hoạt chất đều tan với lượng đủ trong dung môi hữu cơ tiêu chuẩn nhưng sau một thời gian ngắn sẽ có các phản ứng hóa học giữa NBPT và các thành phần của dung môi hoặc giữa các hoạt chất, dẫn đến bị phân hủy.

Từ đó có thể kết luận là không có cách nào giữ hai hoạt chất cùng ổn định trong một hệ dung môi ở các nồng độ thích hợp.

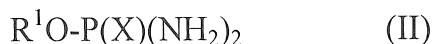
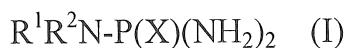
E. Các thử nghiệm so sánh

Trong thử nghiệm so sánh, ngoài chế phẩm DMPBS, 79g chế phẩm DMPP ở dạng 35% theo trọng lượng trong nước, độ pH trung tính được sử dụng trong pha B. Theo cách khác, quy trình được thực hiện như được mô tả trong ví dụ B và C.

Với cả hai loại phân bón urê được xử lý, các đặc tính phân hủy nhanh được quan sát đối với cả NBPT và DMPP. Sau 7 ngày, khoảng 50% DMPP và 100% NBPT bị phân hủy. Có thể rút ra kết luận từ phép sắc ký HPLC cho hai loại phân bón urê được xử lý là có các phản ứng hóa học giữa hai hoạt chất dẫn đến phân hủy DMPP và NBPT.

Yêu cầu bảo hộ

1. Nhũ tương để xử lý phân bón chứa urê, chứa pha B trong nước và pha A không có nước được nhũ tương hóa với pha B, trong đó pha A bao gồm ít nhất một triamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I) và/hoặc diamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (II)



với các quy định sau đây:

X là oxy hoặc lưu huỳnh,

R^1 và R^2 độc lập là hydrogen, lần lượt là 2-nitrophenyl, C_{1-10} -alkyl, C_{3-10} -xycloalkyl, C_{3-10} -heteroxycloalkyl, C_{6-10} -aryl, C_{6-10} -heteroaryl hoặc diaminocarbonyl được thế hoặc không được thế, trong đó R^1 và R^2 cùng với nguyên tử nitơ liên kết với chúng tạo thành gốc dị vòng có 5 hoặc 6 nguyên tử bão hòa hoặc không bão hòa có thể tùy ý chứa một hoặc hai dị nguyên tử khác được chọn từ nhóm bao gồm nitơ, oxy và lưu huỳnh,

là thành phần A1, hòa tan trong dung môi không tan trong nước là thành phần A2,

và

pha B chứa axit 2-(N-3,4-dimethylpyrazol)succinic, tốt hơn là ở dạng muối kim loại dialkali, muối kim loại kiềm thổ alkaline, muối diamoni hoặc hỗn hợp của chúng, là thành phần B1, được hòa tan trong nước.

2. Nhũ tương theo điểm 1, khác biệt ở chỗ triamit của axit (thio)phosphoric có công thức chung (I) được sử dụng là triamit của axit N-alkylthiophosphoric với quy định là $X = S$ và $R^2 = H$ và/hoặc các triamit của axit N-alkylphosphoric với các quy định là $X = O$ và $R^2 = H$.
3. Nhũ tương theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ pha A chứa ít nhất một hợp chất có nhóm amino hoặc nhóm amino được thế có điểm sôi lớn hơn $100^\circ C$, tốt hơn là một amin, tốt hơn nữa là được chọn từ metyldietanolamin, tetrahydroxypropylethylenediamin, trimethylaminoethylethanolamin, N,N,N',N'-

tetramethylhexan-1,6-diamin, N,N',N''-tris(dimethylaminopropyl)hexahydrotriazin, 2,2'-dimorpholinyldietyl ête, N,N,N',N',N'',N''-hexametyl-1,3,5-triazine-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamin, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)etylendiamin hoặc hỗn hợp của chúng, là thành phần A3, tốt hơn là từ có lượng gấp ít nhất 0,2 lần lượng phân tử của thành phần A1.

4. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ pha A có chứa thêm một polyme ở dạng hòa tan hoặc dạng phân tán là thành phần C.
5. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ thành phần A1 và B1 có mặt với tỉ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:6, tốt hơn là từ 1:1.5 đến 1:5, đặc biệt là từ 1:2 đến 1:4.5.
6. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ thành phần A1 được sử dụng là triamit của axit N-(n-butyl)thiophosphoric hoặc hỗn hợp của triamit của axit N-(n-butyl)thiophosphoric và triamit của axit N-(n-propyl)thiophosphoric.
7. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ thành phần A2 được chọn từ các rượu không trộn lẫn với nước, ête, este, hydrocarbon, polyalkylen polyol và ête của nó, amit dạng lỏng hoặc hỗn hợp của chúng, và tốt hơn là được chọn từ 2-propyl-1-heptanol, dimetyl phthalat, benzyl alcohol hoặc hỗn hợp của chúng.
8. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ pha B có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 9, tốt hơn là từ 7 đến 8.
9. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ pha A chứa từ 15% đến 35% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 20% đến 30% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 22% đến 26,5% theo trọng lượng thành phần A1, dựa trên tổng trọng lượng của pha A.

10. Nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ pha B chứa từ 20% đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 25% đến 50% theo trọng lượng, đặc biệt là từ 30% đến 40% theo trọng lượng là thành phần B1, dựa trên tổng trọng lượng của pha B.
11. Quy trình sản xuất phân bón chứa urê được xử lý, bao gồm các bước:
 - a) tạo ra các pha A và B riêng biệt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10,
 - b) trộn pha A và B của bước a) để tạo ra nhũ tương chứa các pha A và B,
 - c) dùng nhũ tương của bước b) để tạo hạt phân bón chứa urê hoặc đưa nhũ tương của bước b) vào hạt phân bón chứa urê.
12. Quy trình theo điểm 11, khác biệt ở chỗ thời gian giữa các bước c) và b) là không quá 60 giây, tốt hơn là không quá 30 giây.
13. Quy trình theo điểm 11 hoặc 12, khác biệt ở chỗ nhũ tương được dùng cho phân bón chứa urê trong nước c) bằng cách phun và/hoặc dùng trống trộn.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, khác biệt ở chỗ nhũ tương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10 được phun cho phân bón chứa urê hoặc được đưa vào phân bón chứa urê trong bước c) với lượng sao cho tổng hàm lượng của các thành phần A và B, tính trên hàm lượng của urê trong phân bón, là từ 0,02% đến 0,38% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 0,04% đến 0,27% theo trọng lượng.
15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 14, khác biệt ở chỗ nhũ tương được sử dụng lên bề mặt của hạt phân bón chứa urê theo bước c).
16. Phân bón chứa urê thu được từ quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 15.

Fig. 1

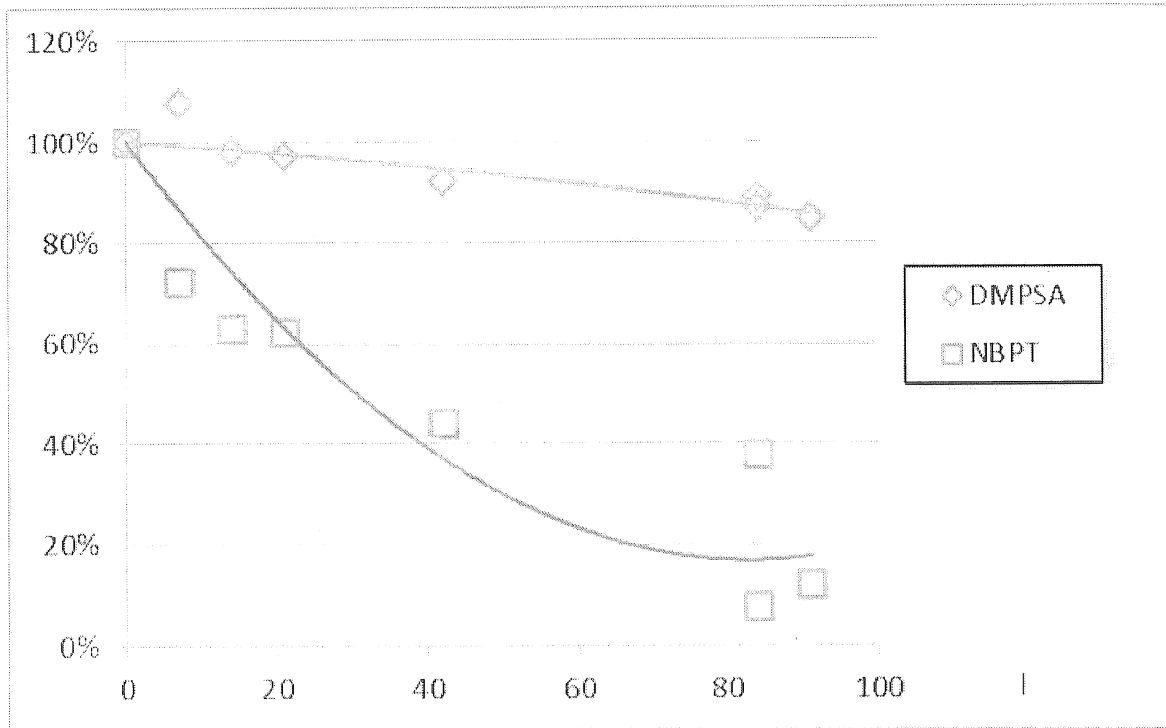


Fig. 2

