



(21) 申请号 201480074744.6	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2014.12.12	C05G 3/90 (2020.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 106068252 A	A01C 21/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2016.11.02	C07D 231/12 (2006.01)
(30) 优先权数据 102013020588.3 2013.12.13 DE	(56) 对比文件
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2016.08.02	CN 102548395 A,2012.07.04
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2014/077570 2014.12.12	EP 0236972 A2,1987.09.16
(87) PCT国际申请的公布数据 W02015/086823 DE 2015.06.18	WO 2013/121384 A2,2013.08.22
(73) 专利权人 欧洲化学农业有限公司 地址 德国曼海姆	Grandberg,I.I.ET AL..“Pyrazoles.Ⅲ .Addition of .alpha.,.beta.-unsaturated compounds to pyrazoles”.《Zhurnal Obshchei Khimii》.1959,(第29期), M. S. Abd El Halim ET AL.3-[2-(3,5- Dimethylpyrazolyl)] Succinic Anhydride: Synthone for the Synthesis of Some Heterocycles with Potential Pharmaceutical Activity.《MONATSHFTE FUER CHEMIE》.1994,1437-1442.
(72) 发明人 尼尔斯·彼得斯 莱恩哈特·亨德尔	审查员 董淑君
(74) 专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理 有限公司 11467	
专利代理师 赵晨宇	

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

含硝化抑制剂的肥料混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种肥料混合物,包括:A.除了硝酸铵和碳酸钙和/或碳酸镁和任选的水之外,其中,硝酸铵钙矿物肥料中可以包含高达15wt%的基于无水硝酸铵钙矿物肥料的其它组分,B.2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸,为基于无水组分A的100至10000ppm重量。

1. 一种肥料混合物,其包含:

A. 硝酸铵钙矿物肥料,其中,硝酸铵钙矿物肥料中除了硝酸铵和碳酸钙和水之外,包含高达15wt%基于无水硝酸铵钙矿物肥料的其它组分,

B. 2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸盐,为基于无水组分A的100至10 000ppm重量。

2. 如权利要求1所述的肥料混合物,其特征在于,在组分A中,基于无水硝酸铵钙矿物肥料,氮含量为至少22wt%。

3. 如权利要求1所述的肥料混合物,其特征在于,在组分A中,基于无水硝酸铵钙矿物肥料,钙含量是6至15wt%。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的肥料混合物,其特征在于,在组分A中,基于无水硝酸铵钙矿物肥料,含有0.5至7wt%的MgO和/或Mg盐。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的肥料混合物,其特征在于,在组分A中,基于无水硝酸铵钙矿物肥料,含有0.01至1wt%以元素或硼化合物的形式的硼。

6. 一种用于生产如权利要求1至3中任一项所述的肥料混合物的方法,其特征在于,是通过引入2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸盐到硝酸铵钙矿物肥料中,和/或施加2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸盐到硝酸铵钙矿物肥料中。

7. 一种农业上或园艺上用于土壤施肥方法,其特征在于,肥料混合物包含:

A. 硝酸铵钙矿物肥料,其中,硝酸铵钙矿物肥料中除了硝酸铵和碳酸钙和水之外,包含高达15wt%基于无水硝酸铵钙矿物肥料的其它组分,

B. 2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸盐,为基于无水组分A的100至10 000ppm重量,被施加到土壤中。

8. 一种制备2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸或其盐的方法,是在没有有机溶剂或稀释剂的条件下,通过3,4-二甲基吡唑与马来酸和/或马来酸酐反应,并且随后将反应产物在没有有机溶剂或稀释剂的情况下结晶,其特征在于,该反应发生在水溶剂中,并从反应产物水溶液进行结晶。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,在3,4-二甲基吡唑和/或马来酸和/或马来酸酐的水溶液或浆料中进行反应。

10. 如权利要求8或9所述的方法,其特征在于,该结晶通过冷却反应产物水溶液进行,任选伴随使用晶种。

11. 如权利要求8或9所述的方法,其特征在于,结晶后获得的2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸或其盐具有至少99.7%的纯度。

12. 根据权利要求1所述的肥料混合物,其特征在于,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸盐为二碱金属盐。

13. 根据权利要求12所述的肥料混合物,其特征在于,所述二碱金属盐为二钾盐。

## 含硝化抑制剂的肥料混合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及肥料混合物,其包含2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸,((2-(3,4-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸和2-(2,3-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸的异构体混合物,优选比例为约80:20,也被称为DMPSA,或者其中一种单独的化合物),和基于硝酸铵钙(CAN)的矿物肥料,并且还涉及制备DMPSA的方法。

### 背景技术

[0002] 在农业中为了给植物提供所需的氮,经常使用包含铵类化合物的肥料。

[0003] 铵类化合物在土壤中被微生物转化为硝酸盐(硝化作用)。然而,硝酸盐可以从土壤中萃取处理。萃取的部分不能再用作植物营养,并且由于该原因,快速硝化是不合需要的。因此,为了更有效地利用肥料,硝化抑制剂被添加到肥料中。一组已知的硝化抑制剂是吡唑类化合物。

[0004] 吡唑类化合物作为硝化抑制剂使用时伴随的一个问题是它们的高挥发性。因此,当包含吡唑类化合物的肥料制剂存贮时,由于蒸发,导致了活性组分的持续损失。由于这个原因,吡唑类化合物必须通过适当的措施制备成非挥发性制剂形式。

[0005] EP-B-1 120 388描述了用作硝化抑制剂的3,4-二甲基吡唑和4-氯-3-甲基吡唑的磷酸加成盐。通过该盐的形式能够使得挥发性显著地降低。

[0006] WO 96/24566涉及使用具有亲水性基团的低挥发吡唑衍生物作为硝化作用抑制剂。举例,推荐使用2-(N-3-甲基吡唑)琥珀酸作为硝化抑制剂。合适的矿物肥料为含铵硝酸盐,硫酸盐或磷酸盐。这种硝化抑制剂的毒性使得它更难以应用,特别是难以在相对高浓度时使用。

[0007] WO 2011/032904和WO 2013/121384描述的硝化抑制剂,其中之一是DMPSA。

[0008] 适用于CAN肥料的硝化抑制剂至今没有被披露,因此目前为止CAN肥料中未使用硝化抑制剂。

[0009] 本发明的一个目的是提供一种CAN肥料混合物,其在储存和使用的过程中硝化抑制剂损失较小。本发明的进一步的目的是提供一种用于CAN的有效的硝化抑制剂,该硝化抑制剂表现为在储存和在土壤中施用的过程中具有低挥发性,并且也可以与CAN肥料混合物相配。进一步的目的是提供一种制备2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的改进方法。

[0010] 所述目的通过依据本发明的肥料混合物方式实现,该肥料混合物包含:

[0011] A.除了硝酸铵和碳酸钙和/或碳酸镁和任选的水之外,其中,硝酸铵钙矿物肥料中可以包含高达15wt%的基于无水硝酸铵钙矿物肥料的其它组分,

[0012] B.2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸,为基于无水组分A的100至10000ppm重量。

[0013] 优选地,组分A和肥料混合物的含水率不高于1.0wt%,更优选不高于0.5wt%,特别是不高于0.3wt%,并且因此在数量平衡中是可以忽略的。优选地,组分A和B占据肥料混合物的至少90wt%,更优选至少95wt%。

[0014] 除了硝酸铵,矿物肥料可以包含碳酸钙,或碳酸镁,或碳酸钙与碳酸镁的混合物。

[0015] 这里和在下文中,表示量的数字,特别是硝化抑制剂的量,优选是基于固体矿物肥料A,即使水是另外存在的,例如在液体制剂中。

[0016] 本发明还涉及一种通过引入2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸到硝酸铵钙矿物肥料中,和/或施加2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸到硝酸铵钙矿物肥料中来制造该类肥料混合物的方法。

[0017] 本发明还涉及农业上或园艺上利用的土壤的施肥方法,其特征在于肥料混合物包含:

[0018] A.除了硝酸铵和碳酸钙和/或碳酸镁和任选的水之外,其中,硝酸铵钙矿物肥料中可以包含高达15wt%的基于无水硝酸铵钙矿物肥料的其它组分,

[0019] B.2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸,为基于无水组分A的100至10000ppm重量。

[0020] 或者组分A和B单独地,但在一段时间0至5小时,优选为0至1小时之内,更优选大约在同时被施加到土壤中。

[0021] 本发明还涉及一种制备2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的方法,是在没有有机溶剂或有稀释剂的条件下通过3,4-二甲基吡唑与马来酸和/或马来酸酐反应,并且随后将得到的反应产物在没有有机溶剂或稀释剂的情况下结晶。

[0022] 由此而论,下面的方法可以被排除或除外:

[0023] “在第一个实验中,加入41.608mol纯度大于99.5%的马来酸酐,并溶解于11L蒸馏水中。在此温度上升10℃。然后添加41.608mol的80%浓度的3,4-二甲基吡唑水溶液(根据NMR图谱,使用的3,4-DMP溶液中含有大约2%的其它未表征杂质),温度进一步的升高12℃。在加入结束后,将反应混合物的内部温度加热到100℃。当达到该温度时,将反应混合物在100℃下搅拌24小时,然后冷却。当反应混合物冷却至90℃,取出样品进行NMR-光谱反应监测,并随后将1g产物(2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的晶体)接种到反应混合物。在此温度下,结晶还没有开始,但添加的晶体也不会再溶解。在进一步冷却中,结晶从85℃左右慢慢开始。大量产品仅在刚刚低于80℃时结晶,伴随着温度的上升。为了完全结晶,将反应混合物放置在搅拌下冷却过夜。将沉淀的固体用三个8L的G3玻璃抽滤器滤出,使用抽滤瓶和薄膜泵,减压,并用总共8L的蒸馏水洗涤固体产物,然后在减压下于60℃浴温下干燥。这样获得的干燥产物放入容器中,并充分混合,用NMR光谱分析其样品。在随后的实验中,采用相应数量的合并滤液代替蒸馏水用作反应介质。多余数量的合并滤液被丢弃。”

[0024] 但是,这些排除或除外的过程,也可以是具有排除/除外的本发明的方法的替代方法。

[0025] 本发明进一步涉及一种2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的水溶液,其pH值大于7。

[0026] 优选地,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸是2-(3,4-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸和2-(2,3-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸的异构体混合物,优选的摩尔比为5:95至95:5,更优选为50:50至95:5,更特别地为70:30至90:10。

[0027] 它可呈现为酸性的,或全部或部分中性的,或全部或部分盐的形式,例如碱金属盐,如钾盐。按照本发明使用的术语“2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸”还包括部分或完全中性或盐的形式。

[0028] 已经发现,根据本发明,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸与硝酸铵钙矿物肥料的结合得到一种有效的硝化抑制剂,该硝化抑制剂呈现出降低的挥发性并且在储存和在施加到

土壤后具有降低的损失。

[0029] 此外,已经发现,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸是具有低挥发性和低毒性的特别有效的硝化抑制剂。因此,本发明相应地涉及2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸与硝酸铵钙肥料的特定组合。

[0030] 2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸可通过任何合适的方法制备,例如在W096/24566中描述的一般形式。优选通过3,4-二甲基吡唑与马来酸或马来酸酐反应完成制备。该反应通常在酸性环境中进行。3,4-二甲基吡唑的制备,可参考Noyce等,Jour.of Org.Chem.20,1955,1681至1682页。进一步可参考EP-A-0 474 037,DE-A-3 840 342,以及EP-A-0 467 707,并且还有EP-B-1 120 388。

[0031] 3,4-二甲基吡唑的纯化,可参考DE-A-10 2009 060 150。

[0032] 该反应在温度为0至150℃,优选50至120℃,更优选70至105℃,大气压下,没有溶剂存在,或优选在惰性溶剂中,例如水,乙腈或二甲基亚砷中顺利地进行。其它合适的溶剂是醇,醚,酮,水,和烷烃。反应在有机酸如乙酸中也是适当的。该产物可通过重结晶进行纯化,例如,在二乙醚中进行。

[0033] 马来酸酐可以溶于水,并且与水反应得到马来酸。在这种情况下,可以加入3,4-二甲基吡唑的水溶液。例如,在约100℃,例如在70至105℃,可以发生该反应。在通常反应条件下,3,4-二甲基吡唑会发生异构化,或通过氮上的取代消除吡唑环的3,5-互变异构,所以一般不可能避免存在所得取代的琥珀酸的异构体混合物,这些混合物具有结构异构体。

[0034] 更优选地,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸是在没有有机溶剂或稀释剂的情况下由3,4-二甲基吡唑与马来酸,马来酸酐,或马来酸/马来酸酐的混合物反应制备的,并随后在没有有机溶剂或稀释剂的情况下将反应制备所得到的反应产物进行结晶。其中反应产物在反应后不在溶液中的,在结晶前将其溶解在非有机溶剂中。

[0035] 根据本发明,已经发现,如果在制备和结晶过程中避免伴随使用有机溶剂或稀释剂,则获得的产物具有高产率和高纯度。

[0036] 在反应或结晶过程中允许存在少量的有机溶剂或稀释剂。根据本发明,基于在工艺中所用的非有机溶剂或稀释剂,允许使用的有机溶剂或稀释剂的量为至多10wt%,更优选至多5wt%,更特别优选至多2.5wt%。特别优选的是,在反应和结晶中完全没有使用有机溶剂或稀释剂。这样的结果是,工艺变得特别环保。

[0037] 优选水作为溶剂进行该反应,并且反应产物水溶液(溶解的)进行结晶。

[0038] 可以反应的是3,4-二甲基吡唑,和/或马来酸,和/或马来酸酐的水溶液或浆料。特别优选3,4-二甲基吡唑和马来酸(酐)都作为水溶液或浆料使用。某些化合物也可以作为固体使用。例如,3,4-DMP也可以作为固体使用。

[0039] 优选地,通过冷却反应产物水溶液而发生结晶。这里也可以使用籽晶,以引发结晶。

[0040] 反应和结晶可以连续或不连续进行。可以使用一个或多个反应器和/或结晶器。例如,可以使用串联的反应器和/或结晶器。间歇式反应是可能的,因为是半连续或连续反应和结晶。

[0041] 结晶后得到的2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸优选纯度为至少99.7%,更优选至少99.9%。此纯度优选是在第一次结晶后达到的。

[0042] 按照本发明制备的结果,可以获得高产量和高纯度,而且低成本和没有不便。特别是,对健康和环境具有潜在危害的昂贵的有机溶剂和稀释剂是不必要的。也不需要去除任何溶剂或更换溶剂。

[0043] 通过使用3,4-二甲基吡唑与马来酸的反应产物,可以大大降低3,4-二甲基吡唑的挥发性。

[0044] 应用2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸作为用于CAN肥料的硝化抑制剂,根据一般常规方法制备:可以应用酸,例如以固体的形式直接用于土壤,以粉末或颗粒的形式与CAN肥料结合。此外,它可以添加到液体的CAN肥料,例如,以在水中的溶液形式,同样为了稳定氮的目的,也可以以溶解的形式与这样的肥料一起施加。也有可能DMPSA和CAN肥料是分开的,但是在非常接近的时间上应用。

[0045] 已经证明,使用2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸与CAN矿物肥料的混合物是特别适合的。优选地,该类肥料混合物包含基于该矿物肥料按重量计100至10000ppm的硝化抑制剂(0.01至1wt%),更优选为0.03至0.5wt%,更特别为0.05至0.2wt%。

[0046] 该肥料混合物还可以包括少量的水,例如0.1至0.5wt%,基于包括水的肥料混合物。应该避免在肥料混合物中使用大量水。

[0047] 已经证明,具有良好的长期活性的特别适合的肥料混合物是根据以下方法制备的:

[0048] 矿物肥料颗粒,优选硝酸铵钙矿物肥料,是通过喷洒硝化抑制剂溶液并且再次干燥,而将2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸涂覆或浸渍该矿物肥料颗粒。该方法是已知的,例如,从DE-A-41 28 828,在此引证全部内容。在随后的文档中作为一个附加的建议,用石蜡密封浸渍的颗粒,这一般是不必要的,因为本发明的硝化抑制剂的非常低的挥发性。

[0049] 该2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸也可以在矿物肥料的实际生产过程中加入,例如在悬浮液中。

[0050] 如在WO 98/05607/EP-B-0 971 526中描述的,如果有必要,矿物肥料也可用多元酸处理。

[0051] 该硝化抑制剂通常以100g/ha至10kg/ha的量施加到土壤中。

[0052] 可以实现以液体肥料制剂的形式应用,例如DE-C-102 30 593中描述的,在有或没有过量的水的情况下通过滴灌施肥。

[0053] 在上下文中,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸被用作硝化抑制剂,其可以从廉价的起始产品,以简单方法制备,特别值得注意的事实是,即它在很长一段时期内有效地抑制铵态氮在土壤中的硝化。

[0054] 进一步的因素是,这种化合物具有有利的毒理学性质,具有低蒸气压,并且在土壤中被良好吸收。这样的结果是,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸既不以任何显著程度地通过升华排放到大气中,也不容易被水萃取。其结果是,首先,经济优势上升,如硝化抑制剂的更持久的效果带来的高利润率,并且,此外,环境优势,如降低空气(气候气体-还原)(climate gas-reducing)和地表水和地下水的负担。在土壤中,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸扩散速度类似于硝酸盐或铵的速度,并且因此,它能够起最佳作用。在最一般的形式中,任何所需的合适的矿物肥料可以根据本发明使用。这些是含有铵或尿素的肥料。这些含铵肥料的实例是NPK肥料,硝酸铵钙,硫硝酸铵,硫酸铵,或磷酸铵。

[0055] 下面的涉及矿物肥料的量的数字,优选是无水的。

[0056] 根据本发明特别优选的是2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸与硝酸铵钙矿物肥料的组合。后者包括硝酸铵和碳酸钙和/或碳酸镁作为主要成分,以及根据湿度的水。有可能在根据本发明的硝酸铵钙矿物肥料中,能够含有高达15wt%,优选高达10wt%,更优选高达5wt%的其它组分,基于所述无水硝酸铵钙矿物肥料。其它的成分是例如微量元素,其它矿物质,标准物(standardizers),粘合剂,等。

[0057] 组分A(无水)中的氮含量优选为20wt%,更优选至少22wt%,非常优选为25至29wt%,更特别26至28wt%。硝酸铵钙通常含有26至27wt%的氮,在这种情况下,例如,可以有13.5wt%速效硝态氮和13.5wt%缓慢作用的铵态氮。

[0058] 组分A(无水)中的钙含量,当使用碳酸钙和硝酸铵作为成分时,优选为6至15wt%,更优选为7至13wt%,更特别为7至11wt%。约10wt%是一个典型的含量。

[0059] 当用镁来代替碳酸盐中的钙时,镁的对应量可以优选地呈现。

[0060] 根据一个优选的实施方式,当使用碳酸钙和硝酸铵作为成分时,组分A可以包含0.5至7wt%,优选1至5wt%,更优选为3至5wt%的氧化镁和/或镁盐如碳酸镁,基于无水组分A。这里通常使用MgO或MgCO<sub>3</sub>。

[0061] 此外,根据本发明的一个实施方式,基于无水组分A,组分A可以包含0.1至1wt%,优选0.1至0.5wt%,更特别为0.15至0.3wt%的以元素和/或化合物的形式的硼。

[0062] 对于硝酸铵钙的描述,一个可能的参考源是欧盟肥料法规(EU Fertilizers Regulation)2003/2003的定义。

[0063] 硝酸铵钙是灰白色固体,其通常是无味的。10%浓度水溶液的pH值通常大于4.5。熔点在通常位于160至170℃之间,这取决于水分含量。相对密度通常为0.93至1.4kg/l。该盐是吸湿性的,并且吸收大气中的水分。

[0064] 硝酸铵钙通常的含水量为0.1至0.5wt%,优选0.1到0.2wt%,更特别为约0.15wt%的水含量。作为应用2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的水溶液到硝酸铵钙矿物肥料中的结果,该含水量可能会高于双倍。因此,在硝化抑制剂被应用或掺入后,硝酸铵钙矿物肥料必须被干燥。

[0065] 优选的是使用2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸作为水溶液,其pH大于7,更优选大于10,更特别是大于12。作为碱性pH的结果,硝化抑制剂对肥料混合物是稳定的。可以调节pH值,例如,通过加入碱,更特别是碱金属氢氧化物,例如NaOH或KOH。

[0066] 此外,已经发现,根据本发明的2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的水溶液的pH大于7,更优选大于10,更特别是大于12,是更加稳定的,从而允许生产高度浓缩的水溶液。因此,基于所述水溶液,2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的量优选20至40wt%,更优选为25至35wt%,更特别27.5至32.5wt%。

[0067] 根据本发明进一步发现,通过添加一种或多种磷酸盐或聚磷酸盐到水溶液中,水溶液中水的量可以减少,并且硝化抑制剂的水溶液的稳定性可进一步提高。因此优选地,基于水溶液,该水溶液含有0.5至20wt%,更优选1至10wt%,更特别为1.5至7wt%的一种或多种磷酸盐或聚磷酸盐。

[0068] 预期的磷酸盐的实例是Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,磷酸氢二铵或磷酸钙铵。

[0069] 本发明还涉及上述的2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的水溶液,其pH值大于7,并且

还涉及优选的具有所述量的硝化抑制剂的溶液,并且更优选的是磷酸盐或聚磷酸盐。

[0070] 本发明通过下述实施例更详细地阐明:

## 具体实施方式

[0071] A. 制备实施例

[0072] 实施例1

[0073] 9.6克3,4-二甲基吡唑(0.1mol)和9.8g马来酸酐(0.1mol)在50ml浓度为50%的乙酸中加热至100℃。16小时后,将反应混合物蒸发至干燥。当将残余物溶于乙醚时,产物(2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸)以纯净的形式沉淀并通过过滤分离:白色结晶的产率在92%。在NMR光谱中可以明显看出一些甲基信号,这正与在氮上取代的结果而导致的3,5-互变异构消除相一致。

[0074] 实施例2:制备200kg规模

[0075] 用于实验的起始材料是来自CVM的纯度大于99.5%的马来酸酐,以及来自BASF SE的80%浓度的3,4-二甲基吡唑(3,4-DMP)的水溶液。根据NMR光谱,所用的3,4-DMP溶液中含有约2%的未表征杂质。

[0076] 该实验首先在20L反应容器中进行,在进一步的实验中是由一个25L的反应容器代替。

[0077] 在第一个实验中,加入41.608mol的马来酸酐,并溶解于11L的蒸馏水中。在此温度上升10℃。然后添加41.608mol的80%浓度的3,4-二甲基吡唑水溶液,温度进一步升高12℃。在加入结束后,将反应混合物的内部温度加热到100℃。当达到该温度时,将反应混合物在100℃下搅拌24小时,然后冷却。当反应混合物冷却至90℃,取出样品进行NMR-光谱反应监测,并随后将1g产物(2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的晶体)接种到反应混合物。在此温度下,结晶还没有开始,但添加的晶体也不会再溶解。在进一步冷却中,结晶从85℃左右慢慢开始。大量产品仅在刚刚低于80℃时结晶,伴随着温度的上升。为了完全结晶,将反应混合物放置在搅拌下冷却过夜。将沉淀的固体用三个8L的G3玻璃抽滤器滤出,使用抽滤瓶和薄膜泵,减压,并用总共8L的蒸馏水洗涤固体产物,然后在减压下于60℃浴温下干燥。这样获得的干燥产物放入容器中,并充分混合,用NMR光谱分析其样品。在随后的实验中,采用相应数量的合并滤液代替蒸馏水用作反应介质。多余量的合并滤液被丢弃。

[0078] NMR光谱反应监测24小时后显示,相对恒定的转化率为约92%,相对恒定的P1/P2(2-(3,4-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸/2-(2,3-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸)异构体的比例为约3.3。仅在串联实验开始时该比例略高。然而,这也是可以预期的,因为使用滤液代替蒸馏水作为反应介质引入了更大量的P2(滤液P1/P2的比例是约1.0)到后续的实验中。

[0079] 只是一些实验后,反应混合物的组成在反应时间24小时后达到恒定水平。由于同样的原因,从各个实验分离的产物的组成彼此仅稍有差别。

[0080] 获得的固体的平均收率为90.22%,具有99.9%的纯度,异构体比例平均值为4.0(2-(3,4-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸:2-(2,3-二甲基-1H-吡唑-1-基)琥珀酸)。3,4-DMP,马来酸,和外消旋-苹果酸的杂质在1H NMR光谱中并不是所有都可以检测到或仅在痕量(<0.1%)。

[0081] 实施例3



[0082] 所用的载体肥料是含有27%N和10%Ca的硝酸铵钙。将2g 2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸和46g KOH溶于133g水中。20kg颗粒形式的载体肥料缓慢喷洒在含有85g吡唑化合物制剂的罐中。

[0083] 实施例4

[0084] 重复实施例3,使用111g水和22g磷酸二铵代替133g水。

[0085] 对比实施例

[0086] 类似于实施例3,使用3,4-二甲基磷酸盐 (DMPP) 代替2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸。

[0087] B.应用实例

[0088] 实施例1

[0089] 储存稳定性研究

[0090] 按照实施例3或对比实施例,在加速试验中分别研究添加有2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸 (DMPSA) 或DMPP的硝酸铵钙 (CAN) 矿物肥料的储存稳定性,其中硝化抑制的矿物肥料储存在敞口玻璃烧杯中(其中,作为迷你堆,模拟在大堆中的储存状况) 30℃,相对湿度40%至50%和大约120m/s风速的空气加热箱中40天。在两个不同的深度的床中储存之前,之中或之后,确定矿物肥料中硝化抑制剂的浓度,以及硝化抑制剂的损失。在每种情况下储存约10至30g处理过的矿物肥料。在开始时DMPP的浓度为1.028g/kg肥料;对于2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸,这个数字是1.244g/kg肥料。

[0091] 20天和40天后,从肥料床的表面区域采样(0-5cm采样深度和>5cm采样深度)。

[0092] 结果示于下表1,其中,DMPSA表示2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸。

[0093] 表1

[0094] CAN中DMPP和DMPSA的储存稳定性

[0095]

	分析值[g/kg]
CAN 中的 DMPP	
初始值	1.028
d20, 0 - 5cm	0.86
d20, > - 5cm	0.91
d40, 0 - 5cm	0.45
d40, > - 5cm	0.68
CAN 中的 DMPSA	

[0096]	初始值	1.244
	d20, 0 - 5cm	1.15
	d20, > - 5cm	1.18
	d40, 0 - 5cm	1.21
	d40, > - 5cm	1.26

[0097] d=天

[0098] 0-5cm采样深度

[0099] 从表中可以清楚的是,储存20至40天2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的损失比DMPP要低得多。

[0100] 这是本发明的肥料的优势的证据。

[0101] 实施例2

[0102] 2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的生物(硝化抑制)效果验证

[0103] 在不同环境中的各个现场试验中,测试了2-(N-3,4-二甲基吡唑)琥珀酸的生物活性。

[0104] 根据农业试验运行习惯设置田间试验,采样,收获,评估。

[0105] 植物和土壤样品通过标准方法进行分析。其它生产有关的符合良好的农业实践的措施,如作物保护,统一进行。

[0106] 优选地,相对于应用之后最多4周或更长时间的对照物(这里,不添加CAN载体肥料),生物活性硝化抑制剂的显著特点是显示出较高水平的 $\text{NH}_4$ 氮。作为这些条件的结果,产量增加,并且植物的硝酸盐含量降低。

[0107] 类似于实施例3,将活性成分施加到固体的CAN肥料,基于所述还原氮,其施加率为0.73%。施肥后土壤中的活性成分表现出强烈的硝化抑制作用。在CAN(硝酸铵钙)+DMPSA中,表2以举例的方式给出,相比于未处理的产品,在14天及28天后其仍有相当大的量的还原氮;

[0108] 没有硝化抑制剂,所有的还原氮在28天之内发生硝化作用并转化为硝态氮。

[0109] 表2:

[0110] 通过DMPSA抑制硝化

肥料	施肥 N 之后的 $\text{NH}_4\text{N}$ (或 $\text{NH}_2\text{N}$ ) %		
	0 天	14 天	28 天
[0111] CAN	100	9.1	0.0
CAN + DMPSA	100	79.3	61.9

[0112] 实施例3

[0113] 减少温室气体排放量( $\text{N}_2\text{O}$ )

[0114] 除了对水圈的保护,作为土壤的农业开发的结果,最大程度避免气候相关的气体释放也是农业一个极大的挑战。

[0115] 一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )作为非常活跃的气候气体(约比 $\text{CO}_2$ 强300倍)的测定汇编,在冬小麦生长期施肥后,以及在收获进入冬季后,都收集测试一氧化二氮,当根据实施例3采用CAN+DMPSA时与常规CAN相比,减少28%(表3)。

[0116] 表3:

[0117] 在冬小麦培养期间具有以及不具有DMPSA的CAN的在气候气体释放方面的施肥效果

	不施肥	CAN	CAN + DMPSA
[0118]	3月-12月累计 g $\text{N}_2\text{O}$ N/ha		
	1149	2690	1953
	43%	100%	72%

[0119] 实施例4

[0120] 农作物和园艺作物的产量和品质的影响

[0121] 产量

[0122] 除了对土壤,水和空气温和处理的可能结果,对产量和质量的影响对农民而言尤为重要。相比使用各自的传统肥料,通过使用根据实施例3的具有DMPSA的肥料,各种作物产量的总和都提高了(表4)。这里农作物和蔬菜作物之间几乎没有差异,或相应的气候环境和不同土壤条件的差异。增加产量的原因首先是由于沥滤减少损失,以及反硝化减少气态损失,其次是通过与传统肥料中常见的硝态氮相比,植物的部分铵态氮对植物代谢有利。

[0123] 表4:

[0124] 具有和不具有DMPSA的CAN施肥对各种园林和农作物的产量影响

[0125]

作物	区域/国家	所用肥料	不具有的 产量 dt/ha	具有的产 量 dt/ha	额外产率 [%]
土豆	汉诺威/ D	CAN	464	609	31
土豆	日德兰半 岛/ DK	CAN	390	405	32
土豆	皮卡笛/ F	CAN	642	667	4
土豆	奥尔贾诺 / I	CAN	531	582	9
土豆	加利西亚/ E	CAN	644	728	13
芹菜*	普法尔茨/ D	CAN	563	595	5
芹菜*	普法尔茨/ D	CAN	756	781	3
大白菜**	普法尔茨/ D	CAN	757	842	11

[0126]

大白菜**	普法尔茨/ D	CAN	817	930	13
-------	------------	-----	-----	-----	----

[0127] \*重量/100个植物\*\*重量/个,g