

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 882031 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **882031**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)

C05G 3/08

C05C 7/00

C05C 9/00

C05C 3/00

C05B 7/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.04.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.04.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.11.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

02.05.1987 DE P_3714729.3

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •SKW Trostberg Akteingesellschaft, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 83308 Trostberg, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Solansky, Svatopluk, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Goll, Werner, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Youngman, Richard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Nitrifikaatiota ehkäisevä aine.

Nitrifikationshämmande medel.

Nitrifikaatiota ehkäisevä aine

Tämä keksintö kohdistuu ammoniumtyypen nitrifikaatiota ehkäisevään aineeseen, erityisesti mineraalipitoisissa ja orgaanisissa lannoitteissa maassa.

On tunnettua että ammoniumtyppi maassa muuttuu suhteellisen nopeasti bakteerien vaikutuksesta nitraattitypeksi. Tähän nitrifikaatiotapahtumaan vaikuttavat merkittävästi lämpötila, maakosteus, pH-arvo sekä biologinen aktiviteetti.

Koska nitraattityppi päinvastoin kuin ammoniumtyppi ei pysy maaperän osasissa, huuhtoutuu se hyvin helposti sateen vaikutuksesta, ennen kaikkea kevyistä huokoisista maaperistä. Tällä tavoin menee typpi kasveille tärkeänä ravinteena hukkaan. Tämän lisäksi voi seurauksena olla nitraatin rikastuminen pohja- tai juomaveteen, mikä voi johtaa terveysongelmiin.

Huuhtoutumistappioiden ohella esiintyy myös huomattavia typpikaasuhäviöitä nitraattityypen denitrifikaation johdosta.

Lisäämällä nitrifikaatiota ehkäisevää ainetta voidaan näitä typpihäviöitä vähentää ja typpipitoisten lannoitteiden hyödyntämistä vastaavasti parantaa.

Tätä tarkoitusta varten on näin ollen kehitetty lukuisia nitrifikaatiota ehkäiseviä aineita, esim. pyridiini-, aniliini-, kloori- tai rikkijohdannaisten pohjalta.

Käytännössä näillä yhdisteillä on kuitenkin erilaisia epäkohtia kuten esim. suuri haihtuvuus, mikä edellyttää kallista sekoittamista maaperään. Lisäksi nämä yhdisteet ovat yleensä myrkyllisiä ja/tai jättävät jälkeensä myrkyllisiä jätteitä

maahan. Ekologiselta kannalta on sen vuoksi syytä suosia ainoastaan sellaisia tunnettuja nitrifikaatiota ehkäiseviä aineita käytettäväksi, jotka eivät ole myrkyllisiä eivätkä aiheuta jäteongelmia. Näihin kuuluvat ennen kaikkea typpipitoiset yhdisteet kuten esim. disyandiamidi, guanyylitiourea tai ammoniumtiosulfaatti, jotka maassa hajoavat täydellisesti kasveille käyttökelpoiseksi typeksi. Haittana näissä yhdisteissä, esim. verrattuna pyridiinijohdannaisiin, on alhainen teho tai kesto. Niitä on senvuoksi lisättävä suurina määrinä, jolloin syntyy ei ainoastaan rahoitus- vaan myös lukuisia käyttötekknisiä ongelmia.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on näin ollen aikaansaada nitrifikaatiota ehkäisevä aine, jossa ei ole tunnetun tekniikan mainittuja epäkohtia vaan erinomainen teho ja hyvät käyttömahdollisuudet sekä joka on toksikologisesti ja jäänössuhteessa ongelmaton.

Tämä aikaansaadaan keksinnön mukaan nitrifikaatiota ehkäisevällä aineella, joka muodostuu

- a) disyandiamidista ja
- b) guanyylitioureaasta ja/tai ammoniumtiosulfaatista ja/tai ammoniumfosfaatista.

On nimittäin yllättäen osoittautunut, että keksinnön mukainen aine antaa olennaisesti intensiivisemmän ja pidemmän kestävä nitrifikaatiota ehkäisevän vaikutuksen kuin mitä saadaan laskettaessa yksittäisten yhdisteiden a) ja b) ehkäisevä vaikutus yhteen.

Tämä synergistinen vaikutus, joka myös on hyvin merkillepantava yhdistettäessä useampia yksittäisiä ainesosia, ei ollut mitenkään ennustettavissa.

Esillä olevan keksinnön nitrifikaatiota ehkäisevä aine muodostuu ainesosasta a), nimittäin disyandiamidista, ja vähintään yhdestä toisesta komponentista b), joka on valittu ryhmästä guanyylitiourea, ammoniumtiosulfaatti ja ammoniumfosfaatti, niin että siinä on kaksi-neljä yksittäiskomponenttia.

Yksittäisten ainesosien keskinäinen suhde voi vaihdella laajoissa rajoissa, jolloin synergistinen vaikutus luonnollisesti on enemmän tai vähemmän voimakkaasti korostunut.

Kaksi komponenttijärjestelmistä ovat seokset, joissa on 20-80 paino-% disyandiamidia sekä 20-80 paino-% guanyylitioureaa edullisia.

Seokset joissa on

20-70 paino-% disyandiamidia,
20-70 paino-% ammoniumtiosulfaattia,
10-60 paino-% ammoniumfosfaattia
ovat erityisen edullisia.

Lopuksi voidaan keksinnön mukaista ainetta käyttää nelikomponenttijärjestelmänä, jolloin siinä edullisesti on

20-60 paino-% disyandiamidia,
20-60 paino-% guanyylitioureaa,
10-50 paino-% ammoniumtiosulfaattia,
10-50 paino-% ammoniumfosfaattia.

Esillä olevan keksinnön puitteissa tarkoitetaan ammoniumfosfaatilla ammoniumpitoisia fosfaattiyhdisteitä, erityisesti ammoniumdivetyfosfaatti, diammoniumvetyfosfaatti sekä ammoniumpolyfosfaatti.

Keksinnön mukaista nitrifikaatiota ehkäisevää ainetta voidaan käyttää sekä yksinään että myös yhdistelmänä typpipitoisten lannoitteiden kanssa.

Mikäli sitä käytetään ilman lannoitetta suositellaan käyttö-määrää 0,1-300 kg/ha, 1-60 kg/ha, jolloin levitys voi tapah-tua joko ennen, samanaikaisesti tai lannoittamisen jälkeen.

Mikäli keksinnön mukaista ainetta sen sijaan käytetään yhdes-sä typpipitoisen lannoitteen kanssa, jonka nitrifikaatiota sen tulee ehkäistä, käytetään sitä edullisesti 0,1-30 paino-%, edullisimmin 1-15 paino-% lannoitteesta laskettuna.

Typpipitoisina lannoitteina tulevat kysymykseen sekä mineraa-lipitoiset että myös orgaaniset lannoitteet, jolloin mineraa-lipitoisina typpilannoitteina voidaan käyttää kaikkia ammo-niumsuoloja kuten esim. ammoniumnitraattia tai ammoniumsul-faattia sekä ammoniakkia tai ureaa kuten myös yksi- tai myös moniravinnelannoitteita. Orgaanisina lannoitteina tarkoite-taan esim. liejua, lantavettä, saostuslietettä ja sen tapai-sia.

Keksinnön mukaisten aineiden käyttö on niiden hyvien käyttö-mahdollisuuksien johdosta ongelmattonta. Se on yhtä hyvin so-velias kiinteille kuin nestemäisille lannoitteille.

Kiinteiden lannoitteiden valmistamiseksi annostellaan keksin-nön mukaista nitrifikaatiota ehkäisevää ainetta lannoittei-seen tavanomaisilla laitteilla ja sekoitetaan siihen ja gra-nuloidaan tai puristetaan. Myöskään sekoitettaessa keksinnön mukaista ainetta nestemäiseen lannoitteeseen (liuosten tai suspensioiden muodossa) ei yleensä esiinny mitään ongelmia. Sekoitus voidaan suorittaa lannoiteliuoksen tai -suspension valmistuksen aikana kuten myös jälkeinpäin. Tämän lisäksi keksinnön mukainen aine soveltuu erityisen edullisesti vesi-pitoisen suspension valmistukseen, jota voidaan levittää ta-vanomaisella kasviaineruiskulla. Tällöin voidaan käyttöyhdis-tää kasvin suojele- ja tuholaisten torjunta-aineiden levittä-misen kanssa.

Esillä olevan keksinnön mukainen nitrifikaatiota ehkäisevä aine mahdollistaa tehoainekäytön huomattavan vähentämisen samalla teholla tai tehokestolla verrattuna yksittäisiin ainesosiin. Koska kaikilla ainesosilla on alhainen myrkyllisyys ja maahan ei jää mitään haitallisia jätteitä, soveltuu edellä oleva aine erityisen hyvin levitettäväksi käytännössä.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Hautomiskokeessa sekoitettiin 100 g:aan maata (hiekkapitoinen savi, pH 7,2) 20 mg urea-tyyppiä ja seuraavia tehoainemääriä sekoitettiin:

Koe 1 = 1,5 mg disyandiamidia (DCD)

Koe 2 = 1,5 mg guanyylitioureaa (GTH)

Koe 3 = 1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH

Verrokkina käytettiin samaa ureamäärää lisättynä maahan, kuitenkin ilman tehoainetta. Maata haudutettiin 0,5 litran muovipulloissa 60 %:n vesikapasiteetilla ja 20 C:ssä. 8, 12 ja 16 viikon haudutusajan jälkeen määritettiin nitraattityypen pitoisuus maasta ja tästä laskettiin nitrifikaatiota ehkäisevä vaikutus prosenteissa alla olevalla kaavalla:

$$\text{Nitrifikaatiota ehkäisevä vaikutus (\%)} = \frac{a - b}{a - c} \times 100$$

a = Verrokin nitraatti-N-pitoisuus

b = Kokeen nitraattien pitoisuus

c = Maan nitraatti-N-pitoisuus

Tulokset:

	Ehkäisy prosenteissa		
	8 viikkoa	12 viikkoa	16 viikkoa
Koe 1: 1,4 mg DCD =	21	5	0
Koe 2: 1,5 mg GTH =	60	45	17
Lisäys Koe 1 + Koe 2 =	81	50	17
Koe 3: 1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH =	88	72	51

Disyandiamidin ja guanyylitioureaan yhteinen levitys antoi 7,22 ja 34 prosenttiyksikköä korkeamman nitrifikaatiota ehkäisevän vaikutuksen kuin yksittäisten ainesosasten lisäyksellä saatu ehkäisy.

Esimerkki 2

Koe suoritettiin kuten esimerkissä 1, kuitenkin käyttäen ammoniumsulfaattia typpilähteenä.

Tulokset:

	Ehkäisy prosenteissa		
	8 viikkoa	12 viikkoa	16 viikkoa
Koe 1: 1,5 mg DCD =	23	10	0
Koe 2: 1,5 mg GTH =	50	38	13
Lisäys Koe 1 + Koe 2 =	73	48	13
Koe 3: 1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH =	82	66	44

Disyandiamidin ja guanyylitioureaan yhteinen levittäminen antoi 9, 18 ja 31 prosenttiyksikköä korkeamman nitrifikaatiota ehkäisevän vaikutuksen kuin yksittäisten ainesosasten lisäyksen aikaansaama ehkäisy.

Esimerkki 3

Suoritettiin useampia kokeita kuten esimerkissä 2 on selostettu, kuitenkin erilaisilla disyandiamidin ja guanyylitioureaan yhdistelmillä. 12 viikon haudutusjakson jälkeen ylitti

tehoaineyhdistelmä yksittäisten ainesosasten yhteenlasketun ehkäisyyn seuraavilla prosenttiyksiköillä:

0,5 mg DCD + 2,5 mg GTH = 17 %
 1,0 mg DCD + 2,0 mg GTH = 21 %
 1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH = 22 %
 2,0 mg DCD + 1,0 mg GTH = 25 %
 2,5 mg DCD + 0,5 mg GTH = 20 %

Esimerkki 4

Koe suoritettiin kuten esimerkissä 1 on selostettu, kuitenkin käyttäen ammoniumtiosulfaattia (ATS) tehoainekombinaation toisena ainesosana. Haudutusjakso oli 4, 6 ja 8 viikkoa.

Tulokset:

	Ehkäisy prosenteissa		
	4 viikkoa	6 viikkoa	8 viikkoa
Koe 1: 1,4 mg DCD =	50	36	21
Koe 2: 1,5 mg GTH =	12	6	2
Lisäys Koe 1 + Koe 2 =	62	42	23
Koe 3: 1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH =	65	50	38

Disyandiamidin ja ammoniumtiosulfaatin yhteiskäytöllä saatiin 3, 8 ja 15 prosenttiyksikköä suurempi nitrifikaatiota ehkäisevä vaikutus kuin lisättäessä yksittäisiä ainesosia.

Esimerkki 5

Koe suoritettiin kuten on selitetty esimerkissä 1, mutta kolmen yhdistelmällä, jotka olivat disyandiamidi (DCD), guanyyli-tiourea (GTH) ja ammoniumtiosulfaatti (ATS). Haudutusjakso oli 8, 12 ja 16 viikkoa.

Tulokset:

	Ehkäisy prosenteissa		
	8 viikkoa	12 viikkoa	16 viikkoa
Koe 1: 1,0 mg DCD =	15	2	0
Koe 2: 1,0 mg GTH =	41	23	8
Koe 3: 1,0 mg ATS =	2	0	0
Lisäys Koe 1 + Koe 2 + Koe 3 =	58	25	8
Koe 4: 1,0 mg DCD + 1,0 mg GTH + 1,0 mg ATS =	77	60	48

Kolmen yhdistelmällä disyandiamidilla, gyanyylitiourealla ja ammoniumtiosulfaatilla saatiin 19, 35 ja 40 prosenttiyksikköä korkeampi nitrifikaatiota ehkäisevä vaikutus kuin lisättäessä yksittäisiä ainesosia.

Esimerkki 6

Koe suoritettiin kuten on selitetty esimerkissä 1, jolloin eri tehoaineyhdistelmiin lisättiin ammoniumpolyfosfaatti (APP) kaupallisen NP-liuoksen (10:34) muodossa. Haudutusjakso oli 4 viikkoa kokeissa 1 ja 2 ja 12 viikkoa kokeissa 3 ja 4.

Tulokset:

Koe 1:

1,5 mg DCD ilman APP = 66 % ehkäisy
1,5 mg ATS

Koe 2:

1,5 mg DCD APP:lla = 75 % ehkäisy
1,5 mg ATS

Koe 3:

1,0 mg DCD
1,0 mg GTH ilman APP = 60 % ehkäisy

1,0 mg ATS

Koe 4:

1,0 mg DCD

1,0 mg GTH APP:lla = 73 % ehkäisy

1,0 mg ATS

Ammoniumpolyfosfaatin lisäys nosti nitrifikaation ehkäisyä 9 ja 13 prosenttiyksiköllä.

Esimerkki 7

Astiakokeessa (7 kg maata Mitscherlich-astiassa) tutkittiin disyandiamidia (DCD) ja guanyylitioureaa (GTH) sisältävien tehoaineyhdistelmien vaikutusta nitraatin huuhtoutumiseen urealla suoritettun lannoittamisen jälkeen. Lannoitusta seuraavien ensimmäisten kolmen viikon aikana huuhtoutuivat seuraavat osuudet (%) lannoiteureasta:

Urea ilman tehoainetta	= 48,2 %
Urea, jossa on 10 % DCD-N	= 19,9 %
Urea, jossa on 10 % GTH-N	= 14,2 %
Urea, jossa on 5 % DCD-N + t % GTH-N	= 10,3 %

Esimerkki 8

Kenttäkokeessa kokeiltiin disyandiamidia (DCD), guanyylitioureaa (GTH) ja ammoniumtiosulfaatti (ATS) sisältävien tehoaineyhdistelmien vaikutusta sokerijuurikassatoon. Tehoaineyhdistelmään lisättiin yhdessä ammoniumnitraatti-urealiuoksen (AHL) kanssa 200 kg/ha N (mukaanluettuna tehoaine N) ennen sokerijuurikkaiden kylvöä. Saatiin seuraava tulos:

Lannoitus	dt/ha	Sato %
AHL ilman tehoainetta	= 714	100,0
AHL 10 %:lla DCD-N	= 730	102,3
AHL 6 %:lla DCD-N + 4 % ATS-N	= 751	105,2
AHL 4 %:lla DCD-N + 2 % GTH-N + 4 % ATS-N	= 766	107,3

Patenttivaatimukset

1. Nitrifikaatiota ehkäisevä aine, **tunnettu** siitä, että se sisältää
 - a) disyandiamidia ja
 - b) guanyylitioureaa ja/tai ammoniumtiosulfaattia ja/tai ammoniumfosfaattia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että se sisältää 20-80 paino-% disyandiamidia ja 20-80 paino-% guanyylitioureaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että se sisältää
 - 20-70 paino-% disyandiamidia,
 - 20-70 paino-% ammoniumtiosulfaattia ja
 - 10-60 paino-% ammoniumfosfaattia.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että se sisältää
 - 20-60 paino-% disyandiamidia,
 - 20-60 paino-% guanyylitioureaa,
 - 10-50 paino-% ammoniumtiosulfaattia ja
 - 10-50 paino-% ammoniumfosfaattia.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että se sisältää ammoniumfosfaattina ammoniumpolyfosfaattia.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että se esiintyy yhdessä typpipitoisen lannoitteen kanssa.
7. Menetelmä nitrifikaation ehkäisemiseksi jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukaisella aineella, **tunnettu** siitä, että sitä levitetään 0,1-300 kg/ha, edullisesti 1-60 kg/ha.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainetta käytetään yhdessä typpipitoisen lannoitteen kanssa 0,1-30 paino-%, edullisesti 1-15 paino-% lannoitteesta laskettuna.