

OZET**ÜRE İHTİVA EDEN GÜBRELERİN İŞLENMESİ İÇİN**

5

KARIŞIM

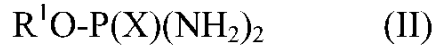
Buluş, üre ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için, üreaz inhibitöründen ve nitrifikasyon inhibitöründen, özellikle iyileştirilmiş üreaz engelleyici etkiye sahip karşılıklı etkileşim yaratan bir karışıma, 10 bunun kullanımına ve ayrıca bu karışımı ihtiva eden üre ihtiva gübrelere ilişkindir.

İSTEMLER

1. Ure ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için karışım olup, şunları ihtiva eder:

5

a) bileşen A olarak, genel formüle (I) sahip en azından bir (tiyo)fosfor asit triamit ve/veya genel formüle (II) sahip (tiyo)fosfor asit diamit



10 ki burada

X oksijen veya kükürt,

R^1 ve R^2 birbirinden bağımsız olarak hidrojen, her defasında ikame edilmiş veya ikame edilmemiş 2-nitrofenil, C_{1-10} -alkil, C_{3-10} -sikloalkil, C_{3-10} -heterosikloalkil, C_{6-10} -aril, C_{6-10} -heteroaril veya
15 diaminokarbonildir, ki burada R^1 ve R^2 , bunları bağlayan azot atomu ile birlikte ayrıca, isteğe bağlı olarak azot, oksijen ve kükürttten meydana gelen gruptan seçilen bir veya iki başka hetero atom ihtiva edebilen, 5 veya 6 elemanlı doymuş veya doymamış heterosiklik bir radikal oluşturabilirler,

20 bileşen B olarak, tuz olarak da mevcut olabilen 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-süksinik asit,

ki burada bileşen A ve B, 1 : 1 ile 1 :6 arasındaki aralıkta bir ağırlık oranında mevcuttur.

25 2. İstem 1'e uygun karışım olup, karakteristik özelliği, genel formüle (I) sahip (tiyo)fosfor asit triamit olarak, $X = S$ ve $R^2 = H$ anlamlarına sahip N-alkiltiyofosfor asit triamitler ve/veya $X = O$ ve $R^2 = H$ anlamlarına sahip N-alkilfosfor asit triamitlerinkullanılmasıdır

3. İstem 1'e veya istem 2'ye uygun karışım olup, karakteristik özelliği,

c) bir amino grubu veya ikame edilmiş bir amino grubunu ihtiva eden, 100°C'nin üzerinde bir kaynama noktasına sahip, metildietanolamin, 5 tetrahidroksipropiletilendiamin, trimetilaminoetiletanolamin, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-heksandiamin, N,N',N''- tris(dimetilaminopropil)heksahidrotriazin, 2,2'- dimorfolinildietileter veya bunların karışımlarından seçilen en azından bir bileşiği, bileşen C olarak, bileşen A'nın molar miktarının en 10 azından 0,2 katı şeklinde ihtiva etmesidir.

4. 1'den 3'e kadar olan istemlerden bir tanesine uygun karışım olup, ayrıca bileşen D olarak (tiyo)fosfor asit triamitler için bir çözücü 15 madde ihtiva eder ve/veya ayrıca bileşen E olarak bir polimeri çözünmüş veya dağıtılmış şekilde ihtiva eder.

5. 1'den 4'e kadar olan istemlerden bir tanesine uygun karışım olup, karakteristik özelliği, bileşen A ve B'nin 1 : 1,5 ile 1 :5, özellikle 1 :2 ile 1 :4,5 arasındaki aralıkta bir ağırlık oranında mevcut olmalarıdır.

20 6.1'den 5'e kadar olan istemlerden bir tanesine uygun karışım olup, karakteristik özelliği, bileşen A olarak N-(n-bütil)-tiyofosfor asit triamit kullanılmasıdır.

7. 1'den 6'ya kadar olan istemlerden bir tanesine uygun karışımın, üre 25 ihtiva eden azotlu gübreler için katkı bileşimi veya kaplama bileşimi olarak kullanılmasıdır.

8. İstem 7'ye uygun kullanım olup karakteristik özelliği, karışımın bir formülasyon, bir çözelti veya bir dispersiyon şeklinde ayrı olarak veya gübre ile aynı zamanda uygulanması veya gübre içine uygulanması veya gübre üzerine uygulanmasıdır.

5

9. 1'den 6'ya kadar olan istemlerden bir tanesine uygun karışımın organik gübrelerde ve ayrıca hasat artıklarında ve otlak yüzeylerinde veya sıvı gübre depolaması esnasında azot kayıplarının önlenmesi ve ahırlarda amonyak yükünün düşürülmesi için kullanılmasıdır.

10

10. 1'den 6'ya kadar olan istemlerden bir tanesine uygun bir karışımı içeren, üre ihtiva eden gübre olup, bileşen A'nın ve B'nin toplam muhteviyatı, mevcut üreye oranla 0,02 ile 0,38 ağırlık %'si arasındadır.

15

11. İstem 10'a uygun üre ihtiva eden gübre olup, karakteristik özelliği, karışımın, üre ihtiva eden gübrenin yüzeyi üzerine uygulanmasıdır.

12. İstem 10'a veya istem 11'e uygun üre ihtiva eden gübre olup, karakteristik özelliği, bileşen A'nın ve B'nin toplam muhteviyatının, mevcut üreye oranla 0,04 ile 0,27 ağırlık %'si arasında olmasıdır.

25

24780

TARİFNAME**ÜRE İHTİVA EDEN GÜBRELERİN İŞLENMESİ İÇİN**

5

KARIŞIM

Buluş, üre ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için, üreaz inhibitöründen ve nitrifikasyon inhibitöründen, özellikle iyileştirilmiş üreaz engelleyici etkiye sahip karşılıklı etkileşim yaratan bir karışıma, 10 bunun kullanımına ve ayrıca bu karışımı ihtiva eden üre ihtiva gübrelere ilişkindir.

Dünya çapında ağırlıklı olarak ve gittikçe artan miktarda gübreleme için kullanılan azot, üre ya da üre ihtiva eden gübre şeklinde kullanılır. Ancak ürenin kendisi, kabul edilmemiş veya neredeyse kabul 15 edilmemiş bir azot formudur, çünkü bu hızlı bir şekilde zeminde sık rastlanan üreaz enzimi vasıtasıyla amonyağa ve karbondioksite hidrolize olmaktadır.

Burada duruma göre gaz şeklindeki amonyak atmosfere salınıp, bu o zaman artık zeminde bitkiler için mevcut olmaz, ki böylece 20 gübrelemenin etkinliği düşürülmüş olur. Üre ihtiva eden gübrelerin kullanımı esnasında azot kullanımının, üre ihtiva eden gübrelerin, enzimatik üre ayrışmasını azaltan veya engelleyen maddelerle beraber serpilmesi ile iyileştirilebileceği bilinmektedir (genel bir bakış için bakınız Kiss, S. Simihäian, M. (2002) Improving Efficiency of Urea 25 Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity, ISBN 1-4020-0493-1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands). Bilinen en kuvvetli üreaz inhibitörlerine N-alkiltiyofosfor asit triamitler ve N-

alkilfosfor asit triamitler dahil olup, bunlar örneğin EP 0 119 487 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmişlerdir.

Ayrıca N-(n-bütil)tiyofosfor asit triamitler (NBPT) ve N-(n-propil)tiyofosfor asit triamitler (NPPT) gibi N-alkiltiyofosfor asit triamitlerin karışımları da kullanılabilirler.

Bu üreaz inhibitörleri örneğin US 4,530,714 sayılı patent tarifnamesinde ve WO 2009/079994 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmişlerdir. Bu bileşik sınıfının üreaz inhibitörü olarak etki etmesi için, öncelikle ilgili okso-formuna bir dönüşüm gerçekleşmelidir. Akabinde bu, üreaz ile reaksiyona girer ve bunun engellenmesini sağlar.

Üreaz inhibitörlerinin üre ile birlikte zemin üstüne ya da içine serpilmesi tavsiye edilir, çünkü bu şekilde, inhibitörün gübre ile birlikte zeminle temas etmesi temin edilir. Etken madde burada, örneğin, üre granülasyonu öncesinde veya filizlenme öncesinde eriyik içine çözündürülerek üreye katılmış olabilir. Bu türden bir yöntem örneğin US 5,352,265 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmiştir. Bir başka imkan, etken maddenin, üre granülatı ya da filizler üzerine, örneğin bir çözelti şeklinde uygulanmasıdır.

Uygulama için ilgili yöntemler ve uygun çözücü maddeler örneğin EP-A-1 820 788 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmişlerdir.

DE-A10 2005 015 362 sayılı patent tarifnamesinde NBPT ve pirazolenden dönüşüm ürünleri tarif edilmişlerdir. WO2013/121384 sayılı patent tarifnamesinde zeminde kahkaha gazının ve amonyağın emisyonlarının düşürülmesi için nBTPT ve/veya nPTPT, 2-(3,4-dimetil-pirazol)-süksinik asit, strobilurin türevleri, üre ve N-metilpirolidon ihtiva eden bir karışım tarif edilmiştir. Mevcut buluşun görevi, üreaz engellenmenin ve nitrifikasyon engellemesinin karşılıklı

etkileşim yaratan bir kombinasyonuna izin veren, üre ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için bir karışımın hazırlanmasıdır. Karışımın olağan olarak ortaya çıkan ek amonyak emisyonu, ihtiva edilen bir nitrifikasyon inhibitörü vasıtasıyla engellenmelidir.

- 5 Ayrı şekilde kullanılan üreaz inhibitörlerine ve nitrifikasyon inhibitörlerine kıyasla düşük sarfiyat miktarlarına sahip karşılaştırılabilir bir efekt elde edilmelidir.

Üre ihtiva eden gübrenin kullanım esnasındaki azot kayıpları, buluşa uygun karışım vasıtasıyla engellenmelidir.

- 10 Mevcut buluşun görevi ayrıca, üre ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için, özellikle üreazın engellenmesi için, üre ihtiva eden gübreler üzerine uygulandıktan sonra uzun bir zaman aralığında depolanma dayanıklılığına sahip, farklı dağıtım aşamalarından geçişe daha iyi dayanan ve üre üzerine uygulanan etken maddesi bir ayrışmaya veya
- 15 bir kayba karşı koruyan bir karışımın sunulmasıdır. Karışım, etken maddenin aktivitesini olumsuz etkilememelidir. Görev, buluş uyarınca üre ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için bir karışım vasıtasıyla çözülüp, bu aşağıdakileri ihtiva eder:

bileşen A olarak, genel formüle (I) sahip en azından bir (tiyo)fosfor

- 20 asit triamit ve/veya genel formüle (II) sahip (tiyo)fosfor asit diamit



ki burada

- 25 X oksijen veya kükürt,
 R^1 ve R^2 birbirinden bağımsız olarak hidrojen, her defasında ikame edilmiş veya ikame edilmemiş 2-nitrofenil, C_{1-10} -alkil, C_{3-10} -sikloalkil, C_{3-10} -heterosikloalkil, C_{6-10} -aril, C_{6-10} -heteroaril veya diaminokarbonil

anlamına gelir, ki burada R^1 ve R^2 , bunları bağlayan azot atomu ile birlikte ayrıca, gerektiğinde ayrıca, azot, oksijen ve kükürtten meydana gelen gruptan seçilen bir veya iki başka hetero atom ihtiva edebilen, 5 veya 6 elemanelemanlı doymuş veya doymamış heterosiklik bir artık meydana getirirler,

bileşen B olarak, tuz olarak da mevcut olabilen 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-süksinik asit, ki burada bileşen A ve B, 1:1 ile 1:6 arasındaki aralıkta bir ağırlık oranında mevcuttur.

Buluş ayrıca karışımın, üre ihtiva eden azot gübreleri için katkı maddesi ve kaplama maddesi olarak kullanımına ilişkindir.

Buluş ayrıca karışımın, otlak alanlarında veya sıvı gübre depolaması esnasında elemanik gübrelerde azot kaybının azaltılması ve ahırlarda amonyak yükünün düşürülmesi için kullanımına ilişkindir. Buluş ayrıca, buluşa uygun karışımı, ihtiva edilen üreye ilişkin olarak bileşen A ve B'nin toplam muhteviyatı 0,001 ile 0,5 ağırlık %'si arasında, tercihen 0,02 ile 0,4 ağırlık %'si arasında, özellikle 0,08 ile 0,25 ağırlık %'si arasında olacak şekilde bir miktarda ihtiva eden, üre ihtiva eden bir gübreyle ilişkindir.

Buluş uyarınca, 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-süksinik asidin (Ayrıca DMPSA veya DMPBS olarak da tanımlanır) genel formüle (I) sahip (tiyo)fosfor asit triamitler ve/veya genel formüle (II) sahip (tiyo)fosfor asit diamitlere sahip karışım içinde, üre ihtiva eden gübrelerin işlenmesi için karşılıklı etkileşim yaratan etkin karışımlar ortaya çıkardığı bulunmuştur.

Her defasındaki olağan üreaz inhibitörü (bileşen A) ve nitrifikasyon inhibitörü (bileşen B) tatbik miktarları buluş uyarınca kayda değer etkinlik kaybı olmadan belirgin şekilde azaltılabilmişlerdir, öyle ki,

karışım içindeki etken maddenin toplam miktarı, bireysel maddelerin kullanımında olana göre sadece yarı büyüklüktedir.

Yukarıda belirtildiği üzere, üreaz enzimi üreyi nispeten hızlı şekilde amonyak ve karbondioksit olarak hidrolize eder. Üreaz inhibitörlerinin kullanımı vasıtasıyla bu işlem geciktirilebilir ya da yavaşlatılabilir.

Nitrifikasyon inhibitörleri, gübrelerdeki azotun erken şekilde, örneğin yağmur suyu vasıtasıyla kolay şekilde yıkanabilen ve böylece bitkilerin bunu kaybetmesine neden olan nitrata dönüşmesini engellerler.

3-4-Dimetilpirazol veya 3,4-dimetilpirazolfosfat gibi tipik nitrifikasyon inhibitörleri, üre ihtiva eden gübrelerden amonyak emisyonlarını tipik olarak, özellikle, pH değeri hidroliz sonrasında daha uzun bazik aralıkta kaldığından dolayı, belirgin şekilde yükseltirler. Yükseltilmiş pH değerlerinde, düşük pH değerlerinde olduğundan belirgin şekilde daha yüksek bir amonyak emisyon potansiyeli söz konusudur. N₂O oluşumu ve nitratin yıkanması gerçi bir nitrifikasyon inhibitörünün kullanımı vasıtasıyla düşerler; ancak arzu edilen bu etki, artan amonyak emisyonları ve böylece amonyak üzerinden azot kaybı ile kazanılmaktadır.

Bu yüzden sıkça bir üreaz inhibitörü, üre ihtiva eden gübrelerde kullanılmıştır, ancak bir nitrifikasyon inhibitörü kullanılmamıştır.

Şimdi buluş uyarınca, genel formüle (I) sahip (tiyo)fosfor asit triamitlerin ya da genel formüle (II) sahip (tiyo)fosfor asit diamitlerin, özellikle N-(n-bütil)-tiyofosfor asit triamitlerin (NBPT) veya N-(n-propil)tiyofosfor asit triamitlerin (NPPT), nitrifikasyon inhibitörü olarak 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-süksinik asidin birlikte kullanımında üreden olan amonyak emisyonlarını ve ek amonyak emisyonlarını durdurdıkları veya sınırlandırdıkları bulunmuştur. Böylece kullanılan

nitrifikasyon inhibitörü vasıtasıyla nitrifikasyon sadece yeterince engellenmekle ve kakhaha gazı kayıpları güçlü şekilde azaltılmakla kalmaz, ayrıca amonyak kayıpları da güçlü şekilde azaltılırlar, öyle ki, üre uzun süre stabilize edilir.

- 5 Bu efekt özel olarak buluşa uygun nitrifikasyon inhibitörünün buluşa uygun üreaz inhibitörleri ile kombinasyonunda ortaya çıkmaktadır. Nitrifikasyon baskılaması ve üreaz baskılaması burada her iki etken maddenin azaltılmış tatbik miktarında beraber mevcut kalırlar.

- Herhangi bir kurama bağlı olmaksızın kombinasyon efekti, amonyum
10 azotun yavaşlatılmış serbest bırakılmasına bağlı nitrifikasyon inhibitörünün yavaşlatılmış etkisine dayanıyor olabilir. 2-(N-3,4-dimetil-pirazol)-süksinik asit, diğer nitrifikasyon inhibitörlerine göre suda çözünür ve daha kutupludur. Etkinin devreye girmesi için tipik olarak toprakta önce süksinik asitle kovalent bağın çözülmesi gerekir.

- 15 Etkinin devreye girmesi, yavaşlatılmış amonyum azot serbest bırakma ile bir arada olur, öyle ki, nitrifikasyonu baskılayıcı etki ve üreaz baskılayıcı etki zamansal olarak iç içe geçerek muhafaza edilirler ve birbirlerini karşılıklı olarak takviye ederler.

- 20 WO 2009/079994 sayılı patent tarifnamesi öğretisinde olduğu gibi bileşen C olarak bir amin bileşiğinin ek olarak kullanımı buluş uyarınca devre dışı kalır, öyle ki, bu bileşenden tasarruf edilir. Buluşa göre yine bileşen C'nin amin bileşiğini birlikte kullanmak mümkündür. Herhangi bir kurama bağlı olmaksızın, hafif bazik ve
25 polar olan nitrifikasyon inhibitörü vasıtasıyla bu bazik, polar bileşenin kullanımına gerek kalmaz. DMPSA ve NBPT ile yapılan eleme deneyleri, üreaz inhibitörünün kullanımın ilk günlerinde üre

hidrolizini, nitrifikasyon inhibitörü buna zararlı bir etki etmeksizin, yeterli miktarda engellediğini göstermişlerdir.

5 Nitrifikasyon inhibitörünün (nitrifikasyon inhibitörünün tek katkı maddesi olduğu bir uygulamaya karşılık) % 70 oranında azaltılmış bir miktarı, nitrifikasyonun komple uygulama zaman aralığı içinde engellenmesine yetmektedir. Üreaz inhibitörünün kullanımı, uygulamadan sonraki ilk günlerde amonyumun serbest kalmasını yavaşlatır.

10

Tek başına bir kullanımda zaten olağan nitrifikasyon inhibitörü miktarının üçte biri amonyum emisyonunu güçlü şekilde artırırken, NBPT ile kombinasyonda bu söz konusu değildir. Diğer yandan nitrifikasyon inhibitörünün olağan uygulama miktarının zaten üçte 15 biri, kahkaha gazı emisyonunu çok etkili şekilde düşürür.

Sonuç olarak nitrifikasyon inhibitörü DMPSA'nın üreaz inhibitörü NBPT ile birlikte kullanımında her iki inhibitörün etkileri muhafaza edilir ve bunlar birbirlerini karşılıklı olarak, her iki etken maddenin 20 toplam kullanım miktarı yarıdan daha aza indirilecek biçimde takviye ederler.

Tek başına kullanımda bireysel maddelerin olağan tatbik miktarına karşılık her defasında üreye ilişkin olarak DMPSA için miktar 2/3 25 kadar (örneğin 0,36 ağırlık %'sinden 0,12 ağırlık %'sine) azaltılabilir; NBPT için 1/3 kadar (örneğin 0,06 ağırlık %'sinden 0,04 ağırlık %'sine) azaltılabilir. Olağan olarak DMPSA, NBPT'ye göre esas

itibariyle daha yüksek miktarda kullanıldığından, miktarındaki yüksek azalma bir o kadar önem kazanmaktadır.

Bileşen A olarak genel formüle (I) sahip en azından bir (tiyo)fosfor asit triamit ve/veya genel formüle (II) sahip bir (tiyo)fosfor asit diamit kullanılır. Burada hem bireysel bileşikler, hem de iki veya daha çok bu türden bileşiğin karışımları da söz konusu olabilir. Örneğin EP-A-1 820 788 sayılı patent tarifnamesinde tarif edildiği gibi karışımlar söz konusu olabilir.

10

Artıklar R^1 ve R^2 her defasında ikame edilmemiş veya örneğin halojen ve/veya nitro vasıtasıyla ikame edilmiş olabilirler.

Alkil grupları için örnekler metil, etil, propil, izopropil, n-bütil, izobütil, sec-bütil, tert-bütil, pentil, izopentil, neopentil, tert-pentil, heksil, 2-metilpentil, heptil, oktil, 2-etilheksil, izooktil, nonil, izononil, desil ve izodesildir. Sikloalkil grupları örneğin siklopropil, siklobütil, siklopentil, sikloheksil ve siklooktil; aril grupları örneğin fenil veya naftil ya da ikame edilmiş 2-nitrofenildir. Heterosiklik artıklar R_1R_2N - için örnekler piperazinil, morfolinil, pirolil, pirazolil, triazolil, oksazolil, tiyazolil veya imidazolil gruplarıdır.

Böyle bileşikler örneğin EP 0 119 487 sayılı patent tarifnamesinden, WO 00/58317 sayılı patent tarifnamesinden ve EP 1 183 220 sayılı patent tarifnamesinden üreaz inhibitörleri olarak bilinmektedirler.

Formül (II)'nin bileşikleri için bir örnek fenilfosfordiamidattır.

Etken maddelerden birisi veya teki olarak (bileşen A) N-n-bütilyofosfor asit triamit (NBPT) ihtiva eden karışımlar tercih edilir. Başka bir etken madde birlikte kullanılırsa, o zaman tercihen N-sikloheksil-, N-pentil-, N-izo-bütül ve N-propilfosfor asit triamitten ve ilgili tiyofosfor asit triamitlerden meydana gelen gruptan seçilen bir türev söz konusudur. Bileşen A'nın her defasında toplam etken madde miktarına ilişkin olarak 40 ile 95 ağırlık %'si%'si arasında, özellikle tercihen 60 ile 80 ağırlık %'si%'si arasında miktarlarda NBPT ihtiva eden karışımlar özellikle tercih edilir.

10

Özellikle tercihen sadece NBPT, bileşen A olarak kullanılır.

Tiyofosfor asit triamitler bilindiği şekilde nispeten kolay şekilde ilgili fosfor asit triamitlere dönüştürülürler. Prensip olarak nem tamamen devre dışı bırakılamadığından, tiyofosfor asit triamitler ve irtibatlı fosfor asit triamit sıkça karışım içinde birlikte mevcuttur. Bu nedenle bu tarifnamedeki “(tiyo)fosfor asit triamit” kavramı hem saf tiyofosfor asit triamitleri ya da fosfor asit triamitleri, hem de bunların karışımlarını tanımlar.

20

N-alkiltiyofosfor asit triamitler ($X = S$ ve $R^2 = H$ ile) ve N-alkilfosfor asit triamitler ($X = O$ ve $R^2 = H$ ile) özellikle tercih edilir.

Böyle üreaz inhibitörlerinin imal edilmesi, örneğin US 5,770,771 sayılı patent tarifnamesinde tarif edildiği gibi, örneğin bilinen yöntemlerle tiyofosfor klorürden, birincil veya ikincil aminlerden ve amonyaktan gerçekleştirilebilir.

Burada bir birinci adımda tiyofosfor klorür, birincil veya ikincil bir aminin eşdeğeri ile bir baz mevcudiyetinde reaksiyona sokulur ve ürün, akabinde bir amonyak fazlalığı ile nihai ürüne dönüştürülür.

- 5 Diğer uygun üreaz inhibitörleri örneğin WO 00/61522 sayılı patent tarifnamesinde, WO 00/58317 sayılı patent tarifnamesinde, WO 02/083697 sayılı patent tarifnamesinde, WO 01/87898 sayılı patent tarifnamesinde, WO 2006/010389 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmişlerdir. Burada tarif edilen bileşiklerde örneğin tiyofosfor asit
- 10 triamitler, heterosiklik ikame edilmiş (tiyo)fosfor asit triamitler, N-(2-pirimidinil)(tiyo)fosfor asit triamitler ve N-fenilfosfor asit triamitler söz konusudur.

- EP-A-1 820 788 sayılı patent tarifnamesinde özellikle N-
- 15 (nbütil)tiyofosfor asit triamitten ve N-(n-propil)tiyofosfor asit triamitten karışımlar tarif edilirler.

Bu karışımlar buluş uyarınca bireysel maddeler yanında özellikle tercihen kullanılabilirler.

20

- Bileşen A olarak kullanılan, genel formülden (I) (tiyo)fosfor asit triamitler ya da genel formülden (II) (tiyo)fosfor asit diamitler saf maddeler olabilirler veya iki veya daha çok saf maddenin karışımı olabilirler. Bunlar ayrıca sentezden kaynaklı olarak etken madde
- 25 sentezinden yan ürünler ihtiva edebilirler. Prensipde bileşen A, en azından % 70 şeklinde bir saflıkta mevcuttur.

Bileşen B olarak buluşa uygun karışım, nitrifikasyon engelleyici etkiye sahip pirazol bileşiği olarak 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit (DMPBS) ihtiva eder. Bu bileşik, tekniğin bilinen durumundan tanınmaktadır ve örneğin WO 96/24566 sayılı patent tarifnamesinde,
 5 WO 2011/032904 sayılı patent tarifnamesinde ve WO 2013/121384 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmiştir.

2-(N-3,4-dimetilpirazol)-süksinik asit, sıklıkla 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il)-süksinik asitten ve 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il)-
 10 süksinik asitten bir izomer karışımı olup, oranı tercihen yaklaşık 80 : 20'dir. Bireysel bileşiklerden bir tanesi de kullanılabilir. Burada ayrıca, bu bileşiğin (bileşiklerin) tuzlarının da, örneğin alkali tuzlar, alkali toprak tuzlar veya amonyum tuzları, tercihen alkali tuzları kullanılması da mümkündür.

15

2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit imal edilmesi, örneğin WO 96/24566 sayılı patent tarifnamesinde genel şekliyle tarif edilmiş, arzuya bağlı uygun yöntemler vasıtasıyla gerçekleştirilebilir. Tercihen imalat, 3,4-dimetilpirazolün maleik asit veya maleik asit anhidrit ile
 20 dönüştürülmesi vasıtasıyla gerçekleştirilir. Bu dönüştürme tipik olarak temiz ortamda gerçekleştirilir. 3,4-Dimetilpirazol imal edilmesi için Noyce et al., Jour. of Org. Chem. 20, 1955, sayfa 1681 ila 1682'ye atıfta bulunulur. Ayrıca EP-A-0 474 037 sayılı patent tarifnamesine, DE-A-3 840 342 sayılı patent tarifnamesine ve EP-A-0 467 707 sayılı
 25 patent tarifnamesine ve ayrıca EP-B-1 120 388 sayılı patent tarifnamesine atıfta bulunulur.

3,4-Dimetilpirazolün temizlenmesi için DE-A-10 2009 060 150 sayılı patent tarifnamesine atıfta bulunulur.

Uygun bir şekilde reaksiyon, 0 ile 150°C arasındaki, tercihen 50 ile
 5 120°C arasındaki, özellikle 70 ile 105°C arasındaki sıcaklıklarda
 normal basınç altında, bir çözücü madde yokken veya tercihen su,
 asetonitril veya dimetilsülfoksit gibi atıl bir çözücü madde içinde
 gerçekleştirilir. Diğer uygun çözücü maddeler, alkoller, eter, ketonlar,
 su ve ayrıca alkanlardır. Asetik asit gibi elemanik bir asit içinde de
 10 dönüştürme uygun olabilir. Ürün, yeniden kristalleme vasıtasıyla,
 örneğin dietilelerin alınması vasıtasıyla temizlenebilir.

Maleik asit anhidrit, suda çözünebilir ve maleik aside dönüştürülebilir.
 Sonra 3,4-dimetilpirazolden sulu bir çözelti ilave edilebilir.
 15 Dönüştürme, örneğin 100°C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir,
 örneğin 70 ile 105°C arasında. 3,4-Dimetilpirazol, reaksiyonun olağan
 olarak gerçekleştirildiği reaksiyon koşulları altında tautomerize
 edildiğinden ya da azottaki ikame vasıtasıyla pirazol halkasının 3,5-
 tautomeri kaldırıldığından, genel anlamda, elde edilen ikame edilmiş
 20 süksinik asidin, yapı izomerlerine sahip olan izomer karışımlarının
 mevcut olması engellenemez.

Ozellikle tercihen 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asidin imal
 edilmesi, 3,4-dimetilpirazolün maleik asitle, maleik asit anhidritle
 25 veya maleik asit/maleik asit anhidrit karışımları ile elemanik çözücü
 maddelerin veya inceltici maddelerin olmadığı durumlarda
 dönüştürülmesi ve müteakiben elemanik çözücü maddeler veya
 inceltici maddelerin mevcut olmadığı durumlarda bu şekilde elde

edilen dönüştürme ürününün kristalizasyonu vasıtasıyla gerçekleştirilir.

5 Buluş uyarınca, ürünün, imalat ve kristalizasyon esnasında elemanik çözücü maddelerin veya inceltici maddelerin birlikte kullanımı söz konusu olmadığı zaman yüksek verimle ve saflıkla elde edildiği bulunmuştur.

10 Dönüştürme veya kristalizasyon esnasında düşük miktarda elemanik çözücü veya inceltici madde mevcudiyeti burada tolere edilebilir. Buluş uyarınca yöntem esnasında kullanılan elemanik çözücü veya inceltici maddeye ilişkin olarak 10 ağırlık %'sine%'si kadar, tercihen 5 ağırlık %'sine%'si kadar elemanik çözücü veya inceltici madde tolere edilebilir. Özellikle tercihen dönüştürme ve kristalizasyon 15 esnasında komple şekilde elemanik çözücü veya inceltici maddeler kullanılmaz.

20 Tercihen dönüştürme, çözücü madde olarak suda gerçekleştirilir ve kristalizasyon, sulu dönüştürme ürününden gerçekleştirilir.

Burada 3,4-dimetilpirazolün ve/veya maleik asidin ve/veya maleik asit anhidritin sulu çözeltileri veya macunları dönüştürülebilirler. Özellikle tercihen hem 3,4-dimetilpirazol, hem de maleik asit(anhidrit), sulu çözeltiler veya macunlar olarak kullanılırlar.

25

Kristalizasyon tercihen sulu dönüştürme ürününün soğutulması vasıtasıyla gerçekleştirilir. Burada, kristalizasyonun başlatılması amacıyla aş kristalleri birlikte kullanılabilirler.

Kristalizasyon sonrasında elde edilen 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit, tercihen en azından % 99,7, özellikle tercihen en azından % 99,9 şeklinde bir saflığa sahiptir. Burada bu saflık tercihen daha ilk kristalizasyon sonrasında elde edilir.

5

3,4-dimetilpirazolün dönüştürme ürününün maleik asit ile kullanılması vasıtasıyla 3,4-dimetilpirazolün uçuculuğu güçlü şekilde düşürülür.

Bileşen A ve B'nin yanında bileşen C opsiyonel olarak birlikte kullanılabilir. Ancak tercihen bileşen C'nin kullanımından imtina edilmektedir. Bileşen A ve B'nin ağırlık oranı 1:1 ile 1:6 arasındadır. Tercihen bileşen A, bileşen B'ye göre 1 :1,5 ile 1 :5, özellikle 1 :2 ile 1 :4,5, özellikle 1 : 2,5 ile 1 :4 arasındaki ağırlık oranında mevcuttur.

15 Buluş uyarınca, örneğin DE-A-10 2006 015 362 sayılı patent tarifnamesinde tarif edildiği şekliyle bileşen B'nin bileşen A ile kimyasal olarak dönüştürülmesi gerekli değildir.

Böylece bileşen A ve B'nin miktarları esas itibarıyla daha geniş bir kapsamda çeşitlendirilmektedirler ve her defasındaki uygulama alanına uyarlanabilmektedirler.

Ancak alternatif olarak ayrıca 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asitten ve fosfor asit triamitten veya tiyofosfor asit triamitten bir dönüştürme ürününün kullanılması da mümkündür.

25 Buluş ayrıca ilgili bir dönüştürme ürününe de ilişkindir. Burada örneğin süksinik asidin serbest asit gruplarının biri veya daha çoğu, fosfor triamit veya tiyofosfor asit triamit içindeki amit grupları ile reaksiyona girebilirler. Dönüştürme vasıtasıyla 2-(N-3,4-

dimetilpirazol)süksinik asit ve fosfor triamit veya tiyofosfor asit triamit kovalent olarak birbirleriyle bağlanırlar. Ancak bileşen A'nın ve B'nin ayrı kullanımı tercih edilir.

- 5 Buluş uyarınca, 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asidin bileşen A ile kombinasyonunun üre ihtiva eden gübrelerde, depolama esnasında ve ayrıca zemin üzerine serpildikten sonra yukarıda anılan avantajların yanında azaltılmış bir uçuculuğa ya da azalan bir kayba sahip olan, etkin bir nitrifikasyon inhibitörüne neden olduğu bulunmuştur.
- 10 Ayrıca 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit, düşük uçuculuğa ve düşük toksikliğe sahip özellikle etkin nitrifikasyon inhibitörü olarak bulunmuştur. Bu nedenle mevcut buluş, 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asidin bileşen A ile özel kombinasyonuna ilişkindir. Bileşen A'nın, özellikle NBPT'nin ve 2-(N-3,4-
- 15 dimetilpirazol)süksinik asidin karışımlarının üre ihtiva eden bir gübre ile kullanılması kendisini kanıtlamıştır.

Böyle gübre karışımları, gübre içindeki üreye ilişkin olarak tercihen 100 ile 3000 ağırlık ppm nitrifikasyon inhibitörü (0,01 ile 0,3 ağırlık %'si arasında), özellikle tercihen 0,03 ile 0,2 ağırlık %'si DMPSA, özellikle 0,04 ile 0,18 ağırlık %'si DMPSA ihtiva ederler. Üre ihtiva eden gübre karışımları, gübreye ilişkin olarak tercihen 100 ile 800 ağırlık %'si ppm bileşen A (0,01 ile 0,08 ağırlık %'si), özellikle tercihen 0,01 ile 0,07 ağırlık %'si, özellikle 0,018 ile 0,06 ağırlık %'si bileşen A, özellikle NBPT ihtiva ederler.

25

Bileşen A ve B, gübre içinde 1 :1 ile 1 :6, tercihen 1 :1,5 ile 1 :5, özellikle 1 :2 ile 1 :4,5, özellikle 1 :2,5 ile 1 :4 arasındaki ağırlık oranında mevcuttur.

Ozellikle iyi uzun süreli etkileri sebebiyle, aşağıdaki yönteme göre imal edilen gübre karışımları kendilerini kanıtlamışlardır:

Gübre granülatları, 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asitle doyrulurlar veya kaplanırlar, bunun için bunların üzerine nitrifikasyon inhibitörünün bir çözeltisi püskürtülür ve tekrar kurutulur. Yöntem 5 örneğin DE-A-41 28 828 sayılı patent tarifnamesinden bilinmekte olup, buna burada tam kapsamlı olarak atıfta bulunmaktadır. Emprenye edilen granülatın burada bir parafin balmumu ile önerilen ek laminasyonu, genel anlamda buluşa uygun nitrifikasyon 10 inhibitörünün önemli ölçüde düşük uçuculuğu sebebiyle gerekmez. 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit ayrıca gübrenin imal edilmesi esnasında da ilave edilebilir, örneğin bulamaç içinde.

Eğer gerekiyorsa, mineralli gübre, WO 98/05607/EP-B-0 971 526 sayılı patent tarifnamelerinde tarif edildiği gibi poli asitlerle de 15 işlenebilir. Olağan olarak nitrifikasyon inhibitörleri, 100 g/ha ile 10 kg/ha arasındaki miktarlarda zemin üzerine uygulanırlar. Buluş uyarınca bu miktar 30 g/ha ile 3 kg/ha arasında azaltılabilir. Sıvı gübre formülasyonları şeklindeki uygulama örneğin, DE-C-102 30 593 sayılı patent tarifnamesinde tarif edildiği gibi, fazlalık suya sahip olan veya 20 olmayan sulama sistemleri vasıtasıyla gerçekleştirilebilir.

Uygun maliyetli başlangıç ürünlerinden imal edilebilen 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asidin nitrifikasyon inhibitörü olarak kullanımı esnasında özellikle karakteristik özelliği, zemindeki amonyum azotun nitrifikasyonunu uzun bir zaman aralığı üzerinden engellemesidir.

25

Buna, bu bileşiğin uygun toksikolojik özelliklere, düşük bir buhar basıncına sahip olması ve zeminde iyi şekilde emilmesi ilave olur. Bu, sonuç olarak 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asidin kayda değer

kapsamda ne uğma vasıtasıyla atmosfere salınmasını, ne de suyla kolayca yıkanmasını sağlar. Böylece nitrifikasyon inhibitörünün uzun süreli dayanan etkisi sebebiyle yüksek bir ekonomiklik gibi bir yandan ekonomik avantajları ve diğer yandan havanın (klima gazı azaltıcı) yüzey sularına ve zemin sularına yüklenmenin azaltılması gibi ekolojik avantajları ortaya çıkar. Zeminde 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit nitrat ya da amonyum gibi hızlı şekilde difüze olur ve bu yüzden optimal şekilde etki eder. Bileşen A ve B'ye ek olarak opsiyonel şekilde bileşen C birlikte kullanılabilir.

10

Bileşen C, en azından bir amino grubu veya ikame edilmiş bir amino grubu ihtiva eden, 100°C'den yüksek bir kaynama noktasına sahip bir bileşiği ihtiva eder. Amino grupları örneğin birincil, ikincil veya tersiyer amino grupları olup, burada bileşikte, örneğin hidroksi, halojen, karboksi, karbamoil, karbonil, okialkil, merkato, M-sülfido, sülfoksi, sülfö, fosfo, siloksi, amino, amido, imino, imido, oksiamido grupları vs. gibi arzuya bağlı fonksiyonel gruplar ve artıklar mevcut olabilir. Devamda bileşen C örnek olarak amin olarak daha ayrıntılı şekilde tarif edilecektir. Uygulamalar ayrıca genel olarak bileşen C için de geçerlidirler. Bileşen A'nın etken maddesi sadece sınırlı bir depolama dayanıklılığına sahiptir. Sıcaklık ne yüksekse, depolama dayanıklılığı o kadar düşüktür. Eğer örneğin üre, tropik koşullar altında depolanırsa, o zaman prensip olarak yaklaşık dört haftalık depolama sonunda % 60'tan fazla etken madde ayrışır. Ancak etken madde ile sağlamlaştırılan ürenin pazarlanması için sıklıkla, etken maddenin üre üzerine uygulanması ve işlenen gübrenin serpilmeye kadar depolanması olmazsa olmazdır. Buluş uyarınca, ürenin üzerine uygulanan bileşen A'nın etken maddesinin sıklıkla, bileşen C olarak

25

100°C'nin üzerindeki bir kaynama noktasına sahip en azından bir amin ile kombinasyon halinde kullanıldığı zaman daha yüksek bir depolama dayanıklılığına (en azından 2-3 ay) sahip olduğu bulunmuştur. Bileşen C'nin amini burada tercihen 150°C'nin üzerinde, 5 özellikle tercihen ortam basıncında (1 bar) 200°C'nin üzerinde bir kaynama noktasına sahiptir. Burada birincil, ikincil veya tersiyer aminler veya poliaminler söz konusu olup, bunlar bu amino gruplarından çok sayıda taşırlar. Tercihen amin olarak ikincil ve/veya tersiyer aminler kullanılır. Özellikle tercihen tersiyer aminler 10 kullanılıp, bunlar ayrıca polimer formda da mevcut olabilirler. Tercihen, bileşen A'nın etken maddesi ile veya bileşen C'nin gerektiğinde birlikte kullanılan bir çözücü maddesi ile kimyasal bir reaksiyona girmeyen aminler kullanılırlar. Örneğin bileşen C'nin aminleri, metildietanolaminden, tetrahidroksipropiletilendiaminden, 15 trimetilaminoetiletanolaminden, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-heksandiaminden, N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)heksahidrotriazinden, 2,2'-dimorfolinildietileterden veya bunların karışımlarından seçilmişlerdir. Bileşen C, bileşen A'nın üre ihtiva eden gübreler üzerindeki etken 20 maddesinin depolama dayanıklılığını arttırmak için yeterli bir miktarda kullanılır.

Tercihen bileşen C, bileşen A'nın en azından 0,2 katı molar miktarında, özellikle tercihen 0,5 ile 3 katı arasında molar miktarında, 25 özellikle 1 ile 2 katı arasında molar miktarında kullanılmalıdır.

Yüksek bir kaynama noktasına sahip aminler uygulamada ayrıca koku ve ayrıca patlama koruması sebebiyle de avantajlıdır.

Şaşırtıcı şekilde örneğin N-metilpirolidon (NMP) gibi amitler sağlamlaştırıcı bir etkiye sahip değildirler.

Sağlamlaştırıcı efekt burada bir çözücü maddenin birlikte kullanımından bağımsızdır.

- 5 Amin ilavesi hem NMP kullanımında, hem de çözücü madde olarak 1,2-propandiyol gibi alkilendiyollerin kullanımında sağlamlaştırıcı bir etki göstermektedir.

Polimer yardımcı maddelerin ilave edilmesi vasıtasıyla bunun dışında sağlamlaştırıcı etki ayrıca takviye edilebilir.

- 10 Buluşa uygun karışımlar sadece bileşen A, B ve tercihen ayrıca C'yi ihtiva edebilirler.

Burada örneğin bileşen C gerektiğinde bileşen A için çözücü madde olarak hizmet edebilir, öyle ki, sıvıya veya kolayca eriyen bir bileşim ortaya çıkar.

- 15 Bileşen A, B ve gerektiğinde C'nin katı karışımları da, aynı emülsiyon veya dispersiyon şeklindeki karışımlar gibi buluş uyarınca kullanılabilirler.

Buluşun bir uygulama şekli uyarınca karışım ayrıca bileşen D olarak (tiyo)fosfor asit triamitler için bir çözücü madde ihtiva edebilir.

- 20 Burada uygun olan tüm çözücü maddeler kullanılabilirler.

Çözücü madde olarak genel anlamda, polar olan ve böylece bileşen A için yeterli bir çözme kapasitesine sahip olan bileşikler söz konusudur.

Bunlar tercihen yeterli derecede yüksek bir kaynama noktasına sahip olmalıdırlar, öyle ki, uygulama esnasında çözücü maddelerin yüksek

- 25 miktarının bir buharlaşması beklenmez.

Uygun çözücü maddelerin örnekleri alkoller, aminler ester gibi karbon asit türevleri, amitler, üre türevleri, halojenize bileşikler, ikame edilmiş aromalar ve bunların karışımlarıdır.

Uygun çözücü maddeler örneğin EP-A-1 820 788 sayılı patent tarifnamesinde tarif edilmişlerdir.

Uygun çözücü maddeler su, alkoller, glikoller ve ayrıca NMP veya dimetilftalat olabilir.

- 5 Uygun sıvı formülasyon örnekleri WO 07/22568 sayılı patent tarifnamesinde görülebilir.

Burada glikoller veya glikol türevleri esaslı çözücü maddeler tarif edilmişlerdir.

Uygun glikol örnekleri, propilenglikol ve dipropilenglikoldür.

- 10 Glikoller genel olarak nihai C2-10-alkilendiyoller olarak tanımlanabilirler. Diğer glikollere örnekler neopentilglikol, pinakol, 2,2-dietil-1 ,3-propandiyol, 2- etil-1 ,3-heksandiyol, 2-etil-2-bütül-1 ,3-propandiyol, izobütenglikol, 2,3-dimetil-1 ,3- propandiyol, 1 ,3-difenil-1 ,3-propandiyol, 3-metil-1 ,3-bütandiyoldür. Siklik glikollere
15 örnekler 1,4-sikloheksandimetanol ve p-ksililenglikoldür.

Poliglikollere örnekler polietilenglikol ve polipropilenglikollerdir.

Uygun türevler, stearatlar veya kaprilatlar gibi esterler olabilir.

Örneğin ayrıca gliserin veya gliserinester de kullanılabilir. Diğer

- uygun ek çözücü maddeler sıvı amitler, 2-pirolidon ve NMP gibi N-
20 alkil-2-pirolidonlar olabilir. Tercih edilen bir çözücü madde dimetilftalattır. Tercihen bu tür bir çözücü madde kullanılmaz.

Alternatif olarak ayrıca sabit formülasyonlar kullanılıp, bunlar karışım dışında

dolgu maddeleri, bağlayıcı maddeler veya kireç, alçı gibi granülasyon

- 25 yardımcı maddeleri silisyum dioksit veya kaolinit gibi ilave maddeler ihtiva ederler.

Buluşa uygun karışımlar bileşen A ve B yanında aynı zamanda çözücü maddeler veya çözücü madde karışımları ve katkı maddeleri kapsayabilirler ve ayrıca süspansiyon olarak mevcut olabilirler.

Buluş uyarınca diğer bileşen E olarak karışım içinde çözülmüş veya
5 dağıtılmış şekilde polimerler ihtiva edilebilirler.

Burada, bileşen A ve B ile kimyasal reaksiyona girmeyen polimerler tercih edilir.

Polimerler, çözeltide, emülsiyonda veya dağıtılmış formda mevcut olabilirler.

10 Tercihen, moleküler ağırlık olarak en azından 5000 şeklindeki bir rakam ortalamasına sahip olan çözünür polimerler kullanılır.

Uygun polimerler, vinil monomerlerden, örneğin stirollerden veya (met)akrilatlardan veya akrilnitrilden çıkabilirler.

Ornek olarak çözünür polistiroller, çözünür polistirol-akrilnitrid
15 polimerler veya ayrıca bu türden, mantar kauçukları ihtiva eden polimerler kullanılabilirler.

Ayrıca örneğin polyester veya polialkilenglikoller kullanılabilir.

Bileşen A'nın üreaz inhibitörlerinin stabilizasyonu, polimerlerin ilavesi vasıtasıyla ayrıca iyileştirilir.

20 Bunlar ayrıca karışımın "controlled release" türünde yavaşlatılmış serbest bırakılması için de kullanılabilirler.

Bileşenler, karışım içinde tercihen aşağıdaki miktarlarda mevcuttur.

Bileşen C'nin buluşa uygun karışım içindeki amin payı, eğer mevcutsa, tercihen 1 ile 50 ağırlık %'si arasında, özellikle tercihen 2
25 ile 40 ağırlık %'si arasında, özellikle 3 ile 35 ağırlık %'si arasındadır.

Eğer bileşen D olarak bir çözücü madde birlikte kullanılıyorsa, o zaman çözücü maddenin karışımdaki payı tercihen 10 ile 94 ağırlık %'si arasında, özellikle tercihen 20 ile 88 ağırlık %'si arasında,

özellikle 30 ile 82 ağırlık %'si arasındadır. Opsiyonel polimer bileşeni Enin miktarı tercihen 0 ile 70 ağırlık %'si arasında, özellikle tercihen 0 ile 50 ağırlık %'si arasında, özellikle 0 ile 25 ağırlık %'si arasındadır.

5

Bileşen E'nin mevcut olmasında miktar tercihen 0,5 ile 70 ağırlık %'si arasında, özellikle tercihen 1 ile 50 ağırlık %'si arasında, özellikle 2 ile 25 ağırlık %'si arasındadır.

Bileşen A, B ve gerektiğinde C, D ve E'nin toplam miktarı burada 100 ağırlık %'sidir.

Buluşa uygun karışımlar, bileşenler A, B ve gerektiğinde C ile E'nin basit olarak karıştırılması vasıtasıyla imal edilebilirler.

Burada karıştırma ayrıca örneğin 30 ile 60°C arasında yükseltilmiş sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir.

15 Bireysel bileşenlerin ilave edilme sırası burada arzuya bağlıdır.

Bir çözücü maddenin birlikte kullanılmasında tipik olarak öncelikle bileşen A ve B ve gerektiğinde C, çözücü madde içinde çözünürler ve akabinde bileşen E'nin polimeri ilave edilir.

Eğer imal etme esnasında karışımların ısıtılması gerekiyorsa, tercihen 20 bileşen A en son ilave edilir.

Buluşa uygun karışımlar, üre ihtiva eden azotlu gübreler için katkı maddesi veya kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

Katkı maddesi olarak bunlar üre ihtiva eden bir azotlu gübreden önce, sonra veya bununla birlikte uygulanabilirler.

25 Burada buluşa uygun karışım, üre ihtiva eden azotlu gübreden ayrı olarak dozajlanabilir.

Sıklıkla buluşa uygun karışım, üre ihtiva eden azotlu gübre içine, örneğin bir eriyik içinde uygulanır veya kaplama malzemesi olarak üre ihtiva eden azotlu gübre üzerine uygulanır.

Ure ihtiva eden azotlu gübreler için katkı maddesi olarak birlikte
5 kullanımda buluşa uygun karışımlar, ürenin azotlu gübre içindeki ağırlığına ve karışımlar içindeki bileşenler A ve B'ye ilişkin olarak tercihen 0,001 ile 0,5 ağırlık %'si miktarında kullanılırlar.

Ure ihtiva eden, mineralli ve elemanik gübrenin iyileştirmesine paralel olarak bu maddelerin kullanımı vasıtasıyla, kültür bitkilerinin
10 verimlerinin ya da biyo-kütle üretiminin kısmen önemli bir artışının meydana gelmesi sağlanır.

Aynı şekilde buluşa uygun karışımlar, örneğin sıvı gübre gibi elemanik gübrelere, bu şekilde, bireysel azot formlarının gaz halinde ve böylece uçucu azot bileşiklerine yavaşlatılmış bir dönüşümleri
15 sonucunda azot besin kayıplarını engellemek ve böylece aynı zamanda ahırlardaki amonyak yükünün düşürülmesine katkı sağlamak amacıyla depolama esnasında ilave edilebilirler.

Ayrıca buluşa uygun karışımlar, hasat kalıntılarına ve otlak yüzeylere, gaz halindeki azot kayıplarının düşürülmesi ve nitrat yıkamalarının
20 azaltılması için uygulanabilirler.

Buluşa uygun karışımlar, beklenmedik yüksek biyolojik bir etkinliğe sahiptirler ve olağanüstü yüksek verim artış oranlarına neden olurlar.

Burada, buluşa uygun maddenin gübre içine mi işlendiği, örneğin içine mi eritildiği veya ama gübre yüzeyine mi uygulandığı ya da
25 gübre serpilmesinden ayrı olarak örneğin bir (süspansiyon) konsantrasyonu, bir çözelti veya bir formülasyon olarak mı uygulandığı önemsizdir.

Buluş uyarınca, buluşa uygun karışımların üre ihtiva eden azotlu gübreler için kaplama malzemesi olarak kullanılması özellikle tercih edilir.

Buluş ayrıca, yukarıda tarif edildiği gibi, bileşenlerin A ve B ihtiva edilen üreye ilişkin toplam muhteviyatı 0,02 ile 0,38 ağırlık %'si arasında olacak şekildeki miktarda bir karışım ihtiva eden üre ihtiva eden bir gübreyle ilişkindir.

Bileşenlerin A ve B, ihtiva edilen üreye ilişkin muhteviyatı özellikle tercihen 0,04 ile 0,27 ağırlık %'si arasında, özellikle 0,058 ile 0,24 ağırlık %'si arasındadır.

Burada üre ihtiva eden gübrede karışım tercihen üre ihtiva eden gübrenin yüzeyi üzerine uygulanmıştır.

Üre ihtiva eden bir gübreden öncelikle ürenin kendisi anlaşılmalıdır.

Bu, piyasada olağan gübre kalitesinde en azından % 90'lık bir saflığa sahiptir ve örneğin kristal şeklinde, granüle, kompakt hale getirilmiş, filizlenmiş veya öğütülmüş olarak mevcut olabilir.

Bunun yanında ürenin, amonyum sülfat, amonyum nitrat, amonyum klorür, siyanamid, disiyandiamit (DCD) veya kalsiyum nitrat ve ayrıca uzun süre dayanıklı gübreler, örneğin üre-formaldehit, üre-asetaldehit veya üre-glikoksal kondensatları gibi bir veya daha çok başka azotlu gübre ile karışımları da kapsanmalıdır.

Ayrıca azot yanında fosfor, potasyum, magnezyum, kalsiyum veya kükürt gibi en azından bir başka besin maddesini ihtiva eden, üre ihtiva eden çoklu besin gübreleri kapsanmaktadır.

Bunun yanında ayrıca bor, demir, bakır, çinko, manganez veya molibden eser elementleri de ihtiva edilebilirler.

Bu türden üre ihtiva eden çoklu besin gübreleri aynı şekilde granüle edilmiş, kompakt hale getirilmiş, filizlenmiş, öğütülmüş olabilirler.

veya kristal karışımı olarak mevcut olabilirler. Ayrıca, amonyum nitrat üre çözeltisi gibi sıvı üre ihtiva eden gübreler veya biyo-gaz üretiminden olan sıvı gübreler, gübre şerbetleri ve fermantasyon artıklarını kapsamaktadır.

5

Üre ihtiva eden gübreler ayrıca örneğin, nitrifikasyon inhibitörleri, herbisitler, fungusitler, insektisitler, büyüme regülatörleri, hormonlar, feromonlar veya başka bitki koruma malzemeleri veya zemin yardımcı maddeleri gibi etken maddeleri 0,01 ile 20 ağırlık %'si arasında ihtiva edebilirler.

10

Buluşa uygun gübreler, buluşa uygun karışımların ya sıvı veya ayrıca katı halde üre ihtiva eden gübre ile uygun bir gübre karışımı ya da bir bulamaç veya eriyik içine ilave edilmesiyle karıştırılması veya bunun içine granül olarak, kompakt olarak veya filiz olarak uygulanması vasıtasıyla elde edilirler.

15

Özellikle tercihen buluşa uygun karışımlar yüzeysel bir şekilde, örneğin üste püskürtme, üste pudralama veya emprenye etme vasıtasıyla üre ihtiva eden gübrenin zaten mamul granülatları, kompakt malzemeleri veya filizleri üzerine uygulanırlar.

20

Bu, yapıştırıcı ajanlar veya kılıf şeklinde sarma materyalleri gibi başka yardımcı maddeler kullanılarak da yapılabilir.

Bu uygulama şekli için uygun aparatlar örneğin tabaklar, tamburlar, karıştırıcılar veya karıştırma aparatlarıdır; ancak uygulama ayrıca konveyör bantlar ya da bunların dışarıya atma yerleri üzerinde veya pnömatik bir katı madde konveyörü yardımıyla da gerçekleştirilebilir.

25

Anti yapışma maddeleri ve/veya anti toz maddeleri ile nihai bir işleme aynı şekilde mümkündür.

Buluşa uygun gübreler veya karışımlar, gübreleme esnasında üre ihtiva eden gübrelerle kullanılırlar.

Tercihen uygulama, tarımsal veya bahçecilik alanında kullanılan bir yüzey üzerinde gerçekleştirilir.

- 5 Buluş, devamdaki örnekler vasıtasıyla daha ayrıntılı olarak tarif edilecektir.

Örnekler

- 10 Devamdaki örneklerde

NBPT N-(n-bütil)-tiyofosfor asit triamit = üreaz inhibitörü UI

DMPBS 2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit = nitrifikasyon inhibitörü NI

- 15

Örnekler

2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit (DMPBS) için imalat örnekleri

Örnek 1

- 20 9,6 g 3,4-dimetilpirazol (0,1 mol) ve 9,8 maleik asit anhidrit (0,1 mol) 50 ml'lik % 50'lik asetik asit içinde 100 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. 16 saat sonunda kurutma için içe buharlaştırma yapılmıştır. Artığın dietiletere alınması esnasında ürün (2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit) sonuç olarak ortaya çıkar ve filtrelendir. Beyaz kristal verimi %
- 25 92. NMR yelpazesinde çok sayıda metil sinyali görülmekte olup, bu, azot ikamesi vasıtasıyla 3,5-tautomerinin kaldırılması ile uyumludur.

Örnek 2: 200 kg'lık ölçekte imalat

Deneyler için başlangıç materyali olarak CVM'den maleik asit anhidrit, % 99,5'in üzerinde bir saflıkla ve BASF SE'den 3,4-dimetilpirazolün % 80'lik sulu çözeltisi kullanılmıştır. NMR spektrumu uyarınca 3,4-DMP'nin kullanılan çözeltisi yaklaşık % 2 oranında daha ayrıntılı karakterize edilmeyen kirlenmeye sahiptir.

Deneyler öncelikle, başka deneylerde 25 L-reaksiyon kabı ile ikame edilen bir 20 L-reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir.

Birinci deneyde 41,608 mol maleik asit anhidrit sunulmuştur ve 11 litre damıtılmış suda çözölmüştür.

Burada sıcaklık 10 °C artmıştır.

Akabinde 41,608 mol % 80'lik 3,4-dimetilpirazol çözeltisi ilave edilip, burada sıcaklık ayrıca 12 °C artmıştır.

İlavenin tamamlanmasından sonra reaksiyon karışımı 100 °C'ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldığı zaman, reaksiyon karışımı 24 saat 100 °C'de karıştırılmıştır ve akabinde soğumaya bırakılmıştır.

Reaksiyon karışımı 90 °C'ye soğutulduktan sonra, NMR spektroskopik reaksiyon kontrolü için bir numune alınmıştır ve reaksiyon karışımı akabinde 1 g ürünle (2-(N-3,4-dimetilpirazol)süksinik asit kristalleriyle) aşılanmıştır. Bu sıcaklıkta herhangi bir kristalizasyon başlamamıştır; ancak ilave edilen kristaller de çözünmemiştir. Soğutmaya devam etmede yaklaşık 85 °C'den itibaren yavaşça kristalizasyon başlamıştır. Ürünün ana miktarının kristalizasyonu ancak sıcaklık artışı altında 80 °C'nin hemen altında başlar. Reaksiyon karışımı komple kristalizasyon için geceden karıştırılarak soğutmaya bırakılmıştır. Çıkan katı madde, üç 8 L-G3-cam filtre süzgeci üzerinden emme şişesi ve membran pompası yardımıyla vakumda filtrelenmiştir, toplam 8 litre damıtılmış suyla yıkanmıştır ve akabinde 60 °C banyo sıcaklığında vakum içinde

kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen ürün, bir kap içine dökülmüş, iyice karıştırılmış ve bunun bir numunesi, NMR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Müteakip deneylerde damıtılmış su yerine kirlenmiş filtratların uygun bir miktarı, reaksiyon maddesi olarak kullanılmıştır.

5 Birleştirilen filtratların fazlalık miktarı atığa ayrılmıştır.

24 saat sonundaki NMR spektroskopik reaksiyon kontrolü, 3,3 şeklinde nispeten sabit bir izomer oranıyla P1/P2 (2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il)süksinik asit/2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il)süksinik asit
10 yaklaşık % 92 şeklinde nispeten sabit bir dönüşüm ortaya çıkarmıştır. Sadece dizi deneyinin başında oran düşük bir miktarda daha yüksekti. Ancak bu da bekleniyordu, çünkü damıtılmış su yerine filtratın reaksiyon maddesi olarak kullanılması ile müteakip deneylere daha yüksek miktarda P2 (oranı P1/P2 filtratlarda yaklaşık 1,0 şeklindedir)
15 uygulanmıştır.

24 saat sonunda reaksiyon karışımının bileşimi birkaç deney sonrasında sabit değerlere ulaşmıştır.

Aynı şekilde bireysel deneylerin yalıtılmış ürünlerinin bileşimi sadece düşük şekilde birbirinden farklılık göstermiştir.

20 Ortalama % 90,22 şeklindeki bir verimle elde edilen katı maddeler, % 99,9 şeklinde bir saflığa ve (2-3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il)süksinik asidin 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il)süksinik aside) ortalama olarak 4,0 şeklindeki bir izomer oranına sahiptiler. 3,4-DMP, maleik asit ve rac-malik asit kirlenmeleri, 1H-NMR-spektrumlarında
25 kanıtlanamamış veya sadece eser miktarda (< % 0,1) kanıtlanmışlardır.

B.Uygulama örnekleri

DMPSA ve NBPT'nin üreaz engellemesini ve nitrifikasyon engellemesini değerlendirmek ve uygun tatbik miktarlarını bulmak için eleme deneyleri yapılmıştır. Bunun için gübresiz bir kontrol numunesi dahil iki faktörlü bir deney tasarımı hizmet etmiştir. Ureaz inhibitörü NBPT için ve nitrifikasyon inhibitörü DMPSA için her defasında bireysel bileşikler için kendi başına kullanımda tavsiye edilen sarfiyat miktarlarının (bu örnekte kg üre başına 0,6 g NBPT ya da kg üre başına 3,6 g DMPSA) % 0'ı, % 33'ü, % 66'sı ve % 100'ü kullanılmıştır, öyle ki, gübresiz kontrol numunesi yanında 16 deney ortaya çıkmıştır (% 0 - % 0 ile % 100 - % 100 arasında).

Ure gübresi, ha başına 200 kg azot miktarında, g zemin başına 0,51 mg üre-azota uygun olarak, uygulanmıştır. Zemin olarak 6,8 şeklinde bir pH değerine sahip kül rengi ince balçık kullanılmıştır. İnkübasyon deneyleri 20 °C'de yapılmışlardır. İzleme gazlarının araştırılmasında, örneğin amonyak muhteviyatlarını belirlemek amacıyla, giren hava öncelikle bir gaz numunesi içinden, sonra 150 g tabanlı 250 ml kapasiteli bir cam şişeden, müteakip olarak atık hava için bir gaz numunesi içinden ve bir asit tuzacağından sevk edilmiştir. Azot ölçümü için yaklaşık 20 g zemin inkübe edilmiştir; üre ölçümü için yaklaşık 5 g zemin inkübe edilmiştir.

Etken maddelerin yüzdelik değerleri, sadece bir bileşen (NI veya UI) kullanıldığı zaman söz konusu olağan sarfiyat miktarlarına ilişkindirler.

1. Sonuçlar - Amonyum

Uygulanmış üreden % (13 mg N)

Urenin uygulanmasından 28 gün sonra bir belirleme yapıp, burada yüzdelik bilgi amonyum olarak belirtilmiştir.

		UI			
Uygulamadan 28 gün sonra		0	1/3	2/3	1
$\bar{z}$	0	1	9	21	28
	1/3	62	66	67	70
	2/3	63	66	66	66
	1	69	68	68	80

- Sonuçlardan, komple deney esnasında nitrifikasyonun engellenmesi için % 33 DMPSA'nın yeterli olduğu ortaya çıkmaktadır. NBPT, 28 gün sonra tamamlayıcı bir etkiye sahip değildi.

2. Sonuçlar – Nitrat

- 10 Uygulanmış üreden % (13 mg N)

Uygulamadan 5 gün sonra:

		UI			
Uygulamadan 5 gün sonra		0	1/3	2/3	1
$\bar{z}$	0	16	10	11	11
	1/3	4	6	6	6
	2/3	5	6	5	6
	1	6	5	5	5

Uygulamadan 28 gün sonra:

		UI			
Uygulamadan 28 gün sonra		0	1/3	2/3	1
$\bar{z}$	0	57	58	64	52
	1/3	20	15	14	15
	2/3	17	17	14	16
	1	14	19	14	20

- 5 Sonuçlardan, komple zaman aralığında nitrifikasyonun engellenmesi için % 33 DMPSA'nın yeterli olduğu ortaya çıkmaktadır.

3. Sonuçlar - Amonyak emisyonu

- 10 Uygulanmış üreden % (77 mg N)

Uygulamadan 4 gün sonra:

		UI			
Uygulamadan 4 gün sonra		0	1/3	2/3	1
$\bar{z}$	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

Uygulamadan 9 gün sonra:

		UI			
Uygulamadan					
9 gün sonra		0	1/3	2/3	1
$\bar{z}$	0	1.4	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

5

Sonuçlardan, artan NBPT payı ile amonyak kayıplarının engellenebileceği ortaya çıkmaktadır. Daha % 66 NBPT’de amonyak emisyonunun kayda değer ve neredeyse komple azalması görülmüştür, özellikle uygulamadan sonra 9 gün.

10 DMPSA ilavesi, amonyak emisyonunu arttırmaktadır.

NBPT ilavesi vasıtasıyla amonyak emisyonunun artışı, nitrifikasyon inhibitörü vasıtasıyla engellenmiştir.

4. Sonuçlar - Kahkaha gazı

77 mg N uygulanmış

15

Sonuçlar – N₂ O– N kümülatif

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Uygulamadan sonra	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
19	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Uygulama %'si	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Sonuçlardan, daha % 33 DMPSA'nın kahkaha gazı emisyonlarını etkili şekilde düşürdüğü ortaya çıkmıştır.

- Sonuçlardan genel olarak, olağan DMPSA miktarının % 33'ünün olağan NBPT miktarının % 66'sı ile % 100'ü ile kombinasyonunun optimal bir etkiye neden olduğu ortaya çıkmaktadır.

Nitrifikasyon yeterince engellenmiştir, kahkaha gazı kayıpları ve amonyak kayıpları güçlü şekilde düşürülmüştür ve üre daha uzun süre

- stabilize edilmektedir.

TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

- Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- EP 0119487 A [0003] [0027]
- US 4530714 A [0005]
- WO 2009079994 A [0005] [0018]
- US 5352265 A [0006]
- EP 1820788 A [0007] [0024] [0035] [0064]
- DE 102005015362 A [0007]
- WO 2013121384 A [0007] [0038]
- WO 0058317 A [0027] [0034]
- EP 1183220 A [0027]
- US 5770771 A [0033]
- WO 0061522 A [0034]
- WO 02083697 A [0034]
- WO 0187898 A [0034]
- WO 2006010389 A [0034]
- WO 9624566 A [0038] [0040]
- WO 2011032904 A [0038]
- EP 0474037 A [0040]
- DE 3840342 A [0040]
- EP 0467707 A [0040]
- EP 1120388 B [0040]
- DE 102009060150 A [0041]
- DE 102006015362 A [0052]
- DE 4128828 A [0055]
- WO 9805607 A [0055]
- EP 0971526 B [0055]
- DE 10230593 C [0055]
- WO 0722568 A [0064]

10 Tarifnamede belirtilen patentleştirilmemiş literatür:

- **KISS, S. ; SIMİHAİAN, M.**
Improving Efficiency of Urea
Fertilizers by Inhibition of Soil Urease
Activity. Kluwer Academic Publishers,
2002 [0003]
- **NOYCE et al.** Jour. of Org. Chem.,
1955, vol. 20, 1681-1682 [0040]