



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **123358**

(13) **C2**

(51) МПК

C05G 3/90 (2020.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2018 00568 (22) Дата подання заявки: 22.06.2016 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 25.03.2021 (31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 15173134.6 (32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 22.06.2015 (33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP (41) Публікація відомостей про заявку: 10.04.2018, Бюл.№ 7 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 24.03.2021, Бюл.№ 12 (86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2016/064408, 22.06.2016	(72) Винахідник(и): Петерс Нільс (DE), Маннхейм Томас (DE) (73) Володілець (володільці): ЄВРОКЕМ АГРО ГМБХ, Reichskanzler-Müller-Straße 23, 68165 Mannheim, Germany (DE) (74) Представник: Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141 (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2013/121384 A2, 22.08.2013 WO 2015/086823 A2, 18.06.2015 DE 102007062614 A1, 25.06.2009
---	--

(54) СУМІШ ДЛЯ ОБРОБКИ КАРБАМІДОВІСНИХ ДОБРІВ

(57) Реферат:

Винахід стосується синергічної суміші з інгібітора уреаз та інгібітора нітрифікації для обробки карбамідовісних добрив, зокрема з поліпшеною інгібуючою уреазу дією, її застосування, а також карбамідовісних добрив, які містять цю суміш.

UA 123358 C2

Винахід стосується синергічної суміші із інгібітора уреаз та інгібітора нітрифікації для обробки карбамідовмісних добрив, зокрема з поліпшеною ігнібуючою уреазу дією, її застосування, а також карбамідовмісних добрив, що містять цю суміш.

У всьому світі для удобрення переважно застосовують азот у формі карбаміду чи карбамідовмісних добрив, кількість яких постійно зростає. Проте, карбамід сам по собі є неадсорбовуваною або майже неадсорбовуваною формою азоту, оскільки під дією наявного майже повсюди у ґрунті ферменту уреаз він відносно швидко гідролізується з утворенням аміаку та діоксиду вуглецю. При цьому залежно від обставин відбувається вивільнення в атмосферу газоподібного аміаку, який вже не надходить у ґрунт для живлення рослин, унаслідок чого ефективність добрива знижується.

Відомо, що використання азоту при застосуванні карбамідовмісних добрив можна поліпшити шляхом їх внесення разом із речовинами, які спроможні зменшувати або інгібувати ферментативне розщеплення карбаміду [загальний огляд див. публікацію Kiss, S. Simihăian, M. (2002) Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil urease Activity, ISBN 1-4020-0493-1, Kluwer Academic Publishers, Дордрехт, Нідерланди]. До найефективніших відомих інгібіторів уреаз належать триаміди N-алкілтіофосфорної кислоти і триаміди N-алкілфосфорної кислоти, описані, наприклад, в публікації EP 0 119 487.

Можна застосовувати також суміші триамідів N-алкілтіофосфорної кислоти, такі як триамід N-(н-бутил)тіофосфорної кислоти (NBPT) і триамід N-(н-пропіл)тіофосфорної кислоти (NPPT).

Ці інгібітори уреаз описані, наприклад, у публікаціях US 4,530,714 і WO 2009/079994. Щоб цей клас сполук міг діяти як інгібітор уреаз, спочатку має відбутися перетворення на відповідну оксоформу. Потім ця форма реагує з уреазою і спричиняє її інгібування.

Рекомендовано вносити в ґрунт чи наносити на ґрунт інгібітори уреаз разом із карбамідом, оскільки при цьому забезпечується контакт із ґрунтом інгібітора разом із добривом. Активна речовина при цьому може бути введена в карбамід, наприклад, шляхом його розчинення в розплаві перед гранулюванням чи прилюванням карбаміду. Подібний спосіб описаний, наприклад, у публікації US 5,352,265. Інша можливість полягає у нанесенні активної речовини на гранули карбаміду, наприклад у формі розчину.

Відповідні способи нанесення і придатні до цього розчинники описані, наприклад, у публікації EP-A-1 820 788.

У публікації DE-A-10 2005 015 362 описані продукти перетворення NBPT і піразолів.

Задачею даного винаходу є одержання суміші для обробки карбамідовмісних добрив, яка дозволяє одержати синергічну комбінацію інгібування уреаз та інгібування нітрифікації.

Наявний у суміші інгібітор нітрифікації має перешкоджати додатковій емісії аміаку, яка відбувається зазвичай.

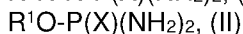
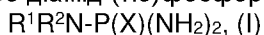
Порівняно з окремо застосовуваними інгібіторами уреаз та інгібіторами нітрифікації аналогічний ефект має бути досягнутий при менших нормах витрати.

Відповідна винаходів суміш має забезпечувати можливість уникнення втрат азоту при застосуванні карбамідовмісного добрива.

Задачею даного винаходу є також розроблення суміші для обробки карбамідовмісних добрив, зокрема для інгібування уреаз, яка після нанесення на карбамідовмісні добрива є стабільною при зберіганні протягом довготривалого періоду часу, забезпечує кращу стійкість на різних стадіях розподілу і захищає нанесену на карбамід активну речовину від розкладу або втрати. Суміш не має негативно впливати на активність активної речовини.

Задачу згідно з винаходом вирішено у суміші для обробки карбамідовмісних добрив, що містить

а) як компонент А принаймні один триамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) і/або діамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (II)



в якій

X означає кисень або сірку,

R^1 і R^2 незалежно один від одного означають водень, у кожному випадку заміщений або незаміщений 2-нітрофеніл, C_{1-10} -алкіл, C_{3-10} -циклоалкіл, C_{3-10} -гетероциклоалкіл, C_{6-10} -арил, C_{6-10} -гетероарил або діамінокарбоніл, причому R^1 і R^2 разом зі з'єднуючим їх атомом азоту також можуть утворювати 5- або 6-членний насичений або ненасичений гетероциклічний залишок, який необов'язково може містити як компонент А також один або два додаткові гетероатоми, вибрані з групи, що включає азот, кисень і сірку,

б) як компонент В 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинову кислоту, яка може також знаходитися у формі солі, причому масове співвідношення між компонентами А і В становить від 1:1 до 1:6.

Необов'язково можна також додатково застосовувати

5 с) як компонент С принаймні одну сполуку із точкою кипіння понад 100 °С, що містить аміногрупу або заміщену аміногрупу.

Винахід стосується також застосування суміші як добавки і засобу для покриття карбамідовмісних азотних добрив.

10 Винахід стосується також застосування суміші для зменшення втрат азоту при застосуванні органічних добрив на пасовищах або при зберіганні гною і для зменшення аміачного забруднення у стайнях.

15 Винахід стосується також карбамідовмісного добрива, яке містить відповідну винаходові суміш у такій кількості, що загальний вміст компонентів А і В відносно наявного карбаміду становить від 0,001 до 0,5 мас. %, переважно від 0,02 до 0,4 мас. %, зокрема від 0,08 до 0,25 мас. %.

Згідно з винаходом було виявлено, що 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинова кислота (називана також DMPSA або DMPBS) у суміші з триамідом (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) і/або діамідом (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (II) утворює синергічні суміші для обробки карбамідовмісних добрив.

20 Зазвичай застосовувану кількість інгібітора уреаз (компонент А) та інгібітора нітрифікації (компонент В) згідно з винаходом можна помітно зменшити без суттєвої втрати ефективності, завдяки чому загальна кількість активної речовини в суміші є майже наполовину меншою, ніж при застосуванні окремих речовин.

25 Як зазначено вище, фермент уреаза відносно швидко гідролізує карбамід із утворенням аміаку і діоксиду вуглецю. Завдяки застосуванню інгібіторів уреаз цей процес можна затримувати чи уповільнювати.

Інгібітори нітрифікації перешкоджають передчасному перетворенню азоту в добривах на нітрат, який, наприклад, може легко вимиватися дощовою водою і тому не потрапляє до рослин.

30 Типові інгібітори нітрифікації, такі як 3,4-диметилпіразол або 3,4-диметил-піразолфосфат, зазвичай суттєво підвищують емісію аміаку з карбамідовмісних добрив, зокрема, оскільки значення рН після гідролізу довше перебуває у лужному діапазоні. При вищих значеннях рН потенціал емісії аміаку є значно вищим, ніж при нижчих. Хоча кількість утворюваного N₂O та вимивання нітратів зменшуються внаслідок застосування інгібітора нітрифікації, цей бажаний ефект забезпечується за рахунок підвищеної емісії аміаку і, разом із цим, втрати азоту через аміак.

Тому разом із карбамідовмісними добривами часто застосовують інгібітор уреаз, але не інгібітор нітрифікації.

40 Згідно з винаходом було виявлено, що триамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) чи діамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (II), зокрема триамід N-(н-бутил)тіофосфорної кислоти (NBPT) або триамід N-(н-пропіл)тіофосфорної кислоти (NPPT), унеможливають або обмежують емісію аміаку з карбаміду та додаткову емісію аміаку при застосуванні разом із 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштиновою кислотою як інгібітором нітрифікації. При цьому забезпечується не лише достатнє інгібування нітрифікації під дією застосовуваного інгібітора нітрифікації та значне зменшення втрат закису азоту, але й ефективно запобігання втратам аміаку, внаслідок чого стабілізація карбаміду триває довше.

45 Цей ефект спостерігається особливо при застосуванні відповідного винаходові інгібітора нітрифікації в комбінації з відповідними винаходові інгібіторами уреаз. При цьому інгібування нітрифікації поряд із інгібуванням уреаз забезпечується при меншій кількості обох застосовуваних активних речовин.

50 Без прив'язування до теорії ефект комбінування може бути пояснений уповільненою дією інгібітора нітрифікації разом із уповільненим вивільненням азоту з аміаку. 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинова кислота є водорозчинною і полярною на відміну від інших інгібіторів нітрифікації. Для настання дії зазвичай спочатку слід розірвати в ґрунті ковалентний зв'язок із бурштиновою кислотою. Настання дії відбувається одночасно з уповільненням вивільнення амонійного азоту, внаслідок чого інгібуюча нітрифікацію дія та інгібуюча уреазу дія розгортаються одночасно і взаємно посилюються.

Додаткове застосування амонійної сполуки як компоненту С, як описано в публікації WO 2009/079994, згідно з винаходом може бути зайвим, тому на цьому компоненті можна заощадити. Проте, згідно з винаходом можливо застосовувати також і амонну сполуку

компонента С. Без прив'язування до теорії, завдяки інгібітору нітрифікації, який є легколужним і полярним, можна відмовитися від застосування цього лужного, полярного компонента.

Скринінгові дослідження застосування DMPA і NBPT свідчать про те, що інгібітор уреазі протягом перших діб застосування достатньою мірою інгібує гідроліз карбаміду без шкідливого впливу на це інгібітора нітрифікації.

Зменшена на 70 % кількість (порівняно із застосуванням, при якому інгібітор нітрифікації є єдиною добавкою) інгібітора нітрифікації є достатньою для інгібування нітрифікації протягом усього періоду застосування. Застосування інгібітора уреазі уповільнює процес вивільнення амонію протягом перших діб після застосування.

У той час як при застосуванні лише одного єдиного інгібітора нітрифікації вже третина його звичайно застосовуваної кількості спричиняє значне зростання емісії аміаку, при комбінації з NBPT це не відбувається. З іншої сторони, вже третина звичайно застосовуваної кількості інгібітора нітрифікації різко зменшує емісію закису азоту.

У результаті при спільному застосуванні інгібітора нітрифікації DMPA з інгібітором уреазі NBPT дія обох інгібіторів зберігається і взаємно посилюється таким чином, що загальна кількість обох застосовуваних активних речовин може бути зменшена більше ніж наполовину.

Порівняно із зазвичай застосовуваною кількістю окремих речовин поодиночі, кількість DMPA може бути зменшена на 2/3 (наприклад, із 0,36 до 0,12 мас. %), кількість NBPT на 1/3 (наприклад, із 0,06 до 0,04 мас. %), в кожному випадку відносно карбаміду. Оскільки зазвичай DMPA застосовують у значно більшій кількості, ніж NBPT, значне зменшення його кількості справляє більш відчутний ефект.

Як компонент А застосовують принаймні один триамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) і/або діамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (II). При цьому можуть бути застосовані як окремі сполуки, так і суміші двох або більше подібних сполук. Наприклад, можуть бути застосовані суміші, які описані в публікації EP-A-1 820 788.

Залишки R¹ та R² в кожному випадку можуть бути незаміщені або заміщені, наприклад галогеном і/або нітро.

Прикладами алкільних груп є метил, етил, пропіл, ізопропіл, н-бутил, ізобутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил, ізопентил, неопентил, трет-пентил, гексил, 2-метилпентил, гептил, октил, 2-етилгексил, ізооктил, ноніл, ізононіл, децил та ізодецил. Циклоалкільними групами є, наприклад, циклопропіл, циклобутил, циклопентил, циклогексил і циклооктил, арильними групами є, наприклад, феніл або нафтил чи заміщений 2-нітрофеніл. Прикладами гетероциклічних залишків R¹R²N- є піперазинільні, морфолінільні, піролілільні, піразолільні, тριαзолільні, оксазолільні, тіазолільні або імідазолільні групи.

Такі сполуки, як інгібітори уреазі, відомі, наприклад, із публікацій EP 0 119 487, WO 00/58317 та EP 1 183 220.

Прикладом сполуки формули (II) є фенілфосфордїамідат.

Переважними є композиції, що містять триамід N-н-бутилтіофосфорної кислоти (NBPT) як одну або єдину активну речовину (компонент А). Якщо застосовують додаткову активну речовину, йдеться про похідну, вибрану з групи, що включає триаміди N-циклогексил-, N-пентил-, N-ізобутил- і N-пропіл-фосфорної кислоти та відповідні триаміди тіофосфорної кислоти. Особливо переважними є такі композиції, що містять NBPT у кількості від 40 до 95 мас. %, цілком переважно від 60 до 80 мас. %, в кожному випадку відносно загальної кількості активної речовини компонента А.

Особливо переважно як компонент А застосовують лише NBPT.

Триаміди тіофосфорної кислоти, як відомо, відносно легко піддаються перетворенню на відповідні триаміди фосфорної кислоти. Оскільки наявність вологи, як правило, не можна виключити повністю, триамід тіофосфорної кислоти і відповідний триамід фосфорної кислоти часто перебувають у суміші один із одним. Тому поняття "триамід (тіо)фосфорної кислоти" в цьому описі означає як чисті триаміди тіофосфорної кислоти і триаміди фосфорної кислоти, так і їх суміші.

Особливо переважними є триаміди N-алкілтіофосфорної кислоти (у яких X=S і R²=H) і триаміди N-алкілфосфорної кислоти (у яких X=O та R²=H).

Одержувати такі інгібітори уреазі можна, наприклад, відомими методами із тіофосфорилхлориду, первинних або вторинних амідів та аміаку, як описано, наприклад, у публікації US 5,770,771. При цьому на першій стадії тіофосфорилхлорид уводять у реакцію з еквівалентом первинного або вторинного аміну в присутності основи, після чого перетворюють продукт із надлишком аміаку на кінцевий продукт.

Інші придатні до застосування інгібітори уреазі описані, наприклад, у публікаціях WO 00/61522, WO 00/58317, WO 02/083697, WO 01/87898, WO 2006/010389. Описаними в цих

публікаціях сполуками є, наприклад, триаміди тіофосфорної кислоти, гетероциклічні заміщені триаміди (тіо)фосфорної кислоти, триаміди N-(2-піримідиніл)(тіо)фосфорної кислоти і триаміди N-фенілфосфорної кислоти.

У публікації EP-A-1 820 788 описані зокрема суміші із триаміду N-(н-бутил)-тіофосфорної кислоти та триаміду N-(н-пропіл)тіофосфорної кислоти.

Ці суміші згідно з винаходом можна особливо переважно застосовувати поряд із окремими речовинами.

Триаміди (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) чи діаміди (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (II), які застосовують як компонент А, можуть бути чистими речовинами або сумішами двох або кількох чистих речовин. Унаслідок специфіки синтезу активної речовини вони можуть містити також побічні продукти процесу. Як правило, компонент А має чистоту принаймні 70 %.

Як компонент В відповідна винаходів суміш містить 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинову кислоту (DMPBS) як піразольну сполуку, що справляє інгібуючу нітрифікацію дію. Ця сполука відома з рівня техніки і описана, наприклад, у публікаціях WO 96/24566, WO 2011/032904 and WO 2013/121384.

2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинова кислота часто є сумішшю ізомерів 2-(3,4-диметил-1H-піразол-1-іл)-бурштинової кислоти і 2-(2,3-диметил-1H-піразол-1-іл)-бурштинової кислоти у співвідношенні переважно близько 80:20. Можна застосовувати також одну з окремих сполук. Можливим є також застосування солей цієї сполуки (цих сполук), наприклад солей лужних металів, солей лужноземельних металів або солей амонію, переважно солей лужних металів.

Для одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти можна застосовувати будь-які придатні до цього способи, які описані, наприклад, у загальній формі в публікації WO 96/24566. Переважно одержання здійснюють шляхом перетворення 3,4-диметил-піразолу із застосуванням малеїнової кислоти або ангідриду малеїнової кислоти. Це перетворення зазвичай здійснюють у кислому середовищі. Щодо одержання 3,4-диметил-піразолу можна дати посилання на публікацію Noyce et al., Jour. of Org. Chem. 20, 1955, стор. 1681-1682. Також можна дати посилання на публікації EP-A-0 474 037, DE-A-3 840 342 і EP-A-0 467 707, а також на EP-B-1 120 388.

Щодо очищення 3,4-диметилпіразолу можна дати посилання на публікацію DE-A-10 2009 060 150.

Переважаю реакцію здійснюють при температурі від 0 до 150 °C, переважно від 50 до 120 °C, зокрема від 70 до 105 °C під нормальним тиском без розчинника або переважно в інертному розчиннику, такому як вода, ацетонітрил або диметилсульфоксид. Іншими придатними до застосування розчинниками є спирти, етери, кетони, вода, а також алкани. Можливим є також перетворення в органічній кислоті, такій як оцтова кислота. Продукт можна очищати шляхом перекристалізації, наприклад із використанням діетилового етеру.

Ангідрид малеїнової кислоти можна розчиняти у воді та піддавати перетворенню на малеїнову кислоту. Потім можна додавати водний розчин 3,4-диметилпіразолу. Перетворення можна здійснювати, наприклад, при температурі близько 100 °C, наприклад від 70 до 105 °C. Оскільки 3,4-диметилпіразол в звичайних умовах здійснення реакції є таутомеризованим чи внаслідок заміщення на азоті 3,5-таутометрія піразольного кільця усунена, взагалі не можна уникнути наявності сумішей ізомерів одержаної заміщеної бурштинової кислоти, які містять структурні ізомери.

Особливо переважно 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту одержують шляхом перетворення 3,4-диметилпіразолу із застосуванням малеїнової кислоти, ангідриду малеїнової кислоти або суміші малеїнова кислота/ангідрид малеїнової кислоти без застосування органічних розчинників або розріджувачів та наступної кристалізації із одержаного таким чином продукту перетворення без органічних розчинників або розріджувачів.

Згідно з винаходом було виявлено, що великий вихід і високу чистоту продукту одержують у разі відмови від застосування органічних розчинників або розріджувачів при одержанні та кристалізації.

Наявність невеликої кількості органічних розчинників або розріджувачів при перетворенні або кристалізації є допустимим. Згідно з винаходом допустимою є наявність до 10 мас. %, особливо переважно до 5 мас. %, зокрема до 2,5 мас. % органічних розчинників або розріджувачів відносно загальної кількості неорганічних розчинників або розріджувачів, застосовуваних у способі. Особливо переважно при перетворенні та кристалізації взагалі відмовляються від застосування органічних розчинників або розріджувачів.

Переважаю перетворення здійснюють у воді як розчиннику, а кристалізацію здійснюють із водного продукту перетворення.

При цьому можна піддавати перетворенню водні розчини або пасту з 3,4-диметилпіразолу і/або малеїнової кислоти і/або ангідриду малеїнової кислоти. Особливо переважно як 3,4-диметилпіразол, так і (ангідрид) малеїнової кислоти застосовують у формі водних розчинів або паст.

5 Кристалізацію здійснюють переважно шляхом охолодження водного продукту перетворення. При цьому для ініціювання кристалізації можна застосовувати також затравні кристали.

Одержана після кристалізації 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота переважно має чистоту принаймні 99,7 %, особливо переважно принаймні 99,9 %. При цьому таку чистоту досягають переважно після першої кристалізації.

10 Завдяки застосуванню продукту перетворення 3,4-диметилпіразолу із малеїновою кислотою можна значно зменшити леткість 3,4-диметилпіразолу.

Поряд із компонентами А і В можна необов'язково застосовувати також компонент С. Проте, переважно від застосування компонента С відмовляються.

15 Вміст компонентів А і В у відповідній винаходів суміші становить переважно від 70 до 100 мас. %, особливо переважно від 90 до 100 мас. %. При цьому масове співвідношення між компонентами А і В становить від 1:1 до 1:6, переважно від 1:1,5 до 1:5, зокрема від 1:2 до 1:4,5, особливо від 1:2,5 до 1:4.

20 Згідно з винаходом немає потреби в хімічному перетворенні компонента В із компонентом А, як це описано, наприклад, у публікації DE-A-10 2006 015 362. Внаслідок цього кількість компонентів А і В можна варіювати у суттєво ширшому діапазоні та узгоджувати із відповідною галуззю застосування.

При цьому переважним є роздільне застосування компонентів А і В.

25 Згідно з винаходом було виявлено, що комбінація 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинової кислоти з компонентом А в карбамідовмісних добривах дозволяє одержати ефективний інгібітор нітрифікації, леткість, а також втрати якого при зберіганні, а також після нанесення на ґрунт зменшені поряд із вищеписаними перевагами, .

30 Окрім цього, було виявлено, що 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота є особливо ефективним інгібітором нітрифікації із невеликою леткістю та низькою токсичністю. Тому винахід стосується також особливої комбінації 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти з компонентом А.

35 На практиці було доведено ефективність застосування сумішей компонента А, зокрема NBPT, і 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти з карбамідовмісним добривом. Такі добривні суміші містять переважно від 100 до 3000 мас. млн.ч. відносно загального вмісту карбаміду в добриві інгібітора нітрифікації (від 0,01 до 0,3 мас. %), особливо переважно від 0,03 до 0,2 мас. % DMPA, зокрема від 0,04 до 0,18 мас. % DMPA.

Карбамідовмісні добривні суміші містять переважно від 100 до 800 мас. % млн.ч. відносно загальної кількості добрива компонента А (від 0,01 до 0,08 мас. %), особливо переважно від 0,01 до 0,07 мас. %, зокрема від 0,018 до 0,06 мас. % компонента А, зокрема NBPT.

40 Співвідношення між компонентами А і В у добриві переважно становить від 1:1 до 1:6, особливо переважно від 1:1,5 до 1:5, зокрема від 1:2 до 1:4,5, особливо від 1:2,5 до 1:4.

Особливо ефективними внаслідок їх довготривалої дії виявилися добривні суміші, одержані описаним далі методом:

45 Грануляти добрив просочують або покривають 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштиновою кислотою, обприскуючи розчином інгібітора нітрифікації, і знову висушують. Цей метод відомий, наприклад, із публікації DE-A-41 28 828, на яку в повному обсязі дається посилання. Додатково запропоноване в цій публікації покриття просоченого грануляту парафіном взагалі виявляється непотрібним унаслідок суттєво меншої вологості відповідного винаходів інгібітора нітрифікації.

2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту можна додавати також вже при одержанні добрива, наприклад у суспензії.

50 У разі необхідності можна здійснювати також обробку мінерального добрива полікислотами, як описано в публікації WO 98/05607/EP-B-0 971 526.

Зазвичай інгібітори нітрифікації наносять на ґрунт у кількості від 100 г/га до 10 кг/га. Згідно з винаходом цю кількість можна зменшити на 30 г/га - 3 кг/га.

55 Нанесення в формі рідких добривних композицій можна здійснювати, наприклад, шляхом розбризкування з додаванням або без додавання надлишкової води, як описано в публікації DE-C-102 30 593.

2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота, одержувана простим чином із економічних вихідних продуктів, при її застосуванні як інгібітора нітрифікації відрізняється насамперед тим, що ефективно інгібує нітрифікацію амонійного азоту в ґрунті протягом тривалого часу.

Окрім цього, ця сполука має сприятливі токсикологічні властивості, низьку пружність пари і добре всмоктується ґрунтом. Унаслідок цього 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота не виділяється в значущому обсязі в атмосферу в результаті сублімації та не вимивається легко водою. Завдяки цьому її застосування забезпечує, по-перше, економічні переваги, такі як висока економічність внаслідок довготривалій дії інгібітора нітрифікації, а по-друге - екологічні переваги, такі як зменшення забруднення повітря (зменшення кількості утворюваного парникового газу), поверхневих водойм і ґрунтових вод. У ґрунті 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота дифундує настільки ж швидко, як нітрат чи амоній, і тому може діяти оптимально.

Додатково до компонентів А і В можна застосовувати необов'язково також компонент С.

Компонент С містить принаймні одну аміногрупу, наприклад первинну, вторинну або третинну аміногрупу, причому сполука може містити будь-які інші додаткові функціональні групи і залишки, такі як, наприклад, гідроксильні, галогенові, карбоксильні, карбамоїльні, карбонільні, оксидальні, меркапто-, М-сульфідні, сульфоксильні, сульфо-, фосфо-, силосильні, амінні, амідні, імінні, імідні, оксамідні групи тощо. Далі компонент С докладніше описаний на прикладі як амін. Пояснення взагалі також є чинними для компонента С.

Активна речовина компонента А є лише обмежено стабільною при зберіганні. Стабільність при зберіганні є тим меншою, чим вищою є температура. Якщо, наприклад, карбамід зберігають у тропічних умовах, як правило, приблизно через чотири тижні зберігання розкладається понад 60 % активної речовини. Проте, для підготовки до збуту стабілізованого активною речовиною карбаміду набагато необхіднішим є нанесення активної речовини на карбамід і зберігання обробленого таким чином добрива до його застосування.

Згідно з винаходом було виявлено, що нанесена на карбамід активна речовина компонента А часто є явно більш стабільною при зберіганні (принаймні 2-3 місяці), якщо її застосовують у комбінації з принаймні одним аміном, точка кипіння якого більше ніж на 100 °С перевищує точку кипіння компонента С. При цьому амін компонента С переважно має точку кипіння вище 150 °С, особливо переважно вище 200 °С під оточуючим тиском (1 бар). Це можуть бути первинні, вторинні або третинні аміни або поліаміни, які містять кілька цих аміногруп. Переважно застосовують вторинні і/або третинні аміни. Особливо переважно застосовують третинні аміни, які можуть знаходитися також у полімерній формі. Переважно застосовують такі аміни, які не вступають у хімічну реакцію з активною речовиною компонента А або необов'язково застосовуванням також розчинником компонента С. Прикладами є аміни компонента С, вибрані з групи, що включає метилдіетаноламін, тетрагідроксипропілетилендіамін, триметиламіноетилетаноламін, N,N,N',N'-тетраметил-1,6-гександіамін, N,N',N''-трис(диметиламінопропіл)гексагідро-триазин, 2,2'-диморфолініл-діетиловий етер або їх суміші.

Компонент С застосовують для підвищення стабільності активної речовини компонента А при зберіганні шляхом нанесення на карбамідовмісні добрива в достатній кількості. Переважно компонент С слід застосовувати у кількості, що становить принаймні 0,2 від молярної кількості компонента А, особливо переважно у 0,5-3-кратній молярній кількості, зокрема в 1-2-кратній молярній кількості.

Аміни з високою точкою кипіння також є переважними при застосуванні внаслідок запаху, а також забезпечення вибухозахисту.

Неочікувано було виявлено, що амідні, наприклад N-метилпіролідон (NMP), не справляють стабілізуючу дію.

При цьому стабілізуючий ефект не залежить від застосування разом із розчинником. Додавання аміну як при застосуванні NMP, так і при застосуванні алкілендіолів, таких як 1,2-пропандіол, як розчинників спричиняє стабілізуючу дію.

Окрім цього, шляхом додавання полімерних допоміжних речовин можна додатково підвищити стабілізуючу дію.

Відповідні винаходові суміші можуть містити лише компоненти А, В і переважно також С. При цьому, наприклад, компонент С необов'язково може діяти як розчинник для компонента А, завдяки чому одержують рідку або легкоплавку композицію. Згідно з винаходом можна застосовувати також тверді суміші компонентів А, В і необов'язково С, а також суміші в формі емульсій або дисперсій.

Згідно з однією з форм виконання винаходу суміш може містити також як компонент D розчинник для триаміду (тіо)фосфорної кислоти. При цьому можна застосовувати усі придатні до цього розчинники. Як розчинники взагалі можуть бути застосовані такі сполуки, які є полярними і, таким чином, мають достатню спроможність до розчинення компонента А. Переважно їх точка кипіння має бути достатньо високою, тому при нанесенні можна не

очікувати випаровування великої кількості розчинників. Прикладами придатних до застосування розчинників є спирти, аміни, похідні карбонової кислоти, такі як естери, амідни, похідні карбаміду, галогеновані сполуки, заміщені ароматичні речовини та їх суміші. Придатні до застосування розчинники описані, наприклад, у публікації EP-A-1 820 788. Придатними до застосування розчинниками можуть бути вода, спирти, гліколі, а також NMP або диметилфталат. Приклади придатних до застосування рідких композицій наведені в публікації WO 07/22568. У цій публікації описані розчинники на основі гліколів або похідних гліколю. Прикладами придатних до застосування гліколів є пропіленгліколь і дипропіленгліколь. Гліколі взагалі можуть бути описані як термінальні C2-10-алкілендіоли. Прикладами інших гліколів є неопентилгліколь, пінакол, 2,2-діетил-1,3-пропандіол, 2-етил-1,3-гександіол, 2-етил-2-бутил-1,3-пропандіол, ізобутенгліколь, 2,3-диметил-1,3-пропандіол, 1,3-дифеніл-1,3-пропандіол, 3-метил-1,3-бутандіол. Прикладами циклічних гліколів є 1,4-циклогександиметанол і п-ксиліленгліколь. Прикладами полігліколів є поліетиленгліколь і поліпропіленгліколі. Придатними до застосування похідними можуть бути естери, такі як стеарати або каприлати. Можуть бути застосовані, наприклад, також гліцерин або естери гліцерину. Іншими придатними до застосування додатковими розчинниками можуть бути рідкі амідни, 2-піролідон та N-алкіл-2-піролідони, такі як NMP. Переважним розчинником є диметилфталат. Переважно подібні розчинники не застосовують.

Альтернативно можуть бути застосовані також тверді композиції, які, окрім суміші, містять також додаткові речовини, такі як наповнювачі, зв'язувальні речовини або допоміжні засоби для гранулювання, такі як вапно, гіпс, діоксид кремнію, або каолінит. Відповідні винаходові суміші поряд із компонентами А і В можуть одночасно містити також розчинники або суміші розчинників та додаткові речовини, а також знаходитися в формі суспензій.

Згідно з винаходом суміші можуть містити як додатковий компонент Е полімери в розчиненій або диспергованій формі. При цьому переважними є такі полімери, які не вступають у хімічні реакції з компонентами А і В. Полімери можуть знаходитися в формі розчину, емульсії або в диспергованій формі. Переважно застосовують розчинні полімери, середньочисельна молекулярна маса яких становить переважно принаймні 5000. Придатні до застосування полімери можуть бути одержані з вінілових мономерів, наприклад стиролів або (мет)акрилатів, або акрилонітрилу. Наприклад, можуть бути застосовані розчинні полістироли, розчинні полістирол-акрилонітрильні полімери або також подібні полімери, що містять прищеплені каучуки. Можуть бути застосовані також, наприклад, поліестер або поліалкіленгліколі. Стабілізація інгібіторів уреаз компонента А додатково поліпшують шляхом додавання полімерів. Вони можуть бути застосовані також для уповільненого вивільнення суміші за типом "контрольованого вивільнення" (англ. controlled release). Ці компоненти суміш містить переважно у наведеній далі кількості.

Вміст аміну компонента С у відповідній винаходові суміші, якщо він застосовується, становить переважно від 1 до 50 мас. %, особливо переважно від 2 до 40 мас. %, зокрема від 3 до 35 мас. %. Якщо додатково застосовують розчинник як компонент D, вміст розчинника в суміші становить переважно від 10 до 94 мас. %, особливо переважно від 20 до 88 мас. %, зокрема від 30 до 82 мас. %. Кількість необов'язкового полімерного компонента Е становить переважно від 0 до 70 мас. %, особливо переважно від 0 до 50 мас. %, зокрема від 0 до 25 мас. %. При застосуванні компонента Е його кількість становить переважно від 0,5 до 70 мас. %, особливо переважно від 1 до 50 мас. %, зокрема від 2 до 25 мас. %. Загальна кількість компонентів А, В і необов'язково С, D та Е при цьому складає 100 мас. %.

Відповідні винаходові суміші можуть бути одержані шляхом простого змішування компонентів А, В і необов'язково С-Е. При цьому змішування можна здійснювати також при підвищеній температурі, наприклад від 30 до 60 °C. Послідовність додавання окремих компонентів при цьому є довільною. При застосуванні разом із розчинником зазвичай спочатку в ньому розчиняють компоненти А і В та необов'язково С, а потім вводять у суміш полімер компонента Е. Якщо для одержання сумішей є необхідним нагрівання, компонент А переважно додають в останню чергу.

Відповідні винаходові суміші застосовують як добавки або засоби для покриття карбамідовмісних азотних добрив.

Як добавки, їх можна при цьому вносити до, після або разом із карбамідовмісним азотним добривом. При цьому відповідну винаходові суміш можна вносити окремо від карбамідовмісного азотного добрива. Частіше відповідну винаходові суміш вводять у карбамідовмісне азотне добриво, наприклад у розплав, або наносять на карбамідовмісне азотне добриво в формі покриття. При спільному застосуванні як добавки до карбамідовмісного азотного добрива відповідні винаходові суміші застосовують переважно в кількості від 0,001 до 0,5 мас. % відносно маси карбаміду в азотному добриві та компонентів А і В в сумішах.

Паралельно до поліпшення використання азоту карбамідовмісних, мінеральних і органічних добрив завдяки застосуванню цих засобів почасти забезпечується значне збільшення врожаю чи продукування біомаси культурних рослин.

Рівною мірою відповідні винаходів суміші можна додавати до органічних добрив, наприклад гною, вже під час зберігання, щоб таким чином уникнути втрати азотної живильної речовини внаслідок гальмування перетворення окремих форм азоту на газоподібні і, таким чином, леткі азотні сполуки, і щоб завдяки цьому одночасно сприяти зменшенню аміачного забруднення у стайнях. Окрім цього, відповідні винаходів суміші можна застосовувати для обробки залишків урожаю та пасовищ для зменшення втрат газоподібного азоту та вимивання нітратів.

Відповідні винаходів суміші можуть проявляти неочікувано високу біологічну ефективність і сприяти надзвичайно високим темпам зростання врожаю.

При цьому несуттєво, вводять відповідні винаходів засоби у добриво в процесі одержання, наприклад у розплав, наносять їх на поверхню добрива чи застосовують окремо від нанесення добрива в формі, наприклад, концентрату (суспензії), розчину або композиції.

Згідно з винаходом особливо переважним є застосування відповідних винаходів сумішей як засобу для покриття карбамідовмісних азотних добрив.

Винахід стосується також карбамідовмісного добрива, що містить суміш, як описано вище, в такій кількості, що загальний вміст компонентів А і В відносно наявного карбаміду становить від 0,02 до 0,38 мас. %. Вміст компонентів А і В відносно наявного карбаміду становить особливо переважно від 0,04 до 0,27 мас. %, зокрема від 0,058 до 0,24 мас. %. При цьому суміш переважно нанесена на поверхню карбамідовмісного добрива.

Під карбамідовмісним добривом слід насамперед розуміти карбамід. При звичайній на ринку якості добрива його чистота становить принаймні 90 %, причому він може знаходитися, наприклад, у кристалічній, гранульованій, спресованій, таблетованій або перемеленій формі. Поряд із цим поняття має охоплювати також суміші карбаміду з одним або кількома додатковими азотними добривами, такими як сульфат амонію, нітрат амонію, хлорид амонію, ціанамід, диціандіамід (DCD) або нітрат кальцію, а також добрива довготривалої дії, наприклад карбамідо-формальдегідні, карбамідо-ацетальдегідні або карбамідо-глюксальні конденсати. Поняття охоплює також комплексні карбамідовмісні добрива, які поряд із азотом містять ще принаймні одну додаткову живильну речовину, таку як фосфор, калій, магній, кальцій або сірку. Поряд із цим вони можуть містити також мікроелементи - бор, залізо, мідь, цинк, марганець або молібден. Подібні комплексні карбамідовмісні добрива можуть також бути гранульованими, спресованими, таблетованими, перемеленими або знаходитися у формі кристалічної суміші. Крім цього, поняття охоплює також рідкі карбамідовмісні добрива, такі як розчин нітрату амонію і карбаміду, а також гній, рідке гноеве добриво і зброжені залишки з виробництва біогазу. Крім цього, карбамідовмісні добрива можуть містити також ще одну або кілька додаткових активних речовин, таких як, наприклад, інгібітори нітрифікації, гербіциди, фунгіциди, інсектициди, регулятори росту, гормони, феромони або інші засоби захисту рослин, або допоміжні речовини для поліпшення якості ґрунту, в кількості від 0,01 до 20 мас. %.

Відповідні винаходів добрива можна одержувати шляхом змішування відповідних винаходів сумішей у рідкій або твердій формі з карбамідовмісним добривом або введення в суспензію або у розплав відповідної добривної суміші при гранулюванні, пресуванні або таблетуванні. Особливо переважно відповідні винаходів суміші наносять на поверхню вже виготовлених гранулятив, прес-виробів або таблеток карбамідовмісного добрива, наприклад шляхом набризкування, обпудрювання або просочення. Це можна здійснювати також із застосуванням додаткових допоміжних речовин, таких як промотори адгезії або оболонкові матеріали. Придатними апаратами для такого нанесення є, наприклад, тарілчасті пристрої, барабани, змішувачі або апарати з псевдозрідженим шаром; проте, для нанесення можуть бути застосовані також стрічкові транспортери чи ділянки їх розвантаження, або пневматичні транспортери для твердої речовини. Можна здійснювати також додаткову обробку антибактеріальними і/або засобами проти пилоутворення. Відповідні винаходів добрива або суміші застосовують при удобренні карбамідовмісними добривами. Переважно їх застосовують на сільськогосподарських або садівницьких угіддях.

Далі винахід пояснюється докладніше на прикладах.

Приклади

У наступних прикладах застосовані такі скорочення:

NBPT триамід N-(н-бутил)тіофосфорної кислоти = інгібітор уреаз (UI)

DMPBS 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота = інгібітор нітрифікації (NI)

Приклади

А. Приклади одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти (DMPBS)

Приклад 1

9,6 г 3,4-диметилпіразолу (0,1 моль) і 9,8 г ангідриду малеїнової кислоти (0,1 моль) нагрівали до 100 °C у 50 мл 50 %-ної оцтової кислоти. Через 16 годин суміш випаровували до сухого стану. При закладанні залишку в діетиловий етер в осад випав чистий продукт (2-(N-3,4-
 5 диметилпіразол)бурштинова кислота), який відфільтрували: білі кристали, вихід 92 %. В ЯМР-спектрі можна було розпізнати кілька сигналів від метилу, що при усуненні 3,5-таутометрії відповідає заміщенню на атомі азоту.

Приклад 2: Одержання у масштабі 200 кг

Як вихідні матеріали для досліджень використовували ангідрид малеїнової кислоти компанії
 10 CVM чистотою понад 99,5 % і 80 %-ний водний розчин 3,4-диметилпіразолу (3,4-DMP) компанії BASF SE. Згідно з ЯМР-спектром застосовуваний розчин 3,4-DMP містив близько 2 % не описаних докладніше сторонніх домішок.

Дослідження проводили спочатку в реакторі місткістю 20 літрів, який у наступних дослідженнях замінили на реактор місткістю 25 літрів.

15 У першому дослідженні в реактор закладали 41,608 моль ангідриду малеїнової кислоти і розчиняли в 11 літрах дистильованої води. При цьому температура зростала на 10 °C. Після цього додавали 41,608 моль 80 %-ного розчину 3,4-диметилпіразолу, при чому температура зростала ще на 12 °C. Після завершення додавання реакційну суміш нагрівали до внутрішньої температури 100 °C. Після досягнення цієї температури реакційну суміш перемішували
 20 протягом 24 годин при температурі 100 °C, після чого залишали для охолодження. Після охолодження до 90 °C відбирали зразок для ЯМР-спектроскопічного контролю реакції та вводили в реакційну суміш як затравку 1 г продукту (кристали 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти). При цій температурі кристалізація ще не починалася, але додані кристали також більше не розчинялися. При подальшому охолодженні, починаючи з
 25 температури близько 85 °C, повільно розпочиналася кристалізація. Кристалізація основної кількості продукту починалася лише при температурі трохи нижче 80 °C і супроводжувалася підвищенням температури. Для остаточної кристалізації реакційну суміш залишали, перемішуючи, для охолодження протягом ночі. Тверду речовину, що випала в осад, відфільтровували у вакуумі крізь три скляних нутч-фільтри 8 L-G3 за допомогою колби для відсмоктування і мембранного насоса, промивали із застосуванням в цілому 8 літрів
 30 дистильованої води і потім висушували у вакуумі при температурі бані 60 °C. Одержаний таким чином сухий продукт закладали у резервуар, добре перемішували і досліджували зразок методом ЯМР-спектроскопії. У наступних дослідженнях замість дистильованої води як реакційне середовище застосовували відповідну кількість об'єднаних фільтратів. Надлишкову
 35 кількість об'єднаних фільтратів ліквідували.

ЯМР-спектроскопічний контроль реакції через 24 годин показав відносно стале перетворення близько 92 % із відносно сталим співвідношенням між ізомерами P1/P2 (2-(3,4-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинова кислота/2-(2,3-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинова
 40 кислота) близько 3,3. Лише на початку серії послідовних досліджень це співвідношення було незначно вищим. Проте, це було також очікуваним, оскільки із застосуванням фільтрату як реакційного середовища замість дистильованої води у наступних дослідженнях вносили більшу кількість P2 (співвідношення P1/P2 у фільтратах становило близько 1,0).

Склад реакційної суміші після 24 годин реакції вже через кілька досліджень досягав сталих значень. Так само склад відокремлених продуктів у окремих дослідженнях відрізнявся лише
 45 незначно.

Чистота одержаних твердих речовин, вихід яких становив у середньому 90,22 %, досягла 99,9 %, а середнє співвідношення між ізомерами (2-(3,4-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштиновою кислотою і 2-(2,3-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштиновою кислотою) становило 4,0. Сторонні домішки, а саме 3,4-DMP, малеїнова кислота і гас-яблучна кислота, в спектрах ¹H-ЯМР не були
 50 виявлені або були виявлені лише в формі слідів (<0,1 %).

В. Приклади застосування

Проводили скринінгові дослідження для оцінки дії DMPA і NBPT при інгібуванні уреаз та інгібуванні нітрифікації, а також для визначення відповідної кількості для застосування. Для цього застосовували двофакторну методику досліджень, включаючи контрольний зразок, в який
 55 добрива не вносили. Для інгібітора уреаз NBPT і для інгібітора нітрифікації DMPA застосовували відповідно 0 %, 33 %, 66 % і 100 % норм витрат, рекомендованих для окремих сполук при їх застосуванні поодиночі (у цьому прикладі 0,6 г NBPT на 1 кг карбаміду і 3,6 г DMPA на 1 кг карбаміду), в результаті чого було проведено 16 досліджень (від 0-0 % до 100-100 %) поряд із дослідженням контрольного зразка, в який добрива не вносили.

Карбамідне добриво вносили в кількості 200 кг азоту на гектар, що відповідало 0,51 мг карбамідного азоту на один грам ґрунту. Як ґрунт застосовували лесову глину зі значенням рН=6,8. Інкубаційні дослідження проводили при температурі 20 °С. При дослідженні несуттєвих газоподібних домішок підведене повітря спочатку направляли крізь зразок газу, потім через скляну пляшку місткістю 250 мл із 150 г ґрунту, після чого крізь зразок газу для відпрацьованого повітря і крізь кислотний затвор для визначення, наприклад, вмісту аміаку. Для вимірювання кількості азоту інкубували близько 20 г ґрунту, для вимірювання кількості карбаміду - близько 5 г ґрунту.

Наведена у відсотках кількість активних речовин стосується звичайної норми витрати, якщо застосовують лише один із компонентів (NI або UI).

1. Результати - Амоній

У відсотках (%) від кількості застосованого карбаміду (13 мг N)

Кількість визначали через 28 діб після застосування карбаміду, причому у відсотках вказана виявлена кількість амонію.

Діб після засто- сування	UI				
	28	0	1/3	2/3	1
Σ	0	1	9	21	28
	1/3	62	66	67	70
	2/3	63	66	66	66
	1	69	68	68	80

Результати свідчать про те, що застосування 33 % DMP5A є достатнім для інгібування нітрифікації протягом усього часу дослідження. Доповнюючої дії NBPT через 28 діб виявлено не було.

2. Результати - Нітрат

У відсотках (%) від кількості застосованого карбаміду (13 мг N)

5 діб після застосування:

Діб після засто- сування	UI				
	5	0	1/3	2/3	1
Σ	0	16	10	11	11
	1/3	4	6	6	6
	2/3	5	6	5	6
	1	6	5	5	5

28 діб після застосування:

UI

Діб
після
застосу-
вання**28**

0

1/3

2/3

1

0

57

58

64

52

 $\bar{x}$

1/3

20

15

14

15

2/3

17

17

14

16

1

14

19

14

20

Результати свідчать про те, що застосування 33 % DMPA є достатнім для інгібування нітрифікації протягом усього періоду часу.

5

3. Результати - Емісія аміаку

У відсотках (%) від кількості застосованого карбаміду (77 мг N)

4 доби після застосування:

UI

Діб
після
застосу-
вання**4**

0

1/3

2/3

1

0

0.3

0.3

0.1

0.0

 $\bar{x}$

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

10

9 діб після застосування:

UI

Діб
після
застосу-
вання**9**

0

1/3

2/3

1

0

1.3

1.1

0.2

0.0

 $\bar{x}$

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

15

Результати свідчать про те, що шляхом збільшення частки NBPT можна зменшити втрати аміаку. Вже при 66 % NBPT відбувається суттєве зменшення емісії аміаку майже до повного її припинення, зокрема через 9 діб після застосування.

При додаванні DMPA емісія аміаку зростає.

Шляхом додавання NBPT можна запобігти зростанню емісії аміаку під дією інгібітора нітрифікації.

20

4. Результати - Закис азоту

Застосовували 77 мг азоту (N)

Результати - N₂O-N, кумулятивне значення

Доб після застосування	0h_0-N-0				0h_1-N-1				0h_2-N-2				0h_3-N-3				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	1	1
1	1	3	1	1	1	2	2	2	3	1	1	2	1	2	1	2	4
2	4	3	1	1	1	3	4	2	3	2	2	2	1	7	1	4	8
3	10	4	2	1	1	4	5	2	4	3	2	2	1	10	1	5	11
4	17	4	2	2	2	5	5	2	4	3	2	2	1	11	1	5	13
5	23	4	2	2	2	7	5	2	4	4	2	2	1	12	1	6	14
6	45	5	2	2	2	16	8	3	5	8	5	3	2	13	2	8	18
8	59	6	3	3	3	32	11	5	5	16	4	3	3	20	3	8	20
10	80	5	3	3	3	48	11	5	5	36	4	3	5	31	4	10	23
12	115	5	3	3	3	75	13	5	5	67	4	3	4	52	5	10	23
14	141	6	3	3	3	122	14	6	7	125	5	2	5	90	4	13	25
17	152	6	3	3	3	143	15	6	7	145	5	2	5	99	4	14	26
18	172	5	1	2	2	179	15	4	6	190	4	3	5	125	7	13	28
20	211	5	2	2	2	203	12	2	4	215	2	1	3	141	4	11	26
22	264	7	3	2	2	238	13	2	3	249	4	3	5	156	7	12	26
24	320	7	4	3	3	343	12	3	6	312	9	6	13	174	7	12	28
28	371	8	6	4	4	497	12	2	6	397	13	5	12	194	7	11	29
% від застосов. кількості	0.48	0.01	0.01	0.00	0.00	0.65	0.02	0.00	0.01	0.52	0.02	0.01	0.02	0.25	0.01	0.01	0.04

Результати свідчать про те, що завдяки додаванню вже 33 % DMPA емісія закису азоту різко зменшується.

- 5 У цілому результати свідчать про те, що комбінація 33 % звичайно застосовуваної кількості DMPA із 66-100 % звичайно застосовуваної кількості NBPT дозволяє досягти оптимальної ефективності. Нітрифікація інгібується достатньою мірою, втрати закису азоту та аміаку значно зменшуються, а стабілізація карбаміду забезпечується протягом довшого часу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Суміш для обробки карбамідовмісних добрив, що містить

а) як компонент А принаймні один триамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) і/або діамід (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (II)

15 $R^1R^2N-P(X)(NH_2)_2$, (I)

$R^1O-P(X)(NH_2)_2$, (II)

причому

X означає кисень або сірку,

20 R^1 і R^2 незалежно один від одного означають водень, у кожному випадку заміщений або незаміщений 2-нітрофеніл, C_{1-10} -алкіл, C_{3-10} -циклоалкіл, C_{3-10} -гетероциклоалкіл, C_{6-10} -арил, C_{6-10} -гетероарил або діамінокарбоніл, причому R^1 і R^2 разом зі з'єднуючим їх атомом азоту також можуть утворювати 5- або 6-членний насичений або ненасичений гетероциклічний залишок, який також необов'язково може містити один або два додаткові гетероатоми, вибрані з групи, що включає азот, кисень і сірку,

25 б) як компонент В 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинову кислоту, яка може знаходитися також у формі солі,

причому масове співвідношення між компонентами А і В становить від 1:1 до 1:6.

30 2. Суміш за пунктом 1, яка відрізняється тим, що як триаміди (тіо)фосфорної кислоти загальної формули (I) застосовують триамід N-алкілтіофосфорної кислоти, причому $X=S$ і $R^2=H$, і/або триамід N-алкілфосфорної кислоти, причому $X=O$ і $R^2=H$.

3. Суміш за будь-яким із пунктів 1 або 2, яка відрізняється тим, що додатково містить

35 с) як компонент С принаймні одну вміщуючу аміногрупу або заміщену аміногрупу сполуку із точкою кипіння понад 100 °C, вибрану з групи, що включає метилдіетаноламін, тетрагідроксипропілетилендіамін, триметиламіноетилетаноламін, N,N,N',N'-тетраметил-1,6-гександіамін, N,N',N''-трис(диметиламіно-пропіл)гексагідротриазин, 2,2'-диморфолінілдіетиловий етер або їх суміші, у кількості, що дорівнює принаймні 0,2-кратній молярній кількості компонента А.

40 4. Суміш за будь-яким із пунктів 1-3, що додатково містить як компонент D розчинник для триаміду (тіо)фосфорної кислоти і/або додатково містить як компонент Е полімер у розчиненій або диспергованій формі.

5. Суміш за будь-яким із пунктів 1-4, яка **відрізняється** тим, що масове співвідношення між компонентами А і В становить від 1:1,5 до 1:5.
6. Суміш за будь-яким із пунктів 1-5, яка **відрізняється** тим, що як компонент А застосовують триамід N-(н-бутил)тіофосфорної кислоти.
- 5 7. Застосування суміші за будь-яким із пунктів 1-6 як добавки або засобу для покриття карбамідовмісних азотних добрив.
8. Застосування за пунктом 7, яке **відрізняється** тим, що суміш у формі композиції, розчину або дисперсії наносять окремо або одночасно із добривом або вводять у добриво, або наносять на добриво.
- 10 9. Застосування суміші за будь-яким із пунктів 1-6 для зменшення втрат азоту із органічних добрив, а також для нанесення на залишки врожаю і пасовища, або при зберіганні гною та для зменшення аміачного забруднення в стайнях.
- 10 10. Карбамідовмісне добриво, що містить суміш за будь-яким із пунктів 1-6 у такій кількості, що загальний вміст компонентів А і В відносно наявного карбаміду становить від 0,02 до 0,38 мас. %.
- 15 11. Карбамідовмісне добриво за пунктом 10, яке **відрізняється** тим, що суміш наносять на його поверхню.
12. Карбамідовмісне добриво за пунктом 10 або 11, яке **відрізняється** тим, що загальний вміст компонентів А і В відносно наявного карбаміду становить від 0,04 до 0,27 мас. %.
- 20