



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106455576 B

(45)授权公告日 2020.01.14

(21)申请号 201480074048.5

(22)申请日 2014.11.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106455576 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据

61/909,129 2013.11.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/067453 2014.11.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/081116 EN 2015.06.04

(73)专利权人 加里·戴维·麦克奈特

地址 美国北卡罗来纳州

专利权人 兰德尔·林伍德·雷博恩

戴维·布鲁斯·帕克 徐炜

杨泽慧

雷蒙德·帕特里克·珀金斯

安德鲁·迈克尔·森普尔

(72)发明人 加里·戴维·麦克奈特

(54)发明名称

为脲基和粪肥基肥料设计硝化抑制剂

(57)摘要

通过设计为应用于肥料(特别是脲基和粪肥基肥料)的脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂的改进的液体递送制剂来增加土壤中的氮含量的耐久性。这些递送制剂提供环境友好、本质上安全的溶剂化体系,所述溶剂化体系通过利用非质子溶剂提高脲酶抑制剂的存储稳定性,保持溶液中的脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂至至少10℃的存储温度,并提供改进的向脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂的肥料的施用。这些递送制剂能够使存储、运输及随后的施用或与脲基或粪肥基肥料共混的安全,所述脲基或粪肥基肥料可以以液体或颗

兰德尔·林伍德·雷博恩

戴维·布鲁斯·帕克 徐炜

杨泽慧

雷蒙德·帕特里克·珀金斯

安德鲁·迈克尔·森普尔

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟海胜 宋琴芝

(51)Int.Cl.

A01N 57/20(2006.01)

A01N 57/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 101200400 A,2008.06.18,权利要求1-9,说明书第1-6页.

CN 102264748 A,2011.11.30,权利要求1-12,说明书第1-9页.

CN 104781265 A,2015.07.15,权利要求1-20,说明书第1-12页.

US 2010248334 A1,2010.09.30,第1-112页.

W0 2005075602 A1,2005.08.18,第1-18页.

审查员 安欣

权利要求书3页 说明书16页 附图1页

粒形式施用于土壤,以达到改进土壤中供植物生命吸收的氮贮留。

1. 一种组合物, 包含在含有非质子溶剂的混合物和质子溶剂的有机液体溶剂化体系中的一种或多种硝化抑制剂和一种或多种脲酶抑制剂,

其中, 第一非质子溶剂为二甲亚砜,

第二非质子溶剂为以下中的一种或多种:

以下的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>酯:

- a) 来自C<sub>1-10</sub>炔醇和聚(C<sub>1-10</sub>亚烷基) 二醇的家族中的醇或多元醇,
- b) 选自由乙二醇、丙二醇和丁二醇组成的组中的亚烷基二醇,
- c) 丙三醇,
- d) 选自由二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚和三丙二醇丁基醚组成的组中的亚烷基二醇烷基醚,

其中, 所述有机液体溶剂化体系满足以下标准:

- a. 对环境是安全的
- b. 闪点高于145°F
- c. 与人和动物接触本质上评价为安全
- d. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和脲酶抑制剂的组合物。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述硝化抑制剂为以下中的一种或多种: 1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶、7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 二甲亚砜构成所述组合物的10~90%。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述一种或多种硝化抑制剂包括以下中的一种或多种: 1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶, 或7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐;

在硝化抑制剂的量为总制剂量的5~45%的制剂中, 所述组合物还包含DMSO与一种或多种非质子溶剂的比为20/80至80/20的混合物。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述质子溶剂的量为所述组合物的0.5~15%, 并且所述组合物还包含表面活性剂、缓冲剂、芳香剂/掩味剂、着色剂、微量营养素、分散的硝化抑制剂、分散的脲酶抑制剂、结晶抑制剂和/或流动改性剂。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述一种或多种硝化抑制剂包括以下中的一种或多种: 1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶、7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐;

在硝化抑制剂的量为总制剂量的5~45%的制剂中, 所述制剂还包含量为总制剂量的5~45%的N-(正丁基) 硫代磷酰三胺。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述组合物不含水。

8. 一种肥料颗粒或液体添加剂, 其包含在含有非质子溶剂的混合物和质子溶剂的有机液体溶剂化体系中的一种或多种硝化抑制剂和一种或多种脲酶抑制剂,

其中, 第一非质子溶剂为二甲亚砜,

第二非质子溶剂为以下中的一种或多种:

以下的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>酯:

- a) 来自C<sub>1-10</sub>炔醇和聚(C<sub>1-10</sub>亚烷基)二醇的家族中的醇或多元醇,
- b) 选自由乙二醇、丙二醇和丁二醇组成的组中的亚烷基二醇,
- c) 丙三醇,
- d) 选自由二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚和三丙二醇丁基醚组成的组中的亚烷基二  
醇烷基醚,

其中,所述有机液体溶剂化体系满足以下标准:

- a. 对环境是安全的
- b. 闪点高于145°F
- c. 与人和动物接触本质上评价为安全
- d. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和脲酶抑制剂的组合物。

9. 根据权利要求8所述的肥料颗粒或液体添加剂,其中,所述一种或多种硝化抑制剂选自由以下组成的组:1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶,以及7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐。

10. 根据权利要求8所述的肥料颗粒或液体添加剂,还包含选自由磷酰三胺、硫代磷酰三胺和烷基化的硫代磷酰三胺组成的组中的一种或多种脲酶抑制剂,其中所述烷基化的硫代磷酰三胺具有一个或多个独立地含有1~6个碳原子的烷基基团。

11. 根据权利要求10所述的肥料颗粒或液体添加剂,其中,所述一种或多种硝化抑制剂包含:1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶,或7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐;

并且所述一种或多种脲酶抑制剂包含磷酰胺。

12. 一种制备待加入到肥料中的组合物的方法,包括:

加热包含在含有非质子溶剂的混合物的有机液体溶剂化体系中的一种或多种硝化抑制剂的混合物至50°C至80°C,

其中,第一非质子溶剂为二甲亚砜,

第二非质子溶剂为以下中的一种或多种:

以下的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>酯:

- a) 来自C<sub>1-10</sub>炔醇和聚(C<sub>1-10</sub>亚烷基)二醇的家族中的醇或多元醇,
- b) 选自由乙二醇、丙二醇和丁二醇组成的组中的亚烷基二醇,
- c) 丙三醇,
- d) 选自由二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚和三丙二醇丁基醚组成的组中的亚烷基二  
醇烷基醚,

其中,所述有机液体溶剂化体系满足以下标准:

- a. 对环境是安全的
- b. 闪点高于145°F
- c. 与人和动物接触本质上评价为安全
- d. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和脲酶抑制剂的组合物

使混合物冷却至允许加入以下中的一种或多种的低于38℃的温度：

量为0.5~15%的质子溶剂、表面活性剂、缓冲剂、芳香剂/掩味剂、着色剂、微量营养素、分散的硝化抑制剂、分散的脲酶抑制剂、结晶抑制剂和/或流动改性剂。

13. 根据权利要求12所述的方法，进一步包括：向肥料颗粒或液体中加入所述组合物。

14. 根据权利要求12所述的方法，其中，所述一种或多种硝化抑制剂选自由以下组成的组：1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶，以及7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐。

15. 根据权利要求12所述的方法，其中，所述组合物进一步包括选自由以下组成的组中的一种或多种脲酶抑制剂：磷酰三胺、硫代磷酰三胺和烷基化的硫代磷酰三胺，其中所述烷基化的硫代磷酰三胺具有一个或多个独立地含有1~6个碳原子的烷基基团。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中，所述一种或多种硝化抑制剂包括：1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶、7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐；并且，所述一种或多种脲酶抑制剂包括磷酰胺。

17. 根据权利要求12所述的方法，其中，所述组合物不含水。

## 为脲基和粪肥基肥料设计的硝化抑制剂

[0001] 根据35USC 119 (e), 本申请要求2013年11月26日提交的美国临时申请号61/909, 129的优先权, 该临时申请的内容通过引用以其整体并入。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及通过施用改进的液体制剂来增加和/或保持土壤中的氮含量。在一种实施方式中, 所述液体制剂包含脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂。在一种实施方式中, 液体制剂被设计为与脲基和/或粪肥基肥料一起使用。

### 背景技术

[0003] 目前农业通过向土壤施用肥料来利用肥料向植物递送需要的氮、磷、钾、硫、钙和镁营养素。通常氮是农作物生产中最限制收率、最昂贵的营养元素。肥料基于氮含量(主要是脲)和额外的植物营养素和添加剂。肥料可以作为人造产品或天然有机基动物粪肥进行制备。氮是肥料中的主要营养素, 而脲是肥料中的主要氮源。因此, 肥料已经变成一种用于增加土壤中氮含量的载体, 以帮助保持许多对农业和开化重要的植物的健康状况、总体质量、生长和收率。通常, 通过脲和/或硝酸铵和/或硫酸铵和/或粪肥和/或磷酸铵等中的一种或多种将氮制成肥料。

[0004] 通常, 向土壤施用液体或固体肥料。由于氮和含氮化合物(如脲)在水中的溶解性, 随时间过去保持土壤中足够水平的氮浓度被证明是困难的。当雨或水径流接触土壤时, 氮或含氮化合物可随水被带到周围的水路中。

[0005] 或者, 氮含量的降解可归因于挥发(例如, 对于氮和其中x为1、2或3的 $\text{NO}_x$ )和水径流, 因为亚硝酸盐/硝酸盐的水溶性更好。由于挥发所造成的损失有时受到脲酶的驱动, 脲酶催化脲水解为氨和二氧化碳, 并且 $\text{NH}_3$ 或 $\text{NH}_4$ 被生物学氧化为 $\text{NO}_x$ , 如氧化氮, 其为一种大气温室气体, 该气体在分子基础上为二氧化碳的全球致暖潜力的310倍。这导致肥料中的氮含量大量损失, 影响农民的花费。而且, 土壤失氮不仅造成水污染, 而且还造成大气污染。

[0006] 土壤中的氮也通过像脲酶那样的酶破坏氮和含氮化合物(如脲)而损失掉。脲酶的破坏造成脲降解为二氧化碳和氨。土壤微生物(例如, 亚硝化单胞菌属细菌)将氨态氮生物学氧化为硝酸态氮(nitrate nitrogen)也是土壤中氮含量随时间变少的原因。尽管土壤中的脲转化为氨、氨被氧化为硝酸盐对植物有益, 但是发生在施用肥料的土壤的表层的转化也造成氮损失。为了提高土壤中氮的耐久性, 已经用脲酶抑制剂和硝化抑制剂对肥料进行了处理。通常这些抑制剂被给予到肥料颗粒的表面或通过水溶液加入到液体肥料中。

[0007] 因此, 希望的是, 在增加土壤中氮的预期寿命以保证生长季节氮水平更稳定的同时也减少给土壤施用肥料的次数。在减少施用肥料的次数的同时增加土壤中氮的预期寿命将会降低农业的整体成本, 同时限制被带入水路中的氮的量。目前所使用的方法造成被认为已经加速墨西哥湾死亡地带的形成、有毒藻华的形成以及对饮用水供应的破坏的污染状况。因此, 对农业将会有利的是, 找到对环境和动物安全且含有适当水平的可直接以液体形式施用于土壤或以一步施用给予到肥料颗粒上的脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂。这样经过

处理的肥料在帮助控制我们的水和大气污染的同时也会帮助减慢造成土壤中的氮大量损失的两种主要的生物学过程。

[0008] (2) 相关技术的描述

[0009] 已经提出并开发出了各种用于控制脲中的挥发性氮损失的方法。

[0010] N-(正丁基)-硫代磷酰三胺(NBPT)为由Kolic等人(美国专利号4,530,714)描述的已知的脲酶抑制剂。该化合物为水溶性差的蜡状固体。该化合物经历水解,是热不稳定的。所述'714专利记载了NBPT与有机溶剂(丙酮、二异丁酮、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙醚、甲苯或二氯甲烷)混合以使有效浓度范围的该化合物分配到土壤中,该有效浓度范围可以视土壤的情况在任何地点为5ppm至10ppm。

[0011] Omilinsky等人(美国专利号5,698,003)记载了用二醇如丙二醇或乙二醇和二醇的酯溶解NBPT。二醇为化学结构中具有相邻醇基团的化合物。该溶解可以包括:助溶剂液体,例如N-甲基-2-吡咯烷;和潜在的表面活性剂或分散剂,例如聚乙二醇或聚乙二醇的酯(聚醚醇)。可以将丙三醇的酯用作基础溶剂。

[0012] Weston等人(美国专利号5,352,265和5,364,438)教导了将NBPT溶解于液体酰胺(例如,2-吡咯烷酮或N-烷基-2-吡咯烷酮,特别是如N-甲基-2-吡咯烷酮)中以制备固体脲制剂('265专利)或液体制剂('438专利)。

[0013] Hojjatie等人(美国专利申请公开号2006/0185411)教导了许多钙或镁的硫酸盐(多硫化钙、硫代硫酸盐和硫代硫酸镁)作为用于制备颗粒或液体脲组合物的脲酶抑制剂的用途。

[0014] Quin(美国专利申请公开号2004/0163434)教导了硫包覆的脲的制剂,该制剂可以含有由Agrotain International LLC,Indiana,USA配销并以Agrotain销售的专有液体制剂提供的脲酶抑制剂NBPT。

[0015] Sutton等人(美国专利号5,024,689)教导了包含在脲、多磷酸铵、硫代硫酸铵和潜在的其它植物生长改进化合物的含水混合物中的脲酶抑制剂(例如NBPT)和硝化抑制剂(例如双氰胺)的液体肥料的用途。

[0016] Sutton(美国专利号8,562,711)提供了开发用于基于固体脲甲醛聚合物、N-(正丁基)硫代磷酰三胺和任选地使得降低土壤中氮损失的双氰胺的含水脲基肥料的可流动的干燥添加剂的方法。此外,Sutton提供了该干燥添加剂可以与熔融或固体脲共混以形成具有降低土壤氮损失的固体脲基肥料。

[0017] Sutton(美国专利申请公开号2007/0295047)教导了包含脲和脲-甲醛聚合物的固体肥料的形成,该固体肥料可以另外包含脲酶抑制剂,例如NBPT。

[0018] Sutton等人(美国专利申请公开号2007/0157689)记载了由脲、脲-甲醛聚合物和溶解于N-烷基-2-吡咯烷酮中的NBPT组成的肥料添加剂。

[0019] Whitehurst等人(美国专利号6,830,603)记载了一种施用方法,其中含硼的脲酶抑制剂组合物可以用于向肥料中加入另外的营养素,例如磷酸盐、钾等。记载了脲与其它物质的施用,Whitehurst等人('603专利)中的参考文献提供了该领域中相关技术的部分概述。记载的抑制剂和粘合剂是包含硼酸一乙醇胺酯、硼酸二乙醇胺酯或硼酸三乙醇胺酯及它们的混合物的含水混合物。

[0020] Whitehurst等人(美国专利号8,133,294)记载了通过将N-(正丁基)-硫代磷酰三

胺(NBPT)溶解在用羧酸缓冲的氨基醇的混合物的溶液中来制备NBPT的溶液,所述氨基醇例如为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单乙醇胺和双异丙胺,所述羧酸例如为可以用于制备被包覆的脲产品的乙酸、丙酸、丁酸、戊酸和己酸,所述被包覆的脲产品可以包含其它营养素,例如氯化钾、钾盐和铁、铜、锌、锰等的盐。

[0021] 使用硝化抑制剂也可以用于减少土壤中氮的消失。Barth(美国专利号6,488,734)介绍了使用包括硝化抑制剂的多元酸和吡唑衍生物来处理无机肥料的构思。

[0022] Halpern(美国专利号5,106,984)示出了如何通过形成4,4-二氯-5-氧-己腈并进一步使其反应来制备用作除草剂和硝化抑制剂的1,1-二氯-2-丙酮和丙烯腈。

[0023] Evrard(美国专利号4,294,604)公开了将所选的N-(2,6-二甲基苯基)-丙氨酸甲基酯化合物作为铵硝化抑制剂的用途。

[0024] Michaud(美国专利号4,234,332)记载了常用肥料的水溶液,其还包含提供至少10重量%的有效硝化抑制剂双氰胺氮的量的双氰胺。

[0025] 尽管这些技术中许多具有保持土壤中氮的水平的作用,但是它们也都具有重大问题。例如,不利地影响农业的问题包括改进的费用、存储时生存力的失去,以及由于抑制剂的包覆差或颗粒的结块造成的不能递送稳定水平的肥料。有些创新将含水递送体系应用于颗粒肥料。然而,含水递送体系不仅造成肥料结块,而且如果用烷基硫代磷酰三胺(如nBTP)包覆了该肥料,那么水分的存在也将造成该烷基硫代磷酰三胺的降解。其他创新利用溶剂体系来将烷基硫代磷酰三胺递送至肥料颗粒,但是这些创新存在安全性、环境问题和/或对人体健康有不利影响,而且基于可能降解烷基硫代磷酰三胺的质子溶剂或包覆有来自会降解烷基硫代磷酰三胺的硝化抑制剂DCD。

[0026] 因此,需要解决上述许多缺点的组合物。

## 发明内容

[0027] 脲是用于肥料和肥料添加剂的期望的原料,其可以提供高氮含量,并可以在提供作为主要营养素的磷或钾和作为次要营养素的钙、镁或硫或微量营养素(例如,硼、铜、铁、锰、钼和锌)的肥料产品中使用。这样的肥料产品可以将营养素递送至土壤,并通过无数生物过程可以被转化为能够被植物吸收的形式。使用脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂抑制脲酶的酶促作用和/或土壤微生物(例如亚硝化单胞菌属(Nitrosomonas)细菌)进行的由氨性氮到硝态氮的生物氧化,其中脲酶抑制剂例如为磷酰胺,通常为N-烷基硫代磷酰三胺,而硝化抑制剂例如为氰胺(cyanoamide),通常为用于肥料的双氰胺。

[0028] 已经开发出了递送增加土壤中氮的耐久性的预期有效水平的脲酶抑制剂和硝化抑制剂的改进的递送制剂。已经发现,本发明的递送制剂提供用于递送提供均匀、不结块地将希望的抑制剂施用于肥料颗粒的液体载体。还发现基于非质子溶剂化体系和烷基硫代磷酰三胺的制剂提高了这些重要的脲酶抑制剂的存储时间。烷基硫代磷酰三胺已经显示是极其有效的脲酶抑制剂,但在存储时如果暴露于水分或质子基溶剂化体系会降解。这种在质子基化学品中的降解在存储温度接近50°C时增加,导致由于抑制剂的水平更低而造成性能低于标准。

[0029] 为了将成本有效水平的脲酶抑制剂递送到肥料表面,人们应确保这些敏感的硫代磷酰三胺的稳定性。为了提高土壤中氮的耐久性,已经发现人们应向肥料中既掺入脲酶抑

制剂又掺入硝化抑制剂。本发明的改进的递送体系利用非质子溶剂化体系在肥料中掺入磷酸三胺。对该递送体系的另外令人惊讶的益处在于它们能够用作传递硝化抑制剂的载体，所述硝化抑制剂例如但不限于2-氯-6-三氯甲基吡啶、4-氨基-1,2,4-三唑-HCl (4-Amino-1,2,4-6-triazole-HCl)、2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪CL-1580、双氰胺(DCD)、硫脲、1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶。在存储稳定性得到提到的改进的递送体系中，溶液中的硝化抑制剂与脲酶抑制剂一起使用的组合作用通过利用一步施用于颗粒以及递送优化水平的两种改进土壤中氮的耐久性的抑制剂降低了肥料的成本。

[0030] 因此，在一种实施方式中，本发明包括在溶剂化体系中的非质子成分的改进组合物，所述溶剂化体系：

[0031] • 对环境是安全的

[0032] • 闪点高于145°F

[0033] • 与人和动物接触本质上评价为安全；

[0034] • 对于低至至少10°C的存储温度，在溶液中保持1~50%水平的脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂

[0035] • 在不引起颗粒结块的同时向肥料颗粒提供改进的均匀施用脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂

[0036] • 赋予脲酶抑制剂改进的稳定性，该脲酶抑制剂主要为烷基硫代磷酸胺，其中N-(正丁基)硫代磷酸三胺(NBPT)为特别有效的脲酶抑制剂，比标准的质子溶剂至少高10%

[0037] • 允许两种极为重要的酶抑制剂掺入到土壤中，以成本有效的一步施用方法限制因两种不同微生物机制造成的土壤中的氮损失。

[0038] 还发现，虽然各种非质子溶剂能够满足上述标准，但是可对非质子递送体系进行优化以提供具有高浓度抑制剂、同时通过将溶剂化体系中的两种或更多种非质子溶剂组合起来保持低冰冻点的制剂。制备该制剂的方法在于组合溶剂可以被加热至大约60°C，且可以加入组合水平为总制剂的10~60%的抑制剂并在中度搅拌的情况下使其溶解于溶剂混合物中。

[0039] 有效的溶剂组合包括可以与另一种具有低冰冻点和良好溶剂化特性的非质子溶剂联合使用的二甲亚砜(DMSO)。使用DMSO的另外的优点在于DMSO也提供重要的营养素硫。

## 附图说明

[0040] 图1表示已经包覆有下文讨论的实施例17的组合物的脲小球。

## 具体实施方式

[0041] 已经开发出了递送有效水平的增加土壤中氮的耐久性的脲酶抑制剂和硝化抑制剂的改进的递送制剂。这些递送制剂不仅提供用于递送均匀不结块地施用于肥料颗粒的希望的抑制剂的液体载体，而且还发现基于非质子溶剂化体系的制剂改善了基于烷基硫代磷酸三胺的重要脲酶抑制剂的存储时间。包含在本发明的制剂中的烷基磷酸三胺已经被证明是极其有效的脲酶抑制剂，但在存储时如果暴露于水分或质子基溶剂化体系会降解。这种在质子基化学品中的降解在存储温度接近50°C时增加，导致由于抑制剂的水平更低而造成性能低于标准。



[0042] 递送体系基于非质子溶剂,且可以含有以下中的一种或多种:

[0043] • 脲酶抑制剂

[0044] • 硝化抑制剂

[0045] • 添加剂,例如但不限于表面活性剂、缓冲剂、芳香剂/掩味剂、着色剂、微量营养素和/或流动改性剂(例如,二氧化硅)

[0046] • 量少于15%的质子溶剂,特别是基于仲羟基的那些质子溶剂,其不受理论的限制在许多情况下受到的空间位阻过大以至于不能破坏硫代磷酰三胺

[0047] 使用的非质子溶剂或非质子溶剂的共混物满足以下标准:

[0048] • 对环境是安全的

[0049] • 安全,因为它们闪点高于145°F

[0050] • 与人和动物接触本质上评价为安全

[0051] • 对于低至至少10°C的存储温度,在溶液中能够保持1~50%水平的脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂

[0052] • 能够在不引起颗粒结块的同时提供改进的均匀施用脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂的肥料颗粒

[0053] • 能够提供改进的供脲酶抑制剂稳定性,该脲酶抑制剂主要为烷基硫代磷酰胺,其中N-(正丁基)硫代磷酰三胺(NBPT)是特别有效的脲酶抑制剂,比标准的质子溶剂至少高10%

[0054] • 能够提供将两种极其重要的酶抑制剂递送至土壤的制剂,以成本有效的一步施用方法限制造成的土壤中的氮损失的两种不同微生物机制。

[0055] 在一种实施方式中,本发明的溶剂化体系为非质子溶剂或非质子溶剂的共混物,其可以包括但不限于以下中的一种或多种:

[0056] 二甲亚砜、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、1,2-二甲基氧杂环丙烷(1,2-dimethyloxethane)、2-甲氧基乙基醚、环己基吡咯烷酮、乳酸乙酯和1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、柠檬烯、乙酸酯和/或延胡索酸酯(fumerate)封端的二醇,所述二醇包括但不限于以下二醇:

[0057] 乙二醇、丙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇/聚丙二醇共聚物、三丙二醇甲基醚、三丙二醇丁基醚。

[0058] 另外,所述递送制剂可以包含以下:

[0059] • 食品着色剂或染料,其可以用于改善完全包覆的视觉证明并用作视觉标

[0060] 记

[0061] • 香味剂或掩蔽剂,以改善制剂的气味

[0062] 非离子型、阳离子型、阴离子型、两性离子型和/或两性的表面活性剂,以改善肥料颗粒的制剂施用性能

[0063] • 缓冲剂

[0064] 在一种实施方式中,制剂可以包含一种或多种脲酶抑制剂。脲酶抑制剂可以是但不限于磷酰三胺。尽管磷酰三胺是极其有效的,但是硫代磷酰三胺对土壤中氮含量有更长期的影响,并且也为土壤提供主要营养素硫。硫代磷酰三胺(如正丁基硫代磷酰三胺)上烷基基团的存在进一步改进土壤中脲酶抑制剂的耐久性。递送体系中脲酶抑制剂的有效水平

为5~50%或10~50%或20~40%。低温分散步骤和向预成形肥料颗粒的表面的施用防止热对这些磷酰三胺的降解作用。

[0065] 在一种实施方式中,制剂可以含有一种或多种硝化抑制剂。硝化抑制剂可以是但不限于2-氯-6-三氯甲基吡啶、4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪CL-1580、双氰胺(DCD)、硫脲、1-巯基-1,2,4-三唑和/或2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶。在一种实施方式中,本发明的制剂可以在所得的递送体系中使用约5~50%的双氰胺。这赋予成本有效性能,并且由于其65%的氮含量而提供作为缓慢释放肥料的第二个益处。其它使用水作为递送溶剂,或使用成本高昂的涂覆/粘附技术。在本发明的一种实施方式中,利用室温非质子溶剂体系使得颗粒不结块,而且也使得含有基于磷酰三胺的脲酶抑制剂的肥料不降解。因此,本发明允许另外的益处,即不需要用于在肥料上保持稳定水平的硝化抑制剂存在的涂覆或粘附。

[0066] 在一种实施方式中,将NBPT加入到二甲亚砜(DMSO)与碳酸丙烯酯80/20~20/80的混合物中,NBPT为约5~45重量%。在一种实施方式中,在搅拌下将NBPT加入到已经在混合容器中在希望的约0℃~60℃的温度或约10℃~50℃的温度或约20℃~40℃的温度下加热的组合的非质子溶剂中,并混合直到NBPT完全溶解。在一种实施方式中,被加热的混合容器可以装有护套,并且温度可以小心地控制。在一种实施方式中,混合操作应使得完全混合,而没有过多的曝气。在变型中,加热操作可以利用热水或低压蒸汽完成,以控制容器壁上任何热点来防止热降解NBPT。在该阶段,可以将混合物冷却至约25℃或低于25℃,并且如果希望,可以加入以下中的一种或多种:

[0067] • 食品着色剂或染料,其改善完全包覆的视觉证明并用作视觉标记

[0068] • 香味剂或掩蔽剂,其改善制剂的气味

[0069] • 非离子型、阳离子型、阴离子型、两性离子型和/或两性的表面活性剂,以改善有关确保肥料颗粒在土壤中的均匀分布的制剂施用性能,和/或

[0070] • 缓冲剂

[0071] 在另一种实施方式中,NBPT存在的水平可以为10~30%,并且可以向DMSO与乙酸酯封端的三丙二醇甲基醚(比为80/20~20/80)中加入10~30%的双氰胺(DCD)。在一种实施方式中,可以在搅拌下向已经在混合容器中在希望的约0℃~60℃的温度或约10℃~50℃的温度或约20℃~40℃的温度下加热的组合的非质子溶剂中加入NBPT,并混合直到NBPT和DCD完全溶解。在一种实施方式中,被加热的混合容器可以装有护套,并且温度可控。在一种实施方式中,混合操作可以使得完全混合,而没有过多的曝气。在一种实施方式中,加热可以利用热水或低压蒸汽完成,以控制容器壁上任何热点,这可以防止热降解NBPT。在该阶段,可以将混合物冷却至约25℃或低于25℃,并且如果希望,可以加入以下中的一种或多种:

[0072] • 食品着色剂或染料,其可以用于改善完全包覆的视觉证明并用作视觉标记;

[0073] • 香味剂或掩蔽剂,以改善制剂的气味;

[0074] • 非离子型、阳离子型、阴离子型、两性离子型和/或两性的表面活性剂,以改善肥料颗粒的制剂施用性能;和/或

[0075] • 缓冲剂。

[0076] 在一种实施方式中,可以向DMSO与碳酸丙烯酯的比为约80/20~20/80的混合物中

掺入10~45%的双氰胺(DCD)。在一种实施方式中,可以在搅拌下向已经在混合容器中在约0℃~60℃的温度下加热的组合的非质子溶剂中加入DCD,并混合直到DCD完全溶解。在一种实施方式中,被加热的混合容器可以装有护套,并且温度可控。在变型中,混合操作使得完全混合,而没有过多的曝气。加热可以利用热水或低压蒸汽完成,以控制容器壁上任何热点以防止热降解DCD。在该阶段,可以将混合物冷却至25℃或低于25℃,并且如果希望,可以加入以下中的一种或多种:

[0077] • 食品着色剂或染料,其可以用于改善完全包覆的视觉证明并用作视觉标记;

[0078] • 香味剂或掩蔽剂,以改善制剂的气味;

[0079] • 非离子型、阳离子型、阴离子型、两性离子型和/或两性的表面活性剂,以改善肥料颗粒的制剂施用性能;和/或

[0080] • 缓冲剂。

[0081] 在一种实施方式中,可以加入脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂。在一种实施方式中,可以将脲酶抑制剂和/或硝化抑制剂溶解于混合物中。在一种实施方式中,可以通过稀释或与液体肥料混合来制备有用的混合物。本发明的制剂的实例包括脲的液体混合物或可以通过使混合物与固体肥料(例如,脲颗粒)接触制得的固体混合物。在一种实施方式中,具有脲颗粒的包衣(coating)可以用任何可商购获得的设备来制备,在该设备中,颗粒产品可以与液体混合或用液体喷涂。为了改进分散性,可以在加入液体之前加入流动助剂、二氧化硅或表面活性剂(例如,肥皂或非离子型表面活性剂)。

[0082] 可以将所得到的产品以液体形式或颗粒形式施用于土壤,以在土壤中提供改进的供植物生命吸收的氮贮留。

[0083] 给出以下实施例来举例说明本发明的某些实施方式。

[0084] 实施例1

[0085] 向容器中加入50g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至80℃。然后,向该容器中加入20g双氰胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至38℃,然后向该容器中加入5g正丁基硫代磷酸三胺,混合直到完全溶解。向该容器中加入15g碳酸丙烯酯和10g丙二醇,并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0086] 实施例2

[0087] 向容器中加入50g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至50℃。然后,将向该容器中加入10g双氰胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至50℃,然后加入10g 2-氯-6-三氯甲基吡啶,并混合直到溶解。然后,将混合物冷却至38℃,并向该容器中加入5g正丁基硫代磷酸三胺,混合直到完全溶解。向该容器中加入15g碳酸丙烯酯和10g乙二醇,并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0088] 实施例3

[0089] 将45g二甲亚砷加入容器中,然后进行强烈搅拌,并加热至80℃。然后,将15g双氰胺和10g硫脲加入该容器中,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至38℃,然后向该容器中加入5g正丁基硫代磷酸三胺,混合直到完全溶解。向该容器中加入15g二丙二醇甲基醚乙酸酯和10g丙二醇,并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0090] 实施例4

[0091] 向容器中加入75g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至60℃。然后,向该容器中加入25g 2-氯-6-三氯甲基吡啶,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0092] 实施例5

[0093] 向容器中加入58.3g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至60℃。然后,向该容器中加入25g 3,4-二甲基吡唑磷酸盐,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至38℃,然后,向该容器中加入4.3g二丙二醇甲基醚乙酸酯和12.5g碳酸丙烯酯,并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0094] 实施例6

[0095] 向容器中加入36.4g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至60℃。向该容器中加入25g 2-氯-6-三氯甲基吡啶,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至38℃,然后向该容器中加入43.66g二丙二醇甲基醚乙酸酯,并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0096] 实施例7

[0097] 向容器中加入45g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至60℃。然后,向该容器中加入25g 2-氯-6-三氯甲基吡啶,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至38℃,然后,向该容器中加入30g N,N-二甲基9-癸烯酰胺(N,N-dimethyl 9-decenamide),并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0098] 实施例8

[0099] 向容器中加入45g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至60℃。然后,向该容器中加入15g 2-氯-6-三氯甲基吡啶,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至38℃,然后,加入10g正丁基硫代磷酰三胺,并混合得到的产物直到溶解。向该容器中加入30g二丙二醇甲基醚乙酸酯,并将混合物搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0100] 实施例9

[0101] 向容器中加入80g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至80℃。然后,向该容器中加入20g双氰胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0102] 实施例10

[0103] 向容器中加入80g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至38℃。然后,向该容器中加入20g正丁基硫代磷酰三胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0104] 实施例11

[0105] 向该容器中加入80g碳酸丙烯酯,然后进行强烈搅拌,并加热至38℃。然后,向该容器中加入20g正丁基硫代磷酰三胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0106] 实施例12

[0107] 向容器中加入80g碳酸丙烯酯,然后进行强烈搅拌,并加热至38℃。然后,向该容器

中加入20g双氰胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0108] 实施例13

[0109] 向容器中加入80g二丙二醇甲基醚乙酸酯,然后进行强烈搅拌,并加热至80℃。然后,向该容器中加入20g双氰胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0110] 实施例14

[0111] 将50g的实施例10和50g的实施例11一起混合30分钟,然后在适当的包装物中封装,用于评价。

[0112] 实施例15

[0113] 向容器中加入50g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至38℃。然后,向该容器中加入20g正丁基磷酰三胺,混合直到完全溶解。然后,加入20g碳酸丙烯酯,并搅拌30分钟。然后,将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0114] 实施例16

[0115] 向容器中加入80g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,加热至38℃。然后,向该容器中加入20g正丁基硫代磷酰三胺,混合直到完全溶解。将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0116] 实施例17

[0117] 向容器中加入50g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至80℃。然后,向该容器中加入20g双氰胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,并向该容器中加入16g碳酸丙烯酯和14g丙二醇,然后混合15分钟,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0118] 实施例18

[0119] 向容器中加入80g丙二醇,然后进行强烈搅拌,并加热至38℃。然后,向该容器中加入20g正丁基硫代磷酸三胺,混合直到完全溶解。将混合物冷却至30℃,在适当的包装物中封装,用于评价。

[0120] 实施例19

[0121] 向容器中加入50g二甲基乙酰胺,然后进行强烈搅拌,并加热至38℃。然后,向该容器中加入20g正丁基硫代磷酸三胺,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至30℃,然后向该容器中加入20g碳酸丙烯酯和10g丙二醇,并混合15分钟,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0122] 实施例20

[0123] 向容器中加入75g二甲亚砷,然后进行强烈搅拌,并加热至60℃。然后,向该容器中加入25g 3,4-二甲基吡唑磷酸盐,混合直到完全溶解。溶解后,将混合物冷却至低于30℃,并在适当的包装物中封装,用于评价。

[0124] 评价来自实施例1~20的样品的物理性质,结果示于下表1中:

[0125] 表1

[0126]

样品 #	稳定性 24 小时 在 20℃ 下	冰冻点 °F	人健康评价	闪点°F	水生生物毒性 评价
实施例 1	稳定	< -5	2.0	> 145	低
实施例 2	稳定	< -5	1.0	> 145	低
实施例 3	稳定	< -5	1.0	> 145	低
实施例 4	稳定	140	1.0	> 145	低
实施例 5	稳定	< -5	1.0	> 145	低
实施例 6	稳定	< -5	1.0	> 145	低
实施例 7	稳定	10	2	> 145	中等
实施例 8	稳定	< -5	1	> 145	低
实施例 9	稳定	25	1	> 145	低
实施例 10	稳定	32	1	> 145	低
实施例 11	混浊	72	1	> 145	低
实施例 12	不溶	不适用	1	> 145	低
实施例 13	不溶	不适用	1	> 145	低
实施例 14	稳定	< -5	1	> 145	低
实施例 15	稳定	< -5	1	> 145	低
实施例 16	稳定	20	1	> 145	低
实施例 17	稳定	< -5	1	> 145	低
实施例 18	稳定	46	1	> 145	低
实施例 19	稳定	< -5	3	< 145	中等
实施例 20	稳定	55	1	> 145	低

[0127] 人健康评价基于任何有机溶剂组分对健康的HMIS (危险材料信息系统) 评价>2%

[0128] 闪点基于任何有机溶剂组分的闪点>5%

[0129] 水生生物毒性评价基于任何水平的任何有机溶剂组分

[0130] 从上表应该显而易见的是, 因素的组合将产生具有如下特点的溶剂体系:

[0131] a. 对环境是安全的

[0132] b. 闪点高于145°F

[0133] c. 与人和动物接触本质上评价为安全

[0134] d. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和脲酶抑制剂中的至少一种的组合物。

[0135] 上表所示出的结果表明, 使用单一的非质子溶剂在某些情况下可以表现出冰冻点比非质子溶剂的共混物高得多的产物。例如, 比较例4和6表明, 掺入额外的溶剂具有有益的效果, 因为它涉及更低的冰冻点。通过比较a) 实施例9和实施例13~17、b) 实施例10至实施

例11~14和c) 实施例5~20可以观察到其他趋势。

[0136] 实施例21

[0137] 为了更好地可视化脲小球上的包衣和渗入,将实施例17用粉状“Rhodamine 6G”染料(Sigma-Aldrich)染色。向10ml的实施例17中加入粉状染料(20mg),并彻底混合。所得到的产物为淡红色-紫色。然后,以相当于3夸脱/吨的施用比例将其局部施用于颗粒脲。所得到的产物彻底混合三分钟,为小球提供均匀包覆。然后将产物静置3小时。

[0138] 从染红的被包覆的脲中随机选择大小相对一致的8个球形小球。将这些小球用剃刀的刀刃劈成两半。每个小球的一半用胶粘到一张纸上,使劈开的面(中间)朝上,给小球拍照。

[0139] 脲小球上的包衣与小球的渗入一样均匀。小球的平均直径为3.2mm(1/8英寸)。实施例17渗入小球中约直径的1/6,或深度为0.5mm(1/48英寸)。图1中形象地显示出渗入深度为0.5mm。图1中示出了每个脲包覆的小球的平均直径为1以及平均渗入深度为2。

[0140] 实施例22

[0141] 按下面的描述进行抑制研究。

[0142] 试验概要:

[0143] 在设置为85°F恒定空气温度的孵育箱中进行12周实验室试验。试验由4个同样的1夸脱的一次性塑料管组成,每个管填充有250g湿土(Marvyn壤质沙,为约80%的沙),并接受适当的处理。在将土壤置于广口瓶中之前,使样品过筛通过2mm的筛,并润湿至均匀的水分含量(约70%的田间持水量)。背景土壤样品显示以下参数:土壤pH:5.6;磷:151b/A;钾:321b/A;镁:201b/A;以及钙:1391b/A。未向该土壤中加入石灰或额外的肥料。

[0144] 评价以下的5个处理,每个处理有4个重复。

样品	处理
1	4 夸脱实施例 17/吨脲
2	6 夸脱实施例 17/吨脲
3	8 夸脱实施例 17/吨脲
4	只有脲对照
5	无肥料对照

[0145] [0146] 计算用于处理1磅脲的实施例17的正确量,并用气刷式喷射器将该量的实施例17喷到脲上。不稀释实施例17,实现了包衣均匀。然后,将经过处理的(以及未经处理的)脲以120磅N/英亩的N比混合。利用塑料管的面积计算相应的N比。

[0147] 将土壤-肥料混合物置于恒温箱中。之后每周(共12周),发生以下事情:1)从孵育器中取出每个料箱、打开并轻轻混合,然后取样;2)取出2g土壤的子样品,用于确定土壤含水量;和3)对于土壤中硝酸根和铵的浓度,取出2g土壤的子样品(通过2M的KCl提取)。再次密封料箱,并放回至孵育器直到下个取样日期。

[0148] 结论:

[0149] 以4qt/T施用实施例17在第4、5和6周显著地增加了土壤铵氮。以6qt/T施用实施例17时,在第3周和第6周具有更多的土壤铵氮(与只用脲处理相比)。在以8qt/T施用实施例17

时观察到了最佳的硝化抑制作用,因为在第2、3、4、5、6和7周在该处理中的土壤铵比仅用脲处理中测得的要大。这个比率产生了最佳的硝化抑制作用。

[0150] 如果硝化被抑制,那么来自铵的氮含量将会积累起来,因为铵到硝酸根的转化变慢了。由于硝态氮的产生变慢,该处理减少了硝态氮,所述处理是抑制剂应该具有的。这在以最高比例(8qt/T)施用实施例17时观察到了,而且在第4、5、6和7周效果显著(与只用脲处理相比)。当以较低比例施用实施例17时,效果仅在第5周和第7周显著。

[0151] 这一次,在以8qt/T将实施例17施用于脲时,8周孵育研究表明硝化抑制性质显著。

[0152] 实施例23

[0153] 使用2-氯-6-三氯甲基吡啶/nBPT的DMSO溶液进行降解研究。

[0154] 将2-氯-6-三氯甲基吡啶/NBPT=1/1(重量/重量)的混合物溶解于DMSO中。进行LC来分析含量随时间的降低。所有样品都在N<sub>2</sub>下密封和保护起来。所有样品存储在50℃。

[0155] 分析条件:

[0156] C18柱,255nm;保留时间:40分钟;温度:30℃,注射15μL。计算峰面积百分比以分析浓度。

[0157] 降解研究的结果在表2中示出。

[0158] 表2

[0159]

溶剂	DMSO	
溶质	2-氯-6-三氯甲基吡啶	正丁基硫代磷酸三胺
周#		
1	100	100
2	99	99.6
3	99.4	98
4	98.3	97.6
6	95.3	96.5
7	93.2	95.3
8	92.3	94.7
9	90.8	93
10	88	92.2
11	86.7	92.1
12	86.4	91.7
13	85	91
14	84.33	90.88
15	83.56	90.01
16	81.45	99.55
17	81	89.06
18	80.09	88.6



[0160] 两种活性成分都在50℃下保持18周显示出在DMSO中的稳定性。

[0161] 在一种实施方式中,本发明涉及一种组合物,其包含在含有非质子溶剂的混合物的有机液体溶剂化体系中的一种或多种硝化抑制剂和/或脲酶抑制剂,

[0162] 其中,第一非质子溶剂为二甲亚砜、具有以下通式的二烷基亚砜、二芳基亚砜或烷基芳基亚砜:

[0163]  $R_1-S(O)-R_2$ ,

[0164] 其中, $R_1$ 为甲基、乙基、正丙基、苯基或苄基, $R_2$ 为乙基、正丙基、苯基或苄基,

[0165] 第二非质子溶剂为以下中的一种或多种:

[0166] 1) 以下的 $C_1$ - $C_{12}$ 酯:

[0167] a) 来自 $C_1$ - $C_{10}$ 炔醇和聚( $C_1$ - $C_{10}$ 亚烷基)二醇的家族中的醇或多元醇,

[0168] b) 选自由乙二醇、丙二醇和丁二醇组成的组中的亚烷基二醇,

[0169] c) 丙三醇,

[0170] d) 选自由二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚和三丙二醇丁基醚组成的组中的亚烷基二醇烷基醚,

[0171] 2) 选自由乙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、甲基二乙醇胺、单异丙醇胺和三乙醇胺组成的组中的链烷醇胺,和/或

[0172] 3) 乳酸乙酯、乳酸丙酯或乳酸丁酯,

[0173] 其中,所述有机液体溶剂化体系满足以下标准:

[0174] e. 对环境是安全的

[0175] f. 闪点高于145°F

[0176] g. 与人和动物接触本质上评价为安全

[0177] h. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和脲酶抑制剂中的至少一种的组合物。

[0178] 在一种实施方式中,所述组合物包含为以下中的一种或多种的硝化抑制剂:

[0179] 1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶,或7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐。

[0180] 在一种变型中,所述组合物在混合物中包含为二甲亚砜的非质子溶剂。在变型中,二甲亚砜构成总组合物的约10~90%。

[0181] 在一种实施方式中,硝化抑制剂的量为总制剂的约5~45%,且组合物还含有DMSO与一种或多种非质子溶剂比为约20/80~80/20的混合物。

[0182] 在一种实施方式中,组合物还包含以下中的一种或多种:量为0.5~15%的质子溶剂、表面活性剂、缓冲剂、芳香剂/掩味剂、着色剂、微量营养素、分散的硝化抑制剂、分散的脲酶抑制剂、结晶抑制剂和/或流动改性剂。

[0183] 在一种实施方式中,硝化抑制剂的量为总制剂量的约5~45%,且所述制剂还包含量为总制剂量的5~45%的N-(正丁基)硫代磷酸三胺。

[0184] 在一种实施方式中,组合物基本不含水。

[0185] 在一种实施方式中,本发明涉及肥料颗粒或液体添加剂,其包含在含有非质子溶剂的混合物的有机液体溶剂化体系中的一种或多种硝化抑制剂和/或脲酶抑制剂,

[0186] 其中,第一非质子溶剂为二甲亚砜、具有以下通式的二烷基亚砜、二芳基亚砜或烷基

基芳基亚砷:

[0187]  $R_1-S(O)-R_2$ ,

[0188] 其中,  $R_1$ 为甲基、乙基、正丙基、苯基或苄基, 且 $R_2$ 为乙基、正丙基、苯基或苄基,

[0189] 第二非质子溶剂为以下中的一种或多种:

[0190] 1) 以下的 $C_1-C_{12}$ 酯:

[0191] a) 来自 $C_{1-10}$ 炔醇和聚( $C_{1-10}$ 亚烷基) 二醇的家族中的醇或多元醇,

[0192] b) 选自由乙二醇、丙二醇和丁二醇组成的组中的亚烷基二醇,

[0193] c) 丙三醇,

[0194] d) 选自由二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚和三丙二醇丁基醚组成的组中的亚烷基二醇烷基醚,

[0195] 2) 选自由乙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、甲基二乙醇胺、单异丙醇胺和三乙醇胺组成的组中的链烷醇胺, 和/或

[0196] 3) 乳酸乙酯、乳酸丙酯或乳酸丁酯,

[0197] 其中, 所述有机液体溶剂化体系满足以下标准:

[0198] a. 对环境是安全的

[0199] b. 闪点高于145°F

[0200] c. 与人和动物接触本质上评价为安全

[0201] d. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和/或脲酶抑制剂的组合物。

[0202] 在一种实施方式中, 肥料颗粒或液体添加剂包含一种或多种硝化抑制剂, 例如: 1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶, 或7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐。

[0203] 在变型中, 肥料颗粒或液体添加剂还可包含一种或多种脲酶抑制剂, 例如, 磷酰三胺、硫代磷酰三胺或烷基化的硫代磷酰三胺, 其中, 所述烷基化的硫代磷酰三胺具有一个或多个独立地含有1~6个碳原子的烷基基团。

[0204] 在一种实施方式中, 肥料颗粒或液体添加剂可以包含一种或多种硝化抑制剂, 例如: 1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶, 或7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐, 其中一种或多种脲酶抑制剂包括磷酰胺。

[0205] 在一种实施方式中, 本发明涉及制造本发明的组合物和肥料颗粒及液体添加剂。在一种变型中, 所述方法涉及制造待加入到肥料中的组合物, 所述制造包括:

[0206] 加热包含在含有非质子溶剂的混合物的有机液体溶剂化体系中的一种或多种硝化抑制剂的混合物,

[0207] 其中, 第一非质子溶剂为二甲亚砷、具有以下通式的二烷基亚砷、二芳基亚砷或烷基芳基亚砷:

[0208]  $R_1-S(O)-R_2$ ,

[0209] 其中,  $R_1$ 为甲基、乙基、正丙基、苯基或苄基, 且 $R_2$ 为乙基、正丙基、苯基或苄基,

[0210] 第二非质子溶剂为以下中的一种或多种:

[0211] 1) 以下的 $C_1-C_{12}$ 酯:

- [0212] a) 来自C<sub>1-10</sub>炔醇和聚(C<sub>1-10</sub>亚烷基)二醇的家族中的醇或多元醇,
- [0213] b) 选自由乙二醇、丙二醇和丁二醇组成的组中的亚烷基二醇,
- [0214] c) 丙三醇,
- [0215] d) 选自由二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚和三丙二醇丁基醚组成的组中的亚烷基二醇烷基醚,
- [0216] 2) 选自由乙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、甲基二乙醇胺、单异丙醇胺和三乙醇胺组成的组中的链烷醇胺,和/或
- [0217] 3) 乳酸乙酯、乳酸丙酯或乳酸丁酯,
- [0218] 其中,所述有机液体溶剂化体系满足以下标准:
- [0219] a. 对环境是安全的
- [0220] b. 闪点高于145°F
- [0221] c. 与人和动物接触本质上评价为安全
- [0222] i. 产生冰冻点低于40°F的包含硝化抑制剂和脲酶抑制剂的组合物
- [0223] 以及,将混合物冷却至任选地允许加入以下中的一种或多种的温度:
- [0224] 量为0.5~15%的质子溶剂、表面活性剂、缓冲剂、芳香剂/掩味剂、着色剂、微量营养素、分散的硝化抑制剂、分散的脲酶抑制剂、结晶抑制剂和/或流动改性剂。
- [0225] 在变型中,所述方法还包括向肥料颗粒或液体中加入作为添加剂的组合物。
- [0226] 在一种变型中,所述方法制造组合物,其中,所述一种或多种硝化抑制剂选自由以下组成的组:1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶,以及7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐。
- [0227] 在一种变型中,所述方法使用选自由以下组成的组中的一种或多种脲酶抑制剂:磷酰三胺、硫代磷酰三胺和烷基化的硫代磷酰三胺,其中烷基化的硫代磷酰三胺具有一个或多个独立地含有1~6个碳原子的烷基基团。
- [0228] 在一种变型中,所述方法使用一种或多种硝化抑制剂,例如:1) 双氰胺、2) 2-氯-6-三氯甲基吡啶、3) 4-氨基-1,2,4-三唑-HCl、4) 2,4-二氨基-6-三氯甲基三嗪、5) 硫脲、6) 1-巯基-1,2,4-三唑和2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶、7) 3,4-二甲基吡唑磷酸盐;所述一种或多种脲酶抑制剂包含磷酰胺。
- [0229] 在所述方法的一种变型中,所述方法使用多个步骤以保证组合物基本不含水。
- [0230] 以下参考文献通过引用以其整体并入。
- |        |           |           |             |
|--------|-----------|-----------|-------------|
| [0231] | 4,234,332 |           | Michaud     |
| [0232] | 4,294,604 |           | Evrard      |
| [0233] | 4,530,714 | A 7/1985  | Kolc等人      |
| [0234] | 5,024,689 | A 6/1991  | Sutton等人    |
| [0235] | 5,106,984 |           | Halpen      |
| [0236] | 5,352,265 | A 10/1994 | Weston等人    |
| [0237] | 5,364,438 | A 11/1994 | Weston等人    |
| [0238] | 5,698,003 | A 12/1997 | Omilinsky等人 |
| [0239] | 6,488,734 |           | Barth       |

---

[0240]	6,830,603	B2	12/2004	Whitehurst等人
[0241]	2004/0163434A1	8/2004	Quin	
[0242]	2006/0185411	A1	8/2006	Hojjatie等人
[0243]	2007/0157689	A1	7/2007	Sutton等人
[0244]	2007/0295047	A1	12/2007	Sutton
[0245]	8,133,294	B2	4/2012	Whitehurst等人
[0246]	8,562,711			Sutton
[0247]	国外专利文献			
[0248]	WO WO 2008/000196	12008		

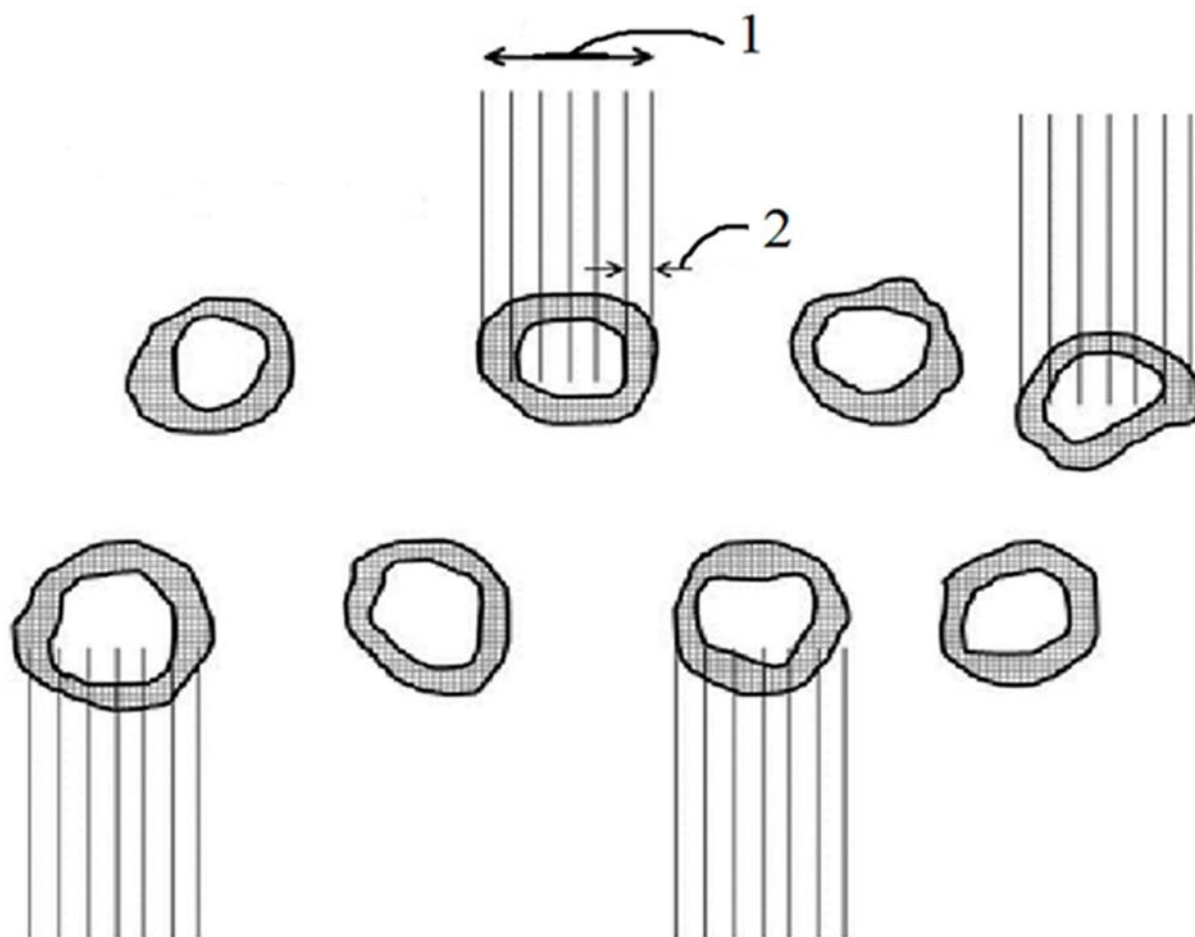


图1