

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041686**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.22

(51) Int. Cl. *C05G 3/08* (2006.01)

(21) Номер заявки
202090466

(22) Дата подачи заявки
2018.08.17

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛУЧШЕННЫХ 3,4-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛФОСФАТНЫХ СОСТАВОВ**

(31) **PCT/EP2017/070959**

(56) CN-A-105452199

(32) **2017.08.18**

WO-A1-2015081116

(33) **EP**

WO-A1-2016207210

(43) **2020.07.03**

DE-U1-202014003261

(86) **PCT/IB2018/056214**

WO-A2-9805607

(87) **WO 2019/035069 2019.02.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
**Шнайдер Карл-Хайнрих, Пасда
Грегор, Церулла Вольфрам, Шмид
Маркус, Лоэ Даниэлла, Виссемайер
Александр, Стал Мартен, Наве
Барбара, Клодвиг Клаудия (DE)**

(74) Представитель:
**Веселицкий М.Б., Веселицкая И.А.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу получения состава F для снижения нитрификации. Настоящее изобретение также относится к составу F, получаемому способом в соответствии с изобретением. Кроме того, изобретение относится к способу получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации, и к смеси удобрения и ингибитора нитрификации, получаемой данным способом. Более того, изобретение относится к способу внесения удобрений в сельскохозяйственную почву.

B1

041686

041686

B1

Изобретение относится к способу получения состава F для снижения нитрификации, содержащего 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат, путем смешивания раствора S, содержащего 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат и 3,4-диметил-1Н-пиразол, с подходящим количеством воды и фосфорной кислоты. Настоящее изобретение также относится к составу F, получаемому способом в соответствии с изобретением. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации путем обработки по меньшей мере одного удобрения составом F в соответствии с настоящим изобретением, и к смеси удобрения и ингибитора нитрификации, получаемой этим способом. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу внесения удобрений в сельскохозяйственную почву путем внесения по меньшей мере одного удобрения и состава F, в соответствии с изобретением, на указанную почву или путем нанесения смеси удобрения и ингибитора нитрификации в соответствии с изобретением на указанную почву.

Настоящее изобретение дополнительно относится к раствору S, содержащему 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат и 3,4-диметил-1Н-пиразол, способу получения указанного раствора, и к раствору S, полученному указанным способом.

Нитрификация азотсодержащих соединений - это явление, снижающее эффективность удобрения почвы азотсодержащими соединениями.

При нитрификации N-содержащие соединения разлагаются бактериями. Таким образом, содержащийся в них азот окисляется и больше не доступен для потребления сельскохозяйственными культурами.

Одним из распространенных подходов к снижению нитрификации является применение ингибиторов нитрификации в почве. В частности, удобрения могут быть обработаны ингибиторами нитрификации для снижения нитрификации, когда удобрение вносится в почву.

В EP 1138388 A1 раскрыто использование пиразолов, таких как 3,4-диметилпиразол (DMP) или 3,4-диметилпиразолфосфат, в качестве ингибиторов нитрификации.

В EP 1332695 A2 описан способ получения композиции удобрения, содержащей ингибитор нитрификации на основе пиразола, путем обработки удобрения раствором ингибитора нитрификации при повышенных температурах.

В EP 1340738 A1 раскрыт способ получения композиции удобрения, содержащей ингибитор нитрификации, путем обработки удобрения раствором ингибитора нитрификации в специальном смесителе.

Однако составы для обработки удобрения ингибитором нитрификации, описанные в предшествующем уровне техники, имеют недостатки. В частности, желательно, чтобы составы также были пригодны для использования при более низких температурах. Однако, если используют составы, содержащие 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат в качестве ингибитора нитрификации, кристаллизация ингибитора нитрификации при более низких температурах вызывает проблемы. Соответственно, существует необходимость в улучшении холодоустойчивости составов, содержащих 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат, и в обеспечении удобного способа получения стабильных составов, содержащих 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат.

Ввиду вышеизложенного целью настоящего изобретения было создание способа получения холодоустойчивого состава, содержащего 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат. В связи с этим также была поставлена задача обеспечить способ, который может быть удобно осуществлен, исходя из устойчивого при хранении вещества-предшественника и без необходимости подведения тепла.

Кроме того, целью настоящего изобретения было предложить состав, содержащий 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат с преимущественными свойствами в отношении холодоустойчивости, и который подходит для получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации, включающей по меньшей мере одно удобрение и 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат. В связи с этим целью настоящего изобретения было также получение состава, содержащего 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат, который подходит для обработки по меньшей мере одного удобрения, в то время как проблема спекания, т.е. засорения, вследствие обработки составом, может быть уменьшена.

Кроме того, целью было обеспечить вещество-предшественник состава, включающего 3,4-диметил-1Н-пиразол, где указанное вещество-предшественник можно легко превратить в состав, содержащий 3,4-диметил-1Н-пиразол и устойчивый при хранении.

Вышеуказанные цели были достигнуты настоящим изобретением. В одном варианте настоящее изобретение относится к способу получения состава F для снижения нитрификации, где указанный состав F содержит от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, от 10 до 50% по массе фосфорной кислоты и от 10 до 60% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу состава F, где способ включает стадию смешивания раствора S, содержащего от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола и от 10 до 30% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S, с водой и фосфорной кислотой.

Было обнаружено, что раствор S является ценным веществом-предшественником для получения состава F, поскольку раствор S устойчив при хранении, хотя он все еще содержит большое количество активного ингредиента в форме 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата (DMPP) и 3,4-диметил-1Н-пиразола (DMP). Кроме того, способ, в соответствии с изобретением, обеспечивает состав F с выгодными свойствами в отношении холодоустойчивости. Кроме того, способ является предпочтительным, поскольку не требуется подводить тепло для получения состава F в форме раствора.

В другом варианте настоящее изобретение относится к составу F, содержащему от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, от 30 до 50% по массе фосфорной кислоты и от 10 до 60% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F, который можно получить способом в соответствии с настоящим изобретением.

Состав F, полученный в соответствии со способом по настоящему изобретению, обладает преимущественными свойствами в отношении холодоустойчивости по сравнению с составом, полученным растворением кристаллического DMPP.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации, содержащей по меньшей мере одно удобрение и 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат, путем обработки по меньшей мере одного удобрения составом F, полученным в соответствии с настоящим изобретением.

Способ является предпочтительным, поскольку состав F может наноситься на удобрение, в то время как проблема спекания, т.е. засорения, вследствие обработки состава, может быть уменьшена.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к смеси удобрения и ингибитора нитрификации, получаемой способом получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации в соответствии с изобретением.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к способу внесения удобрений в сельскохозяйственную почву путем внесения по меньшей мере одного удобрения и состава F в соответствии с изобретением на указанную почву или путем нанесения смеси удобрения и ингибитора нитрификации в соответствии с изобретением на указанную почву.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к применению состава F в соответствии с настоящим изобретением, для снижения нитрификации.

В другом варианте настоящее изобретение относится к раствору S, содержащему от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола, и от 10 до 30% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

Как обсуждалось выше, раствор S является ценным веществом-предшественником для получения состава F в соответствии со способом изобретения.

В другом варианте, следовательно, настоящее изобретение также относится к применению раствора S, как определено в настоящем документе, для получения состава F в соответствии с настоящим изобретением.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к способу получения раствора S, как указано выше, путем добавления 3,4-диметил-1Н-пиразола к смеси, содержащей фосфорную кислоту и воду, при температуре от 30 до 80°C, где 3,4-диметил-1Н-пиразол обеспечивают в количестве от 63 до 81% по массе, фосфорную кислоту обеспечивают в количестве от 5 до 11% по массе, и воду обеспечивают в количестве от 10 до 30% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу полученного раствора S. В еще одном варианте настоящее изобретение относится к раствору S, полученному вышеуказанным способом.

Термин "ингибитор нитрификации" следует понимать как химическое вещество, которое замедляет или останавливает процесс нитрификации. Соответственно, ингибиторы нитрификации замедляют естественное превращение аммония в нитрат, подавляя активность бактерий, таких как *Nitrosomonas* spp. Используемый здесь термин "нитрификация" следует понимать как биологическое окисление аммиака (NH_3) или аммония (NH_4^+) кислородом в нитрит (NO_2^-) с последующим окислением этих нитритов в нитраты (NO_3^-) микроорганизмами. Помимо нитрата (NO_3^-) закись азота также образуется при нитрификации. Нитрификация является важным этапом в круговороте азота в почве. Таким образом, ингибирование нитрификации может также уменьшить потери N_2O . Термин "ингибитор нитрификации" считается эквивалентным применению такого соединения для снижения нитрификации. Термин "снижающаяся нитрификация" или "снижение нитрификации" в контексте настоящего описания относится к замедлению или остановке процессов нитрификации, например, замедляя или устраняя естественное превращение аммония в нитрат. Такое снижение может быть полным или частичным устранением нитрификации на растении или участке, где применяется ингибитор или композиция, содержащая указанный ингибитор. Например, частичное удаление может привести к остаточной нитрификации на или в растении, или в почве или на почве или почвенных заменителях, где растение растет или должно расти примерно от 90 до 1%, например 90, 85, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10% или менее 10%, например 5% или менее 5% по сравнению с контрольной ситуацией, когда ингибитор нитрификации не используется. В некоторых вариантах осуществления частичное удаление может привести к остаточной нитрификации на или в растении, или в почве, или на почве, или почвенных заменителях, где растение растет или должно расти, менее 1%, например, на уровне 0,5%, 0,1% или менее по сравнению с контрольной ситуацией, когда ингибитор нитрификации не используется.

В контексте настоящего изобретения 3,4-диметил-1Н-пиразол действует как ингибитор нитрификации. Состав F в соответствии с настоящим изобретением содержит 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат вместо 3,4-диметил-1Н-пиразола, поскольку фосфатная соль обладает пониженной летучестью. Однако в почве 3,4-диметил-1Н-пиразол является активным видом. Следовательно, состав F в соответствии с настоящим изобретением подходит для снижения нитрификации. Предпочтительно состав F представляет собой раствор, то есть содержит 3,4-диметил-1Н-пиразол в растворенной форме.

Используемый здесь термин "состав F для снижения нитрификации" относится к составу, предпочтительно к раствору, как определено здесь, который является подходящим, например, содержит эффективные концентрации и количества ингибитора нитрификации, в частности 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, для снижения нитрификации в любом контексте или среде, в которой может происходить нитрификация. В одном варианте осуществления нитрификация может быть сокращена в или на или около локуса растения. Как правило, нитрификация может быть сокращена в корневой зоне растения. Однако область, в которой может происходить такое снижение нитрификации, не ограничивается растениями и их окружающей средой, но может также включать любую другую среду обитания нитрифицирующих бактерий или любой участок, в котором можно обнаружить нитрифицирующие ферментативные активности или они могут функционировать в целом например, очистные сооружения, биогазовые установки, стоки животных из продуктивного скота, например коров, свиней и т.д. "Эффективные количества" или "эффективные концентрации" ингибиторов нитрификации, как они определены здесь, могут быть определены в соответствии с подходящими тестами *in vitro* и *in vivo*, известными специалисту в данной сфере. Эти количества и концентрации могут быть скорректированы в зависимости от местоположения, растения, почвы, климатических условий или любого другого подходящего параметра, который может влиять на процессы нитрификации.

Состав F дополнительно содержит фосфорную кислоту. Используемый здесь термин "фосфорная кислота" предпочтительно относится к ортофосфорной кислоте, то есть H_3PO_4 , которая обычно используется в форме водного раствора, содержащего 85 мас. % ортофосфорной кислоты.

Составы F проявляют полезные свойства в отношении холодоустойчивости. Используемый здесь термин "стабильность в условиях холода" относится к стабильности состава F с точки зрения кристаллизации 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата (DMPP) при более низких температурах. Холодоустойчивость считается хорошей, если кристаллизация происходит только при температуре ниже 20°C. Холодоустойчивость может быть проверена следующим образом. Образцы состава F1 хранятся при разных температурах в течение 1 недели. Затем добавляют следовые количества затравочных кристаллов DMPP и смесь хранят в течение еще одной недели при той же температуре. Затем образцы визуальным образом исследуются на наличие кристаллов. Высокая холодоустойчивость в сочетании с высокой концентрацией DMPP состава F является выгодной, поскольку композиция должна преимущественно находиться в форме раствора, чтобы ее можно было легко наносить на почву или использовать для обработки удобрения. Что касается обработки удобрения, в то же время требуется, чтобы концентрация DMPP была как можно выше, чтобы уменьшить спекание, то есть засорение. Поэтому холодоустойчивость имеет особое значение в связи с этим.

Используемый здесь термин "удобрение" следует понимать как химические соединения, применяемые для стимулирования роста растений и фруктов. Удобрения обычно вносятся либо через почву (для поглощения корнями растений), через почвенные заменители (также для поглощения корнями растений), либо путем внекорневой подкормки (для поглощения через листья). Термин также включает смеси одного или нескольких различных типов удобрений, как указано ниже. Термин "удобрения" можно подразделить на несколько категорий, в том числе: а) органические удобрения (состоящие из разложившихся веществ растений/животных), б) неорганические удобрения (состоящие из химических веществ и минералов) и в) удобрения, содержащие мочевины.

Органические удобрения включают навоз, например жидкий навоз, полужидкий навоз, биогазовый навоз, стабильный навоз или соломенный навоз, жидкий навоз, червячные отливки, торф, морские водоросли, компост, сточные воды и гуано. Зеленые удобрения также регулярно выращиваются для добавления питательных веществ (особенно азота) в почву. Производимые органические удобрения включают компост, кровяную муку, костную муку и экстракты морских водорослей. Другими примерами являются расщепленные ферментом белки, рыбная мука и перьевая мука. Расщепление растительных остатков прошлых лет является еще одним источником плодородия. Кроме того, неорганические удобрения также считаются природными минералами, такими как горный фосфат, сульфат калия и известняк.

Неорганические удобрения обычно производятся с помощью химических процессов (таких как процесс Хабера), также с использованием естественных отложений, при их химическом изменении (например, концентрированный тройной суперфосфат). Природные неорганические удобрения включают чилийскую селитру, горный фосфат, известняк и сырые калийные удобрения.

Мочевиносодержащим удобрением в определенных вариантах осуществления может быть мочевина, мочевиновый формальдегид, безводный аммоний, карбамидо-аммиачная смесь (UAN), мочевина сера, удобрения на основе мочевины NPK или мочевино-аммоний сульфат. Также предусмотрено использование мочевины в качестве удобрения. В случае, когда мочевиносодержащие удобрения или мочевина ис-

пользуются или предоставляются, особенно предпочтительно, чтобы ингибиторы уреазы, как определено здесь выше, могли добавляться или дополнительно присутствовать, или использоваться одновременно или в сочетании с мочевиносодержащими удобрениями.

Удобрения могут быть обеспечены в любой подходящей форме, например, в виде твердых гранул с покрытием или без покрытия, в жидкой или полужидкой форме, в виде распыляемого удобрения или путем фертигации и т.д. Следует понимать, что можно использовать различные комбинации удобрений.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления удобрение представляет собой аммоний-содержащее удобрение.

Термин "обработка удобрения составом F" относится к обработке удобрения составом F для нанесения ингибитора нитрификации, то есть DMPP, на удобрение. Подходящие способы обработки известны специалисту в данной сфере и могут включать, например, протравливание, нанесение покрытия, гранулирование, нанесение пыли или вымачивание. В конкретном варианте осуществления обработка может представлять собой покрытие удобрений составом F. Обработка может основываться на использовании способов грануляции, известных специалисту, например, грануляция в кипящем слое. После обработки получают "смесь удобрения и ингибитора нитрификации", которая предпочтительно находится в форме удобрения, покрытого ингибитором нитрификации, то есть DMPP.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения определены ниже. Предпочтительные варианты осуществления являются предпочтительными как отдельно, так и в сочетании друг с другом.

Как указано выше, настоящее изобретение относится в одном варианте к способу получения состава F для снижения нитрификации, где указанный состав F содержит

от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразол фосфата,

от 10 до 50% по массе фосфорной кислоты, и

от 10 до 60% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F, где способ включает стадию смешивания раствора S, содержащего

от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразол фосфата,

от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола, и

от 10 до 30% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу раствора S, с водой и фосфорной кислотой.

Следует понимать, что раствор S смешивают с подходящими количествами воды и фосфорной кислоты, чтобы получить желаемые массовые процентные количества ингредиентов состава F. Предпочтительно, раствор S добавляют к смеси, что содержит воду и фосфорную кислоту, с целью получения состава F.

Состав F, полученный в соответствии со способом настоящего изобретения, содержит

от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,

от 10 до 50% по массе фосфорной кислоты, и

от 10 до 60% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В одном предпочтительном варианте состав F содержит 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат (DMPP) в количестве от 25 до 45% по массе, более предпочтительно в количестве от 28 до 42% по массе, наиболее предпочтительно в количестве от 30 до 40% по массе, в частности предпочтительно в количестве от 32 до 38% по массе, в частности более предпочтительно в количестве от 33 до 37% по массе, в частности наиболее предпочтительно в количестве от 34 до 36% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В другом предпочтительном варианте состав F содержит фосфорную кислоту в количестве от 15 до 45% по массе, более предпочтительно в количестве от 25 до 45% по массе, наиболее предпочтительно в количестве от 30 до 45% по массе, в частности предпочтительно в количестве от 35 до 45% по массе, в частности более предпочтительно в количестве от 36 до 42% по массе, в частности наиболее предпочтительно в количестве от 37 до 39% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В другом предпочтительном варианте состав F содержит воду в количестве от 20 до 50% по массе, более предпочтительно от 20 до 40% по массе, наиболее предпочтительно от 27 до 29% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В предпочтительном варианте, состав F содержит

от 30 до 40% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,

от 35 до 45% по массе фосфорной кислоты и

от 20 до 40% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В более предпочтительном варианте состав F содержит

от 34 до 36% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,

от 37 до 39% по массе фосфорной кислоты и

от 27 до 29% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В еще более предпочтительном варианте состав F содержит примерно 35% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, примерно 38% по массе фосфорной кислоты и примерно 28% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В связи с вышеприведенным вариантом осуществления термин "примерно" относится к расхождению $\pm 0,5$, предпочтительно $\pm 0,2$.

Раствор S, который используется в качестве вещества-предшественника для получения состава F в способе настоящего изобретения, содержит

от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,

от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола и

от 10 до 30% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В одном предпочтительном варианте раствор S содержит 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат (DMPP) в количестве от 12 до 20% по массе, предпочтительно от 14 до 18% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В другом предпочтительном варианте раствор S содержит 3,4-диметил-1Н-пиразола (DMP) в количестве от 60 до 68% по массе, предпочтительно от 62 до 66% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В другом предпочтительном варианте раствор S содержит воду в количестве от 14 до 26% по массе, предпочтительно от 16 до 24% по массе, более предпочтительно от 18 до 22% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В предпочтительном варианте раствор S, который используется в качестве вещества-предшественника для получения состава F в способе настоящего изобретения, содержит

от 14 до 18% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,

от 62 до 66% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола, и

от 18 до 22% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В более предпочтительном варианте раствор S содержит примерно 16% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата, примерно 64% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола, и примерно 30% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В связи с вышеприведенным вариантом осуществления термин "примерно" относится к расхождению $\pm 0,5$, предпочтительно $\pm 0,2$.

В предпочтительном варианте способа осуществления изобретения от 20 до 30% по массе раствора S, от 15 до 25% по массе воды и от 40 до 60% по массе фосфорной кислоты смешивают друг с другом на стадии смешивания, в каждом случае в расчете на общее количество полученной смеси. Следует понимать, что количества воды и фосфорной кислоты выбираются таким образом, чтобы получить желаемый массовый процент компонентов состава F.

В более предпочтительном варианте смешивание раствора S с водой и фосфорной кислотой выполняют путем добавления раствора S к смеси воды и фосфорной кислоты.

Преимуществом стадии нагревания не требуется для получения состава F в форме раствора, то есть визуально свободной от кристаллов DMPP.

В предпочтительном варианте способа осуществления изобретения стадию смешивания раствора S с водой и фосфорной кислотой выполняют без применения нагрева.

Следует понимать, что способ настоящего изобретения может также включать получение раствора S.

В одном предпочтительном варианте способ, следовательно, дополнительно содержит стадию получения раствора S путем добавления 3,4-диметил-1Н-пиразола к смеси, что содержит фосфорную кислоту и воду при температуре от 30°C до 80°C, где 3,4-диметил-1Н-пиразол обеспечивают в количестве от 63 до 81% по массе, фосфорную кислоту обеспечивают в количестве от 5 до 11% по массе и воду обеспечивают в количестве от 10 до 30% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу полученного раствора S. Следует понимать, что температуру от 30 до 80°C не нужно применять на протяжении всей стадии добавления 3,4-диметил-1Н-пиразола (DMP) к смеси, содержащей фосфорную кислоту и воду, вместо этого первая порция DMP может быть добавлена при температуре ниже 30°C, например при 20-25°C, что приводит к осаждению DMPP, и затем смесь может быть нагрета до температуры от 30°C до 80°C, чтобы получить раствор, а затем может добавляться остаточное количество DMP.

Предпочтительно температура составляет от 40 до 70°C, более предпочтительно от 50 до 65°C.

В другом варианте настоящее изобретение относится к составу F, содержащему

от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,

от 30 до 50% по массе фосфорной кислоты, и

от 10 до 60% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F, который можно получить способом в соот-

ветствии с настоящим изобретением.

Состав F выгоден с точки зрения холодоустойчивости, что можно отнести к способу получения состава F в соответствии с настоящим изобретением. Предпочтительно кристаллизация 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата (DMPP) происходит только ниже 20°C.

В одном предпочтительном варианте состав F содержит 3,4-диметил-1H-пиразолфосфат (DMPP) в количестве от 25 до 45% по массе, более предпочтительно в количестве от 28 до 42% по массе, наиболее предпочтительно в количестве от 30 до 40% по массе, в частности предпочтительно в количестве от 32 до 38% по массе, в частности более предпочтительно в количестве от 33 до 37% по массе, в частности наиболее предпочтительно в количестве от 34 до 36% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В другом предпочтительном варианте состав F содержит фосфорную кислоту в количестве от 15 до 45% по массе, более предпочтительно в количестве от 25 до 45% по массе, наиболее предпочтительно в количестве от 30 до 45% по массе, в частности предпочтительно в количестве от 35 до 45% по массе, в частности более предпочтительно в количестве от 36 до 42% по массе, в частности наиболее предпочтительно в количестве от 37 до 39% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В другом предпочтительном варианте, состав F содержит воду в количестве от 20 до 50% по массе, более предпочтительно от 20 до 40% по массе, наиболее предпочтительно от 27 до 29% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В предпочтительном варианте состав F содержит от 30 до 40% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, от 35 до 45% по массе фосфорной кислоты и от 20 до 40% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В более предпочтительном варианте состав F содержит от 34 до 36% по массе 3,4-диметил-1H-пиразол фосфата, от 37 до 39% по массе фосфорной кислоты и от 27 до 29% по массе воды,

в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В еще более предпочтительном варианте состав F содержит примерно 35% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, примерно 38% по массе фосфорной кислоты и примерно 28% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.

В связи с вышеприведенным вариантом осуществления термин "примерно" относится к расхождению $\pm 0,5$, предпочтительно $\pm 0,2$.

Состав F может быть выгодно использован для обработки удобрения с целью получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации, которая подходит для удобрения сельскохозяйственных почв, и в то же время уменьшает нитрификацию.

Следовательно, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации, содержащей по меньшей мере одно удобрение и 3,4-диметил-1H-пиразолфосфат, путем обработки по меньшей мере одного удобрения составом F, как определено в настоящем документе.

Подходящие удобрения были определены выше. Предпочтительно удобрение представляет собой твердое или жидкое аммонийсодержащее неорганическое удобрение, такое как удобрение NPK, нитрат аммония, нитрат аммония кальция, нитрат сульфата аммония, сульфат аммония или фосфат аммония; твердое или жидкое органическое удобрение, такое как жидкий навоз, полужидкий навоз, биогазовый навоз, хлевный навоз и солоmistый навоз, червячные отливки, компост, морские водоросли или гуано, или мочевиносодержащее удобрение, такое как мочевина, мочевиновый формальдегид, безводный аммоний, карбамидо-аммиачная смесь (UAN), мочевина сера. Следует понимать, что также могут быть использованы различные комбинации удобрений.

Подходящие удобрения были определены выше. Предпочтительно удобрение покрыто составом F.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к смеси удобрения и ингибитора нитрификации, получаемой способом получения смеси ингибитора удобрения и нитрификации в соответствии с изобретением.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу удобрения сельскохозяйственной почвы путем внесения по меньшей мере одного удобрения и состава F в соответствии с изобретением на указанную почву или путем нанесения смеси удобрения и ингибитора нитрификации в соответствии с изобретением на указанную почву.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к применению состава F в соответствии с настоящим изобретением для снижения нитрификации.

В другом варианте настоящее изобретение относится к раствору S, как описано выше, который является ценным веществом-предшественником для получения состава F в соответствии с настоящим изобретением, где раствор S содержит от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1H-пиразола и от 10 до 30% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую

массу раствора S.

В одном предпочтительном варианте раствор S содержит 3,4-диметил-1H-пиразол фосфат (DMPP) в количестве от 12 до 20% по массе, предпочтительно от 14 до 18% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В другом предпочтительном варианте раствор S содержит 3,4-диметил-1H-пиразола (DMP) в количестве от 60 до 68% по массе, предпочтительно от 62 до 66% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В другом предпочтительном варианте раствор S содержит воду в количестве от 14 до 26% по массе, предпочтительно от 16 до 24% по массе, более предпочтительно от 18 до 22% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В предпочтительном варианте раствор S содержит от 14 до 18% по массе 3,4-диметил-1H-пиразол фосфата, от 62 до 66% по массе 3,4-диметил-1H-пиразола и от 18 до 22% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В более предпочтительном варианте раствор S содержит примерно 16% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, примерно 64% по массе 3,4-диметил-1H-пиразола и примерно 30% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.

В связи с вышеприведенным вариантом осуществления термин "примерно" относится к расхождению $\pm 0,5$, предпочтительно $\pm 0,2$.

Раствор S подходит для применения в получении состава F в соответствии с настоящим изобретением.

В другом варианте настоящее изобретение относится к способу получения раствора S, как указано выше, путем добавления 3,4-диметил-1H-пиразола к смеси, что содержит фосфорную кислоту и воду, при температуре от 30°C до 80°C, где 3,4-диметил-1H-пиразол обеспечивают в количестве от 63 до 81% по массе, фосфорную кислоту обеспечивают в количестве от 5 до 11% по массе и воду обеспечивают в количестве от 10 до 30% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу полученного раствора S.

Следует понимать, что температуру от 30 до 80°C не нужно применять на протяжении всей стадии добавления 3,4-диметил-1H-пиразола (DMP) к смеси, содержащей фосфорную кислоту и воду. Вместо этого первая порция DMP может быть добавлена при температуре ниже 30°C, например при 20-25°C, что приводит к осаждению DMPP, и затем смесь может быть нагрета до температуры от 30 до 80°C, чтобы получить раствор, а затем может быть добавлено остаточное количество DMP.

Предпочтительно температура составляет от 40 до 70°C, более предпочтительно от 50 до 65°C.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к раствору S, полученному способом получения раствора S, указанным выше.

Настоящее изобретение дополнительно иллюстрируется следующими примерами.

Примеры

Пример 1.

Получение раствора S1, содержащего примерно 16% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата (DMPP), примерно 64% по массе 3,4-диметил-1H-пиразола (DMP) и примерно 30% по массе воды, в расчете на общую массу раствора S1.

Следующие количества были применены в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

	Количество [% по массе]
DMP (а.и.: 98,0 %)	73,45 %
Ортофосфорная кислота (85 % в воде)	9,41 %
Вода	Добавить до 100 %

Воду и ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) загружали в сосуд с нагревателем. Измельченный DMP медленно добавляли при перемешивании, чтобы получить белую и вязкую смесь. Смесь нагревали до 60°C и завершали добавление DMP. Вязкость уменьшилась и был получен прозрачный коричневатый раствор с низкой вязкостью.

Пример 2.

Получение состава F1, содержащего примерно 35% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата (DMPP), примерно 38% по массе ортофосфорной кислоты и примерно 28% по массе воды, в расчете на общую массу состава F1, с использованием раствора S1.

Следующие количества были использованы в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

	Количество [% по массе]
Раствор S1 (DMPP: 16 %, DMP: 64 %)	24,17 %
Ортофосфорная кислота (85 % в воде)	55,65 %
Вода	Добавить до 100 %

Воду и ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) загружали в сосуд с нагревателем. Добавляли раствор S1. Температура увеличивается из-за энтальпии нейтрализации, так что, как правило, дополнительный нагрев не требуется. Получали светлый мутный раствор DMPP.

Холодоустойчивость тестировали следующим образом: образцы состава F1 помещали на хранение при различных температурах в течение 1 недели. Затем добавляли следы затравочных кристаллов DMPP и смесь хранили в течение еще одной недели при той же температуре. Затем образцы визуально исследовали на наличие кристаллов.

Было отмечено, что состав F1 кристаллизуется только при температуре ниже $20^{\circ}C$. Когда кристаллизованный раствор медленно нагревали, он становился прозрачным при примерно $25^{\circ}C$.

Сравнительный пример 3.

Получение состава F2, содержащего примерно 35% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата (DMPP), примерно 38% по массе ортофосфорной кислоты и примерно 28% по массе воды, в расчете на общую массу состава F2, исходя из кристаллического DMPP.

Следующие количества были использованы в соответствии с табл. 3.

Таблица 3

	Количество [% по массе]
DMPP (а.и.: 98.4 %)	35.73 %
Ортофосфорная кислота (85 % в воде)	44.19 %
Воду	Добавить до 100 %

Воду и ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) загружали в сосуд с нагревателем. Добавляли при перемешивании DMPP и растворяли. Нагрев до $60^{\circ}C$ требовался для полного растворения DMPP. Получали прозрачный раствор DMPP, который кристаллизовался при температуре ниже $30^{\circ}C$.

Холодоустойчивость тестировали, как описано в примере 2.

Было отмечено, что состав F2 кристаллизуется только при температуре ниже $30^{\circ}C$. Когда кристаллизованный раствор медленно нагревали, он становился прозрачным при примерно $40^{\circ}C$.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ получения состава F для снижения нитрификации, где указанный состав F содержит от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, от 10 до 50% по массе фосфорной кислоты и от 10 до 60% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу состава F, где способ включает стадию смешивания раствора S, содержащего от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1H-пиразола и от 10 до 30% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S, с водой и фосфорной кислотой.
- Способ по п.1, где состав F содержит от 30 до 40% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, от 35 до 45% по массе фосфорной кислоты и от 20 до 40% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу состава F.
- Способ по п.1 или 2, где раствор S содержит от 14 до 18% по массе 3,4-диметил-1H-пиразолфосфата, от 62 до 66% по массе 3,4-диметил-1H-пиразола и от 18 до 22% по массе воды, в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.
- Способ по любому из пп.1-3, где от 20 до 30% по массе раствора S, от 15 до 25% по массе воды и от 40 до 60% по массе фосфорной кислоты смешивают друг с другом на стадии смешивания, в каждом случае в расчете на общее количество полученной смеси, и где смешивание раствора S с водой и фосфорной кислотой предпочтительно выполняют путем добавления раствора S к смеси воды и фосфорной кислоты.
- Способ по любому из пп.1-4, где стадию смешивания раствора S с водой и фосфорной кислотой выполняют без применения нагрева.
- Способ по любому из пп.1-5, где способ дополнительно включает стадию получения раствора S путем добавления 3,4-диметил-1H-пиразола к смеси, содержащей фосфорную кислоту и воду, при температуре от $30^{\circ}C$ до $80^{\circ}C$, где 3,4-диметил-1H-пиразол обеспечивают в количестве от 63 до 81% по массе, фосфорную кислоту обеспечивают в количестве от 5 до 11% по массе и воду обеспечивают в количестве от 10 до 30% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу полученного раствора S.

7. Состав F, содержащий
от 10 до 50% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,
от 30 до 50% по массе фосфорной кислоты и
от 10 до 60% по массе воды,
в каждом случае в расчете на общую массу состава F,
который получен способом по любому из пп.1-5.
8. Состав F по п.7, содержащий
от 30 до 40% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,
от 35 до 45% по массе фосфорной кислоты и
от 20 до 40% по массе воды,
в каждом случае в расчете на общую массу состава F.
9. Способ получения смеси удобрения и ингибитора нитрификации, содержащей по меньшей мере одно удобрение и 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфат, путем обработки по меньшей мере одного удобрения составом F по п.7 или 8.
10. Смесь удобрения и ингибитора нитрификации, полученная способом по п.9.
11. Способ внесения удобрений в сельскохозяйственную почву путем внесения по меньшей мере одного удобрения и состава F по п.7 или 8 на указанную почву или путем нанесения смеси удобрения и ингибитора нитрификации по п.10 на указанную почву.
12. Раствор S, содержащий
от 10 до 22% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,
от 58 до 70% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола, и
от 10 до 30% по массе воды,
в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.
13. Раствор S по п.12, содержащий
от 14 до 18% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата,
от 62 до 66% по массе 3,4-диметил-1Н-пиразола и
от 18 до 22% по массе воды,
в каждом случае в расчете на общую массу раствора S.
14. Способ получения раствора S по п.12 или 13 путем добавления 3,4-диметил-1Н-пиразола к смеси, содержащей фосфорную кислоту и воду, при температуре от 30 до 80°C, где 3,4-диметил-1Н-пиразол обеспечивают в количестве от 63 до 81% по массе, фосфорную кислоту обеспечивают в количестве от 5 до 11% по массе и воду обеспечивают в количестве от 10 до 30% по массе, в каждом случае в расчете на общую массу полученного раствора S.

