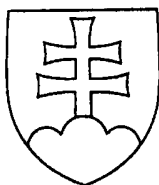


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
ÚŽITKOVÉHO VZORU

(11), (21) Číslo dokumentu:

75-2013

- (22) Dátum podania prihlášky: **26. 4. 2013**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(43) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 2. 2014**
Vestník ÚPV SR č.: **2/2014**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej patentovej prihlášky v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(96) Číslo európskej patentovej prihlášky:

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl. (2014.01):

C05C 11/00
C05B 15/00
C05G 1/00

(71) Prihlasovateľ: **Teren Ján, Ing., CSc., Bratislava - Rača, SK;**
Rokos Michal, Ing., Karlovice, CZ;

(72) Pôvodca: **Teren Ján, Ing., CSc., Bratislava - Rača, SK;**
Rokos Michal, Ing., Karlovice, CZ;

(54) Názov **Roztoky na potlačanie strát dusíka na báze dimetylpyrazol fosforečnanu**

(57) Anotácia:
Riešenie sa týka roztokov 3,4-dimetylpyrazol fosforečnanu (DMPP), ktoré potláčajú straty dusíka vznikajúce v dôsledku pôdných mikrobiologických procesov. Pre roztoky DMPP podľa tohto riešenia je charakteristické, že popri inhibične aktívnej látke obsahujú aspoň jednu z alkylsírných zlúčenín a/alebo močovinu. Ako zvlášť výhodné sa ukázalo, ak roztoky ako alkylsírnú zlúčeninu obsahujú dimetylsulfoxid, CH₃SOCH₃ (DMSO). Roztoky dimetylpyrazol fosfátu v zmysle riešenia je možné používať v súvislosti s výrobou a aplikáciou tuhých i kvapalných priemyselných, ako aj organických hnojív. Rovnako je vhodné ich využívať v súvislosti s úpravou pestovateľských substrátov.

SK 75-2013 U1

Roztoky na potlačanie strát dusíka na báze dimetylpyrazol fosforečnanu

Oblasť techniky

Riešenie sa týka roztokov obsahujúcich dimetylpyrazol fosfát, ktoré sú vhodné predovšetkým na potlačanie strát dusíka v pôde.

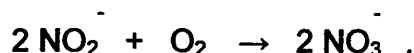
Doterajší stav techniky

Nitrifikácia je biologický - enzymatický proces, pri ktorom sa v pôde oxidujú dusíkaté látky prechodne na dusitany, ktoré sa v ďalšom oxidujú na dusičnany.

Prvý stupeň oxidácie na dusitany sa nazýva nitritácia a vykonáva ju nitritačná pôdna mikróflóra, reprezentovaná baktériami predovšetkým z rodov *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* a *Nitrospira*



Za druhý stupeň oxidácie dusitanov na dusičnany tzv. nitratáciu zodpovedajú pôdne nitrifikačné baktérie, reprezentované predovšetkým rodom *Nitrobacter*



Rozsiahlym výskumom sa postupne nahromadilo množstvo poznatkov o fyziologickej podstate a pôsobení nitrifikačnej mikróflóry, pričom sa dospelo k záveru, že nitrifikačné procesy sú veľmi citlivé na podmienky prostredia.

V našich podmienkach sa procesmi nitrifikácie zapodievali predovšetkým Káš, V. (Sborník ČAZ, 1939), Seifert, J. (Rostlinná výroba, 36, 1963) a Bielek, P. (Rostlinná výroba, 28, 1982, Dusík v pôde a jeho premeny, Príroda 1984).

Štúdiu inhibície nitrifikačných procesov sa z ekonomických i ekologických dôvodov venuje značná pozornosť. Zistilo sa, že viaceré chemické zlúčeniny sú schopné biologické procesy pôdnej oxidácie dusíka potláčať.

Z látok, ktoré sa uplatnili ako inhibitory týchto procesov je možno uviesť predovšetkým tieto :

Nitrapyrin : 2-chlóro-6-(trichlorómetyl)-pyridín - v praxi známy ako N-Serve,

DCD : dikyandiamid,

CMP : 1-karbamoyl-3-metylpyrazol a jeho hlavné metaboly :

MP : 3-methylpyrazol a **MPC** : 3-metylpyrazol-1-karboxamide,

Terazol : etridiazol 5-etoxy-3-trichlorometyl-1,2,4-thiadiazol, ktorý je

v poľnohospodárskej praxi skôr známejší je ako pôdny fumigant,

AM/AT/ATC : 4-aminotriazol,

CP : 2-kyanimino-4-hydroxy-6-metylpyrimidín,

ATS : tiosíran amónny, resp. síratan amónny (používa sa tiež jeho draselná a sodná modifikácia),

ZPTA : thiophosphoryl triamide,

THI : tiomočovina - CS(NH₂)₂,

GTU : guanyltiomočovina,

AMP : ammoniumpolykarboxylát,
 EU : etylén močovina ,
 hydrochinon,
 fenylacetylén ,
 fenylfosforo diamidát,
 NCU : filtračný koláč plodov „neem“ a tiež niektoré ďalšie.

Koncom uplynulého tisícročia bola viacerými pokusmi preukázaná inhibičná účinnosť zlúčeniny : 3,4 – dimetylpyrazol fosforečnan (DMPP) , ktorá bola vyvinutá nemeckou firmou BASF v spolupráci s viacerými univerzitami a výskumnými pracoviskami. Jednou zo základných publikácií, v ktorej bola predmetná zlúčenina prezentovaná ako účinný inhibítor nitrifikácie bola práca : ZERULLA,W. a kolektív : „3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture“, Biol.Fertil Soils 34 (2), 79-84 (2001).

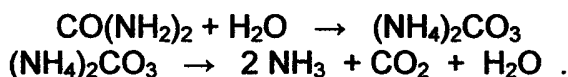
V ďalšom období bol publikovaný celý rad odborných prác zameraných na porovnanie účinnosti DMPP zo známymi a už v praxi používanými zlúčeninami. Z publikácií tohto typu možno uviesť napríklad referát austrálskych a čínskych vedcov (Suter, H. a kol.) prednesený v rámci 19.svetového kongresu o pôde (1.-6. august 2010, Brisbane, Austrália), v ktorom bola s pozitívnym výsledkom porovnávaná inhibičná účinnosť DMPP s dnes už tradičným dikyandiamidom (DCD).

Už v roku 2001 bol 3,4-dimetylpyrazol fosfát (DMPP) ako nový inhibítor nitrifikácie registrovaný v Nemecku, Rakúsku, Belgicku, Francúzsku, Taliansku, Španielsku a Holandsku (Wissemeier,A.H. a kol. : Plant nutrition – Food security and sustainability of agro-ecosystems, 702-703, 2001).

3,4-dimetylpyrazol fosfát (DMPP) , C₅H₁₁N₂O₄P (CAS No. 202842 – 98 - 6) je bielou jemno kryštalickou látkou, pomerne dobre rozpustnou vo vode a alkohole (pri teplote miestnosti sa vo vode rozpustí viac ako 11 hmot.% látky), vodný roztok má kyslú chemickú reakciu (pH : cca 3,0). Teplota topenia DMPP je 165 až 169 °C. Na potlačanie nitrifikačných procesov v pôde sa obvyčajne odporúča dávkovať 0,5 – 1,5 kg DMPP na hektár. DMPP sa často používa v kombinácii s ďalšou inhibične účinnou látkou. V praxi sú značne rozšírené kombinácie DMPP s dikyandiamidom (DCD) , N-(n-butyl) triamidom kyseliny tiofosforečnej (NBTP, alebo NBPT), 1-karbamyl-3-metylpyrazolom (CMP) a 4-aminotriazolom (AM,AT).

Rozklad močoviny na uhličitan amónny bol známy už koncom 18. storočia, avšak až L.Pasteur v roku 1862 dokázal jeho biochemický charakter – objavil v kvasiacom moči guľôčkovú baktériu, ktorú nazval (*Torula ammoniacale*) a považoval ju za jediného pôvodcu rozkladu močoviny. Neskôr bolo popísaných mnoho baktérií, ktoré rozkladajú močovinu – tieto boli zahrnuté do zvláštnej fyziologickej skupiny ureobaktérií. Najviac je týchto baktérií v dobrých humózných pôdach, v maštaľnom hnoji a v komunálnych odpadových vodách.

Zistilo sa, že urobaktérie štiepia močovinu v prítomnosti enzýmu ureáza a v prítomnosti vody na uhličitan amónny, ktorý sa ďalej rozkladá na amoniak, oxid uhličitý a vodu :



Keď sa močovina a tiež i ďalšie hnojivá obsahujúce dusík v amidickej forme aplikujú do pôdy dochádza k hydrolytickému enzymatickému rozkladu vplyvom enzýmu ureáza na amoniak, oxid uhličitý a vodu. Plynné produkty tohto rozkladu sa prítom

v podstatnej miere dostávajú do atmosféry, pričom nielen znižujú využiteľnosť aplikovanej dusíkatej zložky, ale navyše negatívne ovplyvňujú procesy v atmosfére. Z uvedených dôvodov sa venuje štúdiu inhibície procesov ureázy značná pozornosť. Zistilo sa, že viaceré chemické zlúčeniny sú schopné biologické procesy enzymatickej hydrolýzy amidického dusíka potláčať.

V súčasnosti je známa účinnosť celého radu chemických zlúčenín na inhibovanie procesov enzymatickej hydrolýzy dusíka viazaného v amidickej forme.

Napríklad pre dosiahnutie vysokej účinnosti na inhibíciu procesov ureázy sa ukázalo ako osobitne vhodné ak prípravok popri už tradične používanom N-(n-butyl) triamide kyseliny tiofosforečnej (NBPT) obsahuje tiež predovšetkým 3,4-dimetylpyrazol fosfát (DMPP). V tejto súvislosti sa odporúča, aby hmotnostný pomer medzi uvedenými účinnými látkami DMPP : NBPT bol blízky 5.

Zvýšenie využiteľnosti aplikovaného dusíka a zníženie emisií oxidov dusíka do atmosféry, odporúča svojím Nariadením č.223 / 2012 zo 14.marca 2012 tiež Európska komisia.

I keď, ako je už i z uvedeného zrejme, použitie 3,4-dimetylpyrazol fosfátu na inhibíciu nežiadúcich enzymatických procesov pôde je známe a i v praxi využívané, z publikovaných prác nie je vždy dostatočne jasné a akej forme sa táto zlúčenina v podmienkach poľnohospodárskej praxe používa.

V prípade tuhých priemyselných a organických – hospodárskych hnojív, ako aj pestovateľských substrátov, s ohľadom na kryštalický charakter DMPP, je možné túto inhibične účinnú látku v požadovanom množstve pridávať i v neupravenej forme, aj keď je takto len ťažko možné zabezpečiť požadovaný stupeň homogenity uvedeným spôsobom pripravovanej zmesi.

Ako bolo už skôr uvedené, 3,4-dimetylpyrazol fosfát (DMPP) je pomerne dobre rozpustný vo vode čo umožňuje jeho pridávanie do kvapalných hnojív i priamo v jeho koncentrovanej – tuhej forme. Tento spôsob aplikácie DMPP však nie vždy zaručuje, že pridávaná látka sa v požadovanom rozsahu a tiež dostatočne rýchlo rozpustí. Nedostatočné rozpustenie DMPP v aplikačnej zmesi môže byť zdrojom celého radu ťažkostí (nedostatočná účinnosť prípravku, problémy so správnou funkciou použíwanej aplikačnej techniky a pod.). Problémy s nedostatočnou rozpustnosťou DMPP možno očakávať hlavne vtedy, ak obsah vody v sústave bude nízky (napr. pôdna aplikácia priemyselných kvapalných hnojív v ich neriedenom stave, pôdna aplikácia tekutých exkrementov hospodárskych zvierat a pod.).

Podstata technického riešenia

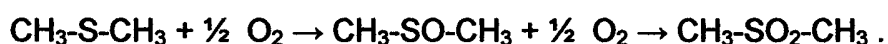
Uvedené nedostatky doposiaľ použitých riešení týkajúce sa doposiaľ využívaných sústav obsahujúcich 3,4-dimetylpyrazol fosfát (DMPP) možno v značnej miere eliminovať využitím tohoto riešenia.

Pre prípravky v zmysle riešenia je charakteristické, že obsahujú roztoky 3,4-dimetylpyrazol fosfátu (DMPP), pričom tieto roztoky obsahujú aspoň jednu z alkylsírnych zlúčenín a / alebo močovinu. Takéto roztoky sú vhodné predovšetkým na inhibíciu nežiadúcich mikrobiologických – enzymatických pôdnych procesov, ktorých dôsledkom sú straty pôdneho dusíka a negatívne ovplyvňovanie globálnej atmosféry.

Preukázalo sa, že je osobitne vhodné, ak sa ako roztoky 3,4-dimetylpyrazol fosfátu (DMPP) v zmysle riešenia obsahujú dimetylsulfoxid, CH_3SOCH_3 (DMSO).

Dimetylsulfoxid, CH_3SOCH_3 (DMSO), dimetylsulfid - dimetyltioéter, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (DMS) a dimetylsulfón - metylsulfonylmetán $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ (MSM) v súčasnosti patria medzi v praxi najrozšírenejšie alkylsírne zlúčeniny.

Uvedené alkylsírne zlúčeniny vznikajú spontánne v zemskej atmosfére. Niektoré typy morských rias totiž produkujú ako degradačný produkt sírných zlúčenín dimetylsulfid (DMS) a keďže sa jedná o značne prchavú látku (teplota varu len +38 až +40 °C) táto látka uniká do atmosféry, kde tvorí až 60 % celkového kolobehu síry na Zemi. Dimetylsulfid (DMS) sa však účinkom ultrafialového žiarenia samovoľne oxiduje najprv na dimetylsulfoxid (DMSO) a tento vplyvom ďalšej oxidácie prechádza až na chemicky stabilný dimetylsulfón, ktorý sa nie celkom správne zvykne označovať i ako metylsulfonylmetán (MSM) :



Pokiaľ DMS a DMSO sú pri teplote miestnosti kvapalnými látkami, MSM je už látkou kryštalickou, ktorá sa však vyznačuje veľmi dobrou rozpustnosťou vo vode. Predmetné alkylsírne zlúčeniny sa v podobe dažďových a snehových zrážok dostávajú do pôdy i do vody a tým i do potravinového reťazca zvierat a ľudí. Takto možno vysvetliť prítomnosť týchto látok vo všetkých živých organizmoch, vrátane ľudského. Takto možno vysvetliť, prečo čerstvé ovocie, zelenina a i ďalšie potraviny obsahujú značné množstvo alkylsírných zlúčenín (1 – 4 mg MSM kg ovocia, a čerstvej zeleniny, 2-5 mg MSM v čerstvom nepasterizovanom mlieku). Tiež v krvnom obehú dospelého človeka je prirodzená hladina MSM do 0,2 mg na kg. Vedci dokázali, že existuje minimálna koncentrácia alkylsírných zlúčenín v krvi, ktorá je potrebná na udržanie základných životných funkcií a na ochranu tkanív (Jacob,S.W. : Current Status of MSM in Medicine, Am.Acad.Med.Prev.,1983, Jacob,S.W.-Herschler,R.J. : Introductory Remarks-Dimethylsulfoxide after Twenty Years, Ann.N.Y.Acad.Sci., 1983). Nízka hladina alkylsírných zlúčenín v organizme súvisí so stavmi bližšie nešpecifikovanej únavy, depresiou, zvýšenou citlivosťou na fyzický i psychický stres a s viacerými degeneratívnymi ochoreniami (Mindell,E.L. : The MSMiracle.Enhance Your Health with Organic Sulfur,Keats Publishing, Inc.Connecticut,USA,1997, Ley,B.M. : The Forgotten Nutrient MSM-on Our Way Back to Health with Sulfur, BL Publications, California, 1998).

Na základe pozoruhodných zistení priaznivého vplyvu alkylsírných zlúčenín na živé organizmy vznikla Medical Information Foundation, ktorej riaditeľom je lekár Paul Klein Breteler so sídlom v Holandsku. Podľa publikovaných údajov tejto organizácie napríklad stupeň toxicity MSM patrí medzi najnižšie.

Predmetná organizácia napríklad uvádza, že MSM bol počas 30 dní podávaný dobrovoľníkom v dávke 1 g na kilogram telesnej hmotnosti, pričom nebol pozorovaný žiadny prejav toxicity. Rovnako intravenózne aplikácie v dávke 0,5 gramu na kilogram telesnej hmotnosti, päť dní v týždni, nevyvolali u ľudí žiadne toxické účinky. U myši bola ako smrtiaca dávka MSM stanovená ako (DL_{50}) 20 gramov na kilogram ich telesnej hmotnosti.

Medical Information Foundation navyiac napríklad odporúča na eliminovanie celého radu zdravotných problémov u ľudí i zvierat užívať buď dimetylsulfoxid (DMSO), alebo vzhľadom na ľahšiu a príjemnejšiu aplikačnú formu dimetylsulfón – metylsulfonylmetán (MSM). Vo väčšine prípadov sa na začiatku liečby odporúča

užívať dve tablety po 500 mg MSM a to dva razy denne. Pre zaujímavosť je potrebné uviesť, že bolo dokázané, že účinnosť MSM sa zvyšuje a spája s vitamínom C.

Priemyselná výroba alkylsírných zlúčenín v zmysle riešenia súvisí s chemickým spracovaním dreva, resp. s výrobou celulózy. Štúdiom týchto procesov sa podrobnejšie zaoberali asi pred päťdesiatimi rokmi dvaja chemici pracujúci pre celulóžku a papiereň Crown Zellerbach Corporation. Boli to Dr. Stanley Jacob a Dr. Robert Hercher, ktorí boli vedením podniku požiadaní, aby našli uplatnenie pre jeden z hlavných odpadných produktov výrobného procesu. Títo výskumníci prišli na to, že oxidáciou lignínu sa produkuje dimetylsulfoxid (DMSO).

Základom výroby alkylsírných zlúčenín v zmysle riešenia je demetylácia sulfátových lignínov pomocou aniónov : SH a CH₃S. Demetylácia lignínov má charakter nukleofilnej substitúcie. V závislosti od podmienok demetalizácie (tlak, teplota, pH) sa tvorí rôzny podiel dimetylsulfidu, CH₃-S-CH₃ (DMS), metylmerkaptánu, CH₃SH (MM) a dimetyldisulfidu, CH₃-S-S-CH₃ (DMDS).

Najdôležitejším produktom je dimetylsulfid (DMS), z ktorého oxidáciou sa pripravuje dimetylsulfoxid, CH₃SOCH₃ (DMSO), resp. dimetylsulfón - metylsulfonylmetán, CH₃SO₂CH₃ (MSM).

Dimetylsulfoxid (DMSO) je polárnym (hydrofilným) aprotickým rozpúšťadlom, ťažším než voda (merná hmotnosť-hustota pri teplote miestnosti 1,092 g/cm³), s relatívne vysokou teplotou varu pri normálnom tlaku (189 °C) a vysokou hodnotou dipólového momentu (4,7 D).

Vzhľadom na schopnosť alkylsírných zlúčenín podľa riešenia, a hlavne dimetylsulfidu (DMSO), veľmi rýchlo penetrovať kožou a bunecnými stenami vôbec, našli tieto zlúčeniny pomerne široké uplatnenie tiež vo farmácii a kozmetike.

Od roku 1961 sa DMSO využíva tiež v súvislosti s transplantáciami orgánov (Dr. Jacob).

Alkylsírne zlúčeniny v zmysle riešenia pozitívne ovplyvňujú prienik rastlinných živín a aplikovaných agrochemikálií do systému ošetrovaných rastlín. Výsledky mikrobiologických štúdií tiež naznačujú, že predmetné alkylsírne zlúčeniny priaznivo ovplyvňujú využiteľnosť aplikovaného dusíka, keďže inhibujú inak bežné procesy spôsobujúce straty tejto základnej rastlinnej živiny (procesy nitrifikácie a ureázy). Na uvedené skutočnosti poukazuje okrem mnohých ďalších, napríklad práca : LISA Y. JULIE TTE, MICHAEL R. HYMAN, AND DANIEL J. : „Inhibition of Ammonia Oxidation in Nitrosomonas europaea by Sulfur Compounds: Thioethers Are Oxidized to Sulfoxides by Ammonia Monooxygenase“ (APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICRO-BIOLOGY, Nov. 1993, p. 3718-3727 Vol. 59, No. 11). Uvedené skutočnosti vytvárajú predpoklady pre synergické pôsobenie 3,4-dimetylpyrazol fosfátu ako hlavnej inhibičnej používanej aktívnej látky a alkylsírných zlúčenín používaných ako súčasť jej rozpúšťadla.

Ukázalo sa, že je účelné ak obsah dimetylsulfoxidu, CH₃SOCH₃ (DMSO) v roztokoch dimetylpyrazol fosfátu podľa riešenia predstavuje minimálne 0,1 a maximálne 85 hmotnostných percent.

Príklady uskutočnenia technického riešenia

Ďalej uvedené príklady ozrejmujú a dokumentujú predmetné riešenie, ale neobmedzujú nároky na jeho ochranu.

Príklad 1

Do nádoby opatrenej miešaním sa predložilo 61,6 kg technického dimetylsulfoxidu (DMSO) a za miešania sa postupne pridalo 28,1 kg technického 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP) vo forme takmer bieleho kryštalického prášku. Získala sa kryštalická suspenzia kyslej chemickej reakcie (pH cca 4,0). Za účelom čiastočnej neutralizácie sa postupne pridalo 10,2 kg technického trietanolamínu. Uvedeným spôsobom bol pripravený číry, svetlo žltý roztok, ktorý obsahoval 28,1 hmot. % DMPP. Pripravený roztok mal slabú kyslú chemickú reakciu (pH : 5,87 / 29,8 °C). Uvedeným spôsobom pripravený kvapalný koncentrát – prostriedok určený na inhibíciu pôdnej nitrifikácie bol bez problémov miešateľný s kvapalnými hnojivami na báze dusičnanu amónneho a močoviny.

Príklad 2

Do nádoby miešacieho zariadenia sa predložilo 35,5 kg technického 1,2 – propándiolu tzv. propylénglykolu a za miešania sa postupne pridalo 8,3 kg technického 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP). Homogenizáciou zmesi sa pripravila kryštalická suspenzia DMPP v propylénglykole, ktorá sa podstatnejšie vyčírila až po pridaní 12,2 kg technického dimetylsulfoxidu (DMSO). Takto pripravený, takmer číry roztok DMPP, podľa riešenia, obsahoval 14,8 hmot. % DMPP.

Príklad 3

V záujme prípravy vodného roztoku 3,4-dimetylpyrazol fosforečnanu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP), podľa riešenia, sa do nádoby miešacieho zariadenia predložilo 41,8 kg vody a za miešania sa postupne pridalo 10,65 kg technického DMPP. Rozmiešaním zmesi sa získala biela kryštalická suspenzia DMPP kyslej chemickej reakcie (pH : 2,64 / 19,4 °C).

V záujme vyčistenia suspenzie sa postupne pridávala priložaná močovina. Po pridaní 11,3 kg močoviny sa pH zmesi mierne zvýšilo (pH : cca 4,0) a pôvodne výrazný suspenzný charakter sa postupne menil na formu roztoku. Po pridaní ďalších 14,5 kg močoviny a miešaní došlo k úplnému vyčisteniu zmesi, pričom táto nadobudla charakter číreho, svetlo žltého roztoku. Prídavkom močoviny sa tiež ďalej znížila pôvodne kyslá chemická reakcia zmesi (pH : 4,5 / 10,3°C).

Uvedeným postupom pripravený vodný roztok obsahoval 13,6 hmot. % DMPP a takmer 33 hmot. % močoviny. Roztok v zmysle riešenia bol dobre miešateľný s dusíkatým kvapalným hnojivom typu 30-0-0.

Príklad 4

Do nádoby opatrenej miešaním sa predložilo 42,7 kg technického dimetylsulfoxidu (DMSO) a za miešania sa postupne pridalo 16,65 kg 3,4-dimetylpyrazol fosfátu,

$C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP) a 17,35 kg prílovej močoviny. Zmes sa miešala až do úplného rozpustenia tuhých zložiek. Uvedeným spôsobom bol pripravený číry, svetlo žltý roztok, ktorý obsahoval cca 21,7 hmot. % DMPP a 55,7 hmot. % DMSO. Pripravený roztok mal slabو kyslú chemickú reakciu (pH : 4,59 / 203°C) a bol spoločne aplikovaný s kvapalnými exkrementami z veľkochovu prasiat za účelom dosiahnutia inhibície nitrifikačných procesov v pôde.

Príklad 5

Do nádoby opatrenej miešaním sa predložilo 30,35 kg technického dimetylsulfoxidu (DMSO) a za miešania sa postupne pridalo 5,35 kg technického N-(n-butyl)-triamidu tiofosforečnej kyseliny, $C_4H_{14}N_3PS$ (NBPT), 14,9 kg technického 3,4-dimetylpyrazol fosforečnanu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP) a 6,05 kg prílovej močoviny.

Uvedeným spôsobom sa získalo 56,65 kg ešte mierne zakaleného roztoku. V záujme úplného vyčistenia pripravovaného roztoku DMPP a NBPT sa k zmesi za miešania pridalo ešte ďalších 6,4 kg technického dimetylsulfoxidu (DMSO). Takto pripravený roztok, podľa riešenia, mal slabо kyslú chemickú reakciu (pH : 4,2 / 24,6°C), obsahoval 23,6 hmot.% DMPP, takmer 8,5 hmot.% NBPT a takmer 58,3 hmot. % DMSO. Pripravený roztok bol použitý na inhibíciu procesov pôdnej nitrifikácie.

Príklad 6

V záujme prípravy cca 100 kg roztoku podľa riešenia sa do nádoby opatrenej účinným miešaním predložilo 70,9 kg technického dimetylsulfoxidu (DMSO) a za stáleho miešania sa postupne pridalo 9,3 kg technického N-(n-butyl)-triamidu tiofosforečnej kyseliny, $C_4H_{14}N_3PS$ (NBPT), ktorý obsahoval : 24,3 % N, 19,0 % P, 19,7 % S a 28,6 % C a 19,85 kg technického 3,4-dimetylpyrazol fosforečnanu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP). Rozpustením NBPT sa získal svetlo žltý, pomerne viskózný roztok – prostriedku určeného na inhibíciu procesu nitrifikácie a ureázy.

Uvedeným postupom pripravený inhibítor mal v neriedenom stave slabо kyslú chemickú reakciu (pH : 4,34 / 18,9 °C).

Príklad 7

Pri príprave roztoku, v zmysle tohto riešenia, sa postupovalo obdobne ako bolo uvedené v príklade 6, len s tým rozdielom, že okrem NBPT a DMPP sa pridávala tiež prílovaná močovina. Pripravený svetlo žltý roztok obsahoval : 58,3 hmot. % dimetylsulfoxidu (DMSO), 23,6 hmot. % 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP), 8,5 hmot. % N - (n-butyl) - triamidu tiofosforečnej kyseliny, $C_4H_{14}N_3PS$ (NBPT) a 9,6 hmot. % močoviny $(NH_2)_2CO$. Pripravený roztok mal slabо kyslú chemickú reakciu (pH : 4,2 / 24,6°C) a bol použitý ako inhibítor nitrifikácie a ureázy.

Príklad 8

Zmesný roztok inhibične účinných zlúčenín, v zmysle riešenia, obsahoval :

- 20,5 hmot. % 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP),
- 4,2 hmot. % N - (n-butyl) - triamidu tiofosforečnej kyseliny, $C_4H_{14}N_3PS$ (NBPT),
- 8,0 hmot. % močoviny, $(NH_2)_2CO$

a 67,3 hmot. % dimetylsulfoxidu, $(CH_3)_2SO$ (DMSO).

Pripravený roztok mal slabo kyslú chemickú reakciu a bol použitý ako účinný inhibitor ureázy v súvislosti s aplikáciou hnojív obsahujúcich močovinu.

Príklad 9

Za účelom zabezpečenia vyššieho využitia dusíka aplikovaného vo forme dusíkatého roztoku na báze močoviny a dusičnanu amónneho, typu 30-0-0 sa v 195 kg dusíkatého kvapalného hnojiva rozpustilo 2,5 kg kryštalického 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP). Pôvodne slabo kyslá chemická reakcia hnojiva sa v dôsledku toho znížila z hodnoty pH : 6,6 na 3,2, pričom elektrická vodivosť takto pripraveného roztoku (EC) bola 73,0 mS pri 21,8 °C.

Získaný dusíkatý roztok s obsahom inhibítora sa následne riedil s pôvodným dusíkatým roztokom typu 30-0-0 v objemovom pomere cca 1 : 10 .

Príklad 10

S cieľom prípravy roztokového dusíkatého hnojiva, vyznačujúceho sa nízkym nekrotizačným pôsobením a dlhodobou účinnosťou biogénneho prvku sa pripravoval roztok podľa riešenia za použitia močovino – triazonového roztoku.

Triazonový roztok, obsahujúci podstatnú časť dusíkatej zložky vo forme s-tetradydro-triazonu (Hawkins 1985, 1986 a 1988), obsahoval cca 27 hmot. % celkového dusíka, pričom podiel nezreagovanej močoviny v tomto dusíkatom kvapalnom hnojive predstavoval cca 5 %. Použitý triazon – močovinovú roztok mal alkalickú chemickú reakciu (pH : 10,39 / 21,3 °C) a jeho elektrická vodivosť bola relatívne nízka (EC = 2,69 mS / 20,9 °C).

K 98,16 kg močovino-triazonového roztoku uvedených vlastností sa za miešania pridalo 1,84 kg 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, $C_5H_{11}N_2O_4P$ (DMPP). Rozpustením kryštalickej látky sa pripravilo 100 kg číreho dusíkatého roztoku v zmysle riešenia, ktorý mal prakticky neutrálnu chemickú reakciu (pH : 7,6 / 22,5 °C), pričom jeho elektrická vodivosť (EC) bola pri teplote 21,8 °C rovná 2,33 mS.

Priemyselná využiteľnosť

Riešenie sa týka roztokov obsahujúcich 3,4-dimetylpyrazol fosfát (DMPP), ktoré sú vhodné predovšetkým na potláčanie strát dusíka v pôde. Pre prostriedky podľa tohto riešenia je charakteristické, že obsahujú aspoň jednu z alkylsírnych zlúčenín a / alebo močovinu. Ako osobitne vhodné sa ukázalo ak roztoky 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, podľa riešenia, obsahujú ako alkylsírnu zlúčeninu dimetylsulfoxid, CH_3SOCH_3 (DMSO).

Roztoky dimetylpyrazol fosfátu v zmysle riešenia je možné používať v súvislosti s výrobou a aplikáciou tuhých i kvapalných priemyselných, ako aj organických hnojív. Rovnako je vhodné ich využívať v súvislosti s úpravou pestovateľských substrátov.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Roztoky 3,4-dimetylpyrazol fosfátu, vhodné predovšetkým na potláčanie strát dusíka v pôde, **vyznačujúce sa tým**, že obsahujú aspoň jednu z alkylsírných zlúčenín a / alebo močovinu.
2. Roztoky 3,4-dimetylpyrazol fosfátu podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že ako alkylsírnú zlúčeninu obsahujú dimetylsulfoxid, CH_3SOCH_3 (DMSO).
3. Roztoky 3,4-dimetylpyrazol fosfátu podľa nároku 2, **vyznačujúce sa tým**, že obsah dimetylsulfoxidu, CH_3SOCH_3 (DMSO) v roztoku je minimálne 0,1 a maximálne 85 hmotnostných percent.



VÝSLEDOK REŠERŠE

PÚV 75-2013

A. Zatriedenie predmetu prihlášky úžitkového vzoru podľa MPT	
C05C 11/00, C05B 15/00, C05G 1/00	
B. Prehľadované oblasti	
Prieskum v minimálnej PCT dokumentácii: C05C, C05B, C05G Prieskum v dokumentoch nepatriacich do minimálnej PCT dokumentácie: C05C, C05B, C05G	
C. Dokumenty, ktoré sú považované za relevantné	
CN 101200400 A, dokument zverejnený 18.6.2008; CN 102140051 A, dokument zverejnený 3.8.2011; EP 0 166 420 A2, dokument zverejnený 2.1.1986; US 2003/0145641 A1, dokument zverejnený 7.8.2003; DE 100 16 488 A1, dokument zverejnený 7.12.2000; CN 102531762 A, dokument zverejnený 4.7.2012;	
Dátum skutočného ukončenia rešerše: 5.12.2013	Rešerš urobil: Ing. Viera Mihálová 