



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 122020005031-4 B1



(22) Data do Depósito: 12/12/2014

(45) Data de Concessão: 02/08/2022

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÁCIDO 2-(N-3,4-DIMETILPIRAZOL) SUCCÍNICO E SOLUÇÃO ALCALINA AQUOSA DE ÁCIDO 2-(N-3,4-DIMETILPIRAZOL) SUCCÍNICO

(51) Int.Cl.: C05G 3/08; C07D 231/12; C07B 41/08.

(30) Prioridade Unionista: 13/12/2013 DE 10 2013 020 588.3.

(73) Titular(es): EUROCHEM AGRO GMBH.

(72) Inventor(es): NILS PETERS; REINHARDT HÄHNDEL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014077570 de 12/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/086823 de 18/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/03/2020

(62) Pedido Original do Dividido: BR112016013578-4 - 12/12/2014

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a uma mistura fertilizante que compreende A. fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio que, além do nitrato de amônio e carbonato de cálcio e/ou carbonato de magnésio e, opcionalmente, água, pode conter até 15% em peso, com base no fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio, sem água, dos outros ingredientes, B. 100 a 10 000 ppm em peso, com base no componente A, sem água, de ácido 2- (N-3,4-dimetilpirazol) succínico.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÁCIDO 2-(N-3,4-DIMETILPIRAZOL) SUCCÍNICO E SOLUÇÃO ALCALINA AQUOSA DE ÁCIDO 2-(N-3,4-DIMETILPIRAZOL) SUCCÍNICO".

Dividido do BR112016013578-4, depositado em 12.12.2014.

Descrição

[001] A presente invenção refere-se às misturas de fertilizantes compreendendo ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico (mistura de isômeros de ácido 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il) succínico e ácido 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il) succínico, em uma proporção de, de preferência, cerca de 80:20, também referido como DMPSA, ou um dos compostos individuais) e com base no fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio (CAN) e também para um processo para a preparação DMPSA.

[002] A fim de proporcionar plantas na agricultura com o nitrogênio que necessitam, os fertilizantes compreendendo os compostos de amônio são frequentemente utilizados.

[003] Os compostos de amônio são convertidos microbianamente para nitrato (nitrificação) no solo dentro de um tempo relativamente curto. Nitrato, no entanto, pode ser lixiviado a partir do solo. A fração lixiviada já não está disponível para a nutrição vegetal, e por este motivo uma rápida nitrificação é indesejável. A fim de explorar o fertilizante de forma mais eficaz, por conseguinte, os inibidores de nitrificação são adicionados a ele. Um conhecido grupo de inibidores de nitrificação são os compostos de pirazol.

[004] Um problema referente à utilização de compostos de pirazolo como inibidores de nitrificação é a sua elevada volatilidade. Quando as preparações de fertilizantes que contêm compostos de pirazolo são armazenadas, por conseguinte, há uma perda contínua de ingrediente

ativo, como um resultado da evaporação. Por esta razão os compostos de pirazol devem ser formulados em uma forma não volátil por meio de medidas adequadas.

[005] O documento EP-B-1 120 388 descreve os sais de adição de ácido fosfórico de 3,4-dimetilpirazol e 4-cloro-3-metilpirazol para o uso como inibidores de nitrificação. Através da forma de sal é possível para a volatilidade de ser significativamente reduzida.

[006] O documento WO 96/24566 refere-se à utilização de derivados de pirazol de baixa volatilidade possuindo grupos hidrófilos como inibidores de nitrificação. Como um exemplo, ácido 2-(N-3-metilpirazol) succínico é proposto como um inibidor de nitrificação. Os fertilizantes minerais adequados citados são nitratos contendo amônio, sulfatos ou fosfatos. A toxicidade do inibidor de nitrificação faz com que seja mais difícil de utilizar, particularmente em concentrações relativamente elevadas.

[007] WO 2011/032904 e WO 2013/121384 descrevem inibidores de nitrificação um dos quais é DMPSA.

[008] Os inibidores da nitrificação adequados para os fertilizantes CAN até agora não foram descritos, e por isso os dados de fertilizantes CAN têm sido utilizados sem inibidor de nitrificação.

[009] É um objetivo da presente invenção proporcionar uma mistura fertilizante CAN o que resulta em uma perda baixa de inibidor de nitrificação no decurso da armazenagem e a aplicação. Um outro objetivo da presente invenção consiste em proporcionar um inibidor de nitrificação eficaz para CAN, exibindo uma baixa volatilidade durante a armazenagem e durante a aplicação no solo, e também as misturas de fertilizantes CAN correspondentes. Um outro objetivo é proporcionar um processo melhorado para a preparação de ácido succínico 2-(N-3,4-dimetilpirazol).

[0010] O objetivo é conseguido de acordo com a presente invenção por meio de uma mistura fertilizante compreendendo

A. fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio que, além do nitrato de amônio e carbonato de cálcio e/ou carbonato de magnésio e, opcionalmente, água, pode conter até 15% em peso, com base no fertilizante de nitrato de amônio de cálcio mineral, sem água, dos outros ingredientes,

B. 100 a 10 000 ppm em peso, com base no componente A, sem água, de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico.

[0011] A fração de água no componente A e na mistura de fertilizante é de preferência não mais do que 1,0% em peso, mais de preferência não mais do que 0,5% em peso, mais particularmente não mais do que 0,3% em peso, e é, por conseguinte, negligenciável no equilíbrio de quantidades. Os componentes A e B de um modo preferido faz-se, pelo menos, 90% em peso, mais de preferência pelo menos 95% em peso, da mistura de fertilizante.

[0012] Além de nitrato de amônio, o fertilizante mineral pode compreender carbonato de cálcio ou carbonato de magnésio, ou uma mistura de carbonato de cálcio com carbonato de magnésio.

[0013] Na presente invenção e no texto abaixo, os valores de quantidade, particularmente do inibidor de nitrificação, baseiam-se de preferência sobre o sólido fertilizante mineral A, mesmo se a água é adicionalmente presente, tal como em formulações líquidas, por exemplo.

[0014] A presente invenção refere-se ainda a um processo para a produção de uma mistura fertilizante deste tipo mediante a introdução de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico para o fertilizante mineral nitrato de amônio de cálcio e/ou a aplicação de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico para o fertilizante de nitrato de amônio de cálcio mineral.

[0015] A presente invenção refere-se ainda a um processo para fertilizar os solos explorados em agricultura ou em horticultura, caracterizado pelo fato de que compreende uma mistura fertilizante

A. fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio que, além do nitrato de amônio e carbonato de cálcio e/ou carbonato de magnésio e, opcionalmente, água, pode conter até 15% em peso, com base no fertilizante de nitrato de amônio de cálcio mineral, sem água, dos outros ingredientes,

B. 100 a 10 000 ppm em peso, com base no componente A, sem água, de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico,

ou os componentes A e B separadamente, mas dentro de um período de 0 a 5 horas, de preferência de 0 a 1 hora, mais de preferência aproximadamente ao mesmo tempo, é aplicada aos solos.

[0016] A presente invenção refere-se ainda a um processo para a preparação do ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico, por meio da reação de 3,4-dimetilpirazol com ácido maleico e/ou anidrido maleico na ausência de solventes ou diluentes orgânicos, e subsequente cristalização a partir do produto resultante da reação na ausência de solventes ou diluentes orgânicos.

[0017] Neste contexto, os seguintes processos podem ser excluídos ou isentos:

"No primeiro experimento, 41,608 mol de anidrido maleico com uma pureza superior a 99,5% foram introduzidos e dissolvidos em 11 litros de água destilada. A temperatura elevou-se aqui de 10°C. Em seguida, 41,608 mols de solução 3,4-dimetilpirazol aquosa a 80% de força (de acordo com espectro de RMN, a solução de 3,4-DMP utilizada continha cerca de 2% de impurezas não caracterizadas de outra forma) foram adicionados, a elevação de temperatura por mais 12°C. Após o final da adição, a mistura da reação foi aquecida a uma temperatura interna de 100°C. Quando esta temperatura foi atingida, a mistura da reação foi agitada a 100°C durante 24 horas e depois arrefeceu-se. Quando a mistura da reação tinha resfriado até 90°C, foi retirada uma amostra para a monitorização da reação de RMN-espectroscopia, e a

mistura da reação foi subsequentemente semeada com 1 g de produto (cristais de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico). A esta temperatura, a cristalização não começou ainda, mas os cristais adicionados também não dissolvidos. Por resfriamento adicional, a cristalização começou lentamente a partir de cerca de 85°C. A maior quantidade do produto só cristalizou em apenas abaixo de 80°C, com um aumento da temperatura. Para cristalização completa, a mistura de reação foi deixada resfriar durante a noite com agitação. O sólido precipitado foi removido por meio da filtração através de três filtros de sucção G3 vidro de 8 L, utilizando uma bomba de balão de aspiração e de membrana, sob pressão reduzida, e o produto sólido foi lavado com um total de 8 litros de água destilada e depois seco sob pressão reduzida a uma temperatura de banho de 60°C. O produto seco assim obtido foi colocado em um recipiente e mistura-se cuidadosamente, e uma amostra da mesma foi analisada por meio da espectroscopia de RMN. Nas experiências subsequentes, em vez da água destilada, uma quantidade correspondente dos filtrados combinados foi empregue como meio da reação. A quantidade em excesso dos filtrados combinados foi descartada".

[0018] Estes processos excluídos ou isentos, no entanto, também podem ser uma alternativa da presente invenção para o processo da presente invenção com exclusão/exceção.

[0019] A presente invenção refere-se adicionalmente a uma solução aquosa de ácido 2-(N-3, 4-dimetilpirazol) succínico tendo um pH superior a 7.

[0020] O ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico é de preferência uma mistura de isômeros de ácido 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il) succínico e ácido 2-(2,3-dimetil-1H- pirazol-1-il) succínico, de preferência em uma razão molar de 5:95 a 95:5, mais de preferência 50:50 a 95:5, mais particularmente de 70:30 a 90:10.

[0021] Pode estar presente na forma de ácido ou em forma total ou parcialmente neutralizado ou total ou parcialmente em forma de sal, como, por exemplo, sais de metais alcalinos, tais como sal de potássio. O termo "ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico" utilizado de acordo com a presente invenção também inclui a forma parcial ou totalmente neutralizada ou sal.

[0022] Verificou-se de acordo com a presente invenção que a combinação de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico com fertilizantes minerais de nitrato de amônio de cálcio resulta em um inibidor de nitrificação eficaz que exibe uma volatilidade reduzida e uma perda reduzida durante a armazenagem e também após a aplicação ao solo.

[0023] Além disso, ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico foi encontrado como um inibidor de nitrificação particularmente eficaz com baixa volatilidade e de baixa toxicidade. Por conseguinte, a presente invenção refere-se em conformidade com a combinação específica de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico com fertilizantes de nitrato de amônio de cálcio.

[0024] O ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico pode ser preparado por meio de quaisquer métodos apropriados, que são descritos, por exemplo, sob a forma geral em WO 96/24566. A preparação é realizada de preferência por meio da reação de 3,4-dimetilpirazol-se com ácido maleico ou anidrido maleico. Esta reação é tipicamente levada a cabo em um meio ácido. Para a preparação de 3,4-dimetilpirazol, pode ser feita referência ao Noyce et al., Jour. de Org. Chem. 20, 1955, páginas 1681 a 1682. Referência pode ainda ser feita para EP A 0 474 037, DE-A-3 840 342, e EP-A-0 467 707, e também a patente EP 120 388 B 1.

[0025] Para a purificação do 3,4-dimetilpirazol, pode ser feita referência a DE-A- 10 2009 060 150.

[0026] A reação é efetuada favoravelmente a temperaturas de 0 a

150°C, de preferência 50 a 120°C, mais particularmente de 70 a 105°C, sob pressão atmosférica, na ausência de um solvente ou, de preferência, em um solvente inerte, tal como água, acetonitrila ou dimetilsulfóxido. Outros solventes adequados são os álcoois, éteres, cetonas, água e alcanos. Reação de um ácido orgânico tal como ácido acético pode também ser apropriada. O produto pode ser purificado por meio da recristalização, por ser tomado em éter de dietila, por exemplo.

[0027] O anidrido maleico pode ser dissolvido em água e feito reagir para dar o ácido maleico. Nesse caso, pode ser adicionada uma solução aquosa de 3,4-dimetilpirazol. A reação pode acontecer, por exemplo, a temperaturas de cerca de 100°C, por exemplo a 70 até 105°C. Uma vez que 3,4-dimetilpirazol sofre tautomerização sob as condições de reação em que a reação é habitualmente efetuada, ou o 3,5-tautomerismo do anel pirazol é eliminado através da substituição no átomo de nitrogênio, não é geralmente possível evitar a presença misturas de isômeros de ácido succínico substituído resultante, estas misturas caracterizam os isômeros estruturais.

[0028] Mais de preferência, o ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico é preparado por meio da reação de 3,4-dimetilpirazol-se com ácido maleico, anidrido maleico ou misturas de ácido maleico/anidrido maleico, na ausência de solventes ou diluentes orgânicos, e subsequente cristalização do produto resultante da reação na ausência de solventes ou diluentes orgânicos. Sempre que o produto de reação não está em solução após a reação, é dissolvido em um solvente não orgânico antes da cristalização.

[0029] De acordo com a presente invenção verificou-se que o produto é obtido com elevado rendimento e pureza, se acompanha a utilização de solventes orgânicos ou diluentes durante a preparação e a cristalização é evita.

[0030] A presença de pequenas quantidades de solventes

orgânicos ou diluentes durante a reação ou a cristalização pode ser tolerada neste caso. De acordo com a presente invenção até 10% em peso, mais de preferência até 5% em peso, mais especialmente até 2,5% em peso de solventes orgânicos ou diluentes pode ser tolerado, com base em solventes não orgânicos ou diluentes utilizados no processo. Com particular preferência, nenhum dos solventes orgânicos ou diluentes é utilizado na reação e a cristalização. Como um resultado disso, o processo torna-se particularmente ecologicamente correto.

[0031] A reação é realizada de preferência em água como solvente, e a cristalização ocorre a partir do produto da reação aquosa (dissolvido).

[0032] Aqui, é possível fazer reagir as soluções aquosas ou pastas de 3,4-dimetilpirazol e/ou ácido maleico e/ou anidrido maleico. Com particular preferência ambos 3,4-dimetilpirazol e ácido maleico (anidrido) são usados como soluções aquosas ou pastas. Certos compostos podem também ser utilizados como sólidos. Por exemplo, 3,4-DMP pode também ser usado como um sólido.

[0033] A cristalização ocorre de preferência por meio do resfriamento do produto de reação aquosa. Aqui, é possível que os cristais de semente venham a ser usados, bem como, a fim de iniciar a cristalização.

[0034] A reação e a cristalização pode ser realizada de forma contínua ou descontínua. Podem ser utilizados um ou mais reatores e/ou cristalizadores. Por exemplo, pode ser utilizada uma cascata de reatores e/ou cristalizadores. A reação em descontínuo é possível, como são de reação e cristalização semicontínua ou contínua.

[0035] O ácido succínico 2-(N-3,4-dimetilpirazol) obtido após a cristalização tem de preferência uma pureza de pelo menos 99,7%, mais de preferência de pelo menos 99,9%. Essa pureza é de preferência conseguida, mesmo após a primeira cristalização.

[0036] Como resultado da preparação de acordo com a presente invenção, um rendimento elevado e uma pureza elevada pode ser conseguido com um pequeno custo e a inconveniência. Em particular, o uso de solventes orgânicos dispendiosos e diluentes que são potencialmente prejudiciais para a saúde e para o ambiente é desnecessário. Também não há qualquer necessidade de solventes a ser removido ou trocado.

[0037] Através da utilização do produto da reação de 3,4-dimetilpirazol com ácido maleico, a volatilidade do 3,4-dimetilpirazol pode ser grandemente reduzida.

[0038] Aplicação do ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico como inibidor de nitrificação em fertilizantes CAN acontece de acordo com os processos geralmente usuais: o ácido pode ser aplicado, por exemplo, em forma sólida ao solo, diretamente, em combinação com fertilizantes podem, sob a forma de poder ou grânulos. Além disso, pode ser adicionado ao líquido fertilizante CAN, em uma forma de, por exemplo, em solução em água, também para o propósito de estabilização de nitrogênio, ou pode ser aplicada em conjunto com fertilizantes tais, na forma dissolvida. Também possível é separado, mas em estreita aplicação cronometrada de DMPSA e fertilizantes CAN.

[0039] Revelou-se especialmente apropriada a utilização de misturas de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico com um fertilizante mineral CAN. As misturas de fertilizante deste tipo contêm de preferência entre 100 e 10 000 ppm em peso, com base no fertilizante mineral, de inibidor de nitrificação (0,01 a 1% em peso), mais de preferência 0,03 a 0,5% em peso, mais particularmente de 0,05 a 0,2% em peso.

[0040] As misturas de fertilizante podem também incluir pequenas quantidades de água, como, por exemplo, 0,1 a 0,5% em peso, com base na mistura fertilizantes, incluindo a água. Grandes quantidades de água na mistura de fertilizante devem ser evitadas.

[0041] Tendo-se revelado particularmente apropriada por causa da sua boa atividade a longo prazo são as misturas de fertilizantes produzidas de acordo com o método seguinte:

grânulos de fertilizantes minerais, de preferência fertilizantes minerais de nitrato de amônio de cálcio, é revestido ou impregnado com ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico ao ser pulverizado com uma solução do inibidor de nitrificação e secos novamente. O método é conhecido, por exemplo, a partir da DE-A-41 28 828, referenciado na presente invenção na sua totalidade. A selagem dos grânulos impregnados com uma cera de parafina, que é uma proposta adicional neste último documento, é geralmente desnecessária, devido à volatilidade substancialmente mais baixa do inibidor de nitrificação da presente invenção.

[0042] O ácido succínico 2-(N-3,4-dimetilpirazol) pode também ser adicionado durante a produção real do fertilizante mineral, na pasta, por exemplo.

[0043] Se necessário, o fertilizante mineral pode também ser tratado com poliácidos, como descrito no documento WO 98/05607/EP-B-0 971 526.

[0044] Os inibidores de nitrificação são habitualmente aplicados no solo em quantidades de 100 g/ha até 10 kg/ha.

[0045] Aplicação em formulações de fertilizantes líquidos pode ser conseguida, por exemplo, por meio da fertigação com ou sem excesso de água, como descrito em DE-C-102 30 593.

[0046] No contexto da sua utilização como um inibidor de nitrificação, ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico, que pode ser preparado de uma maneira simples a partir de produtos de partida pouco dispendiosos, é notável, em particular, para o fato de que eficazmente inibe a nitrificação de nitrogênio de amônio no solo durante um longo período de tempo.

[0047] Um outro fator é que este composto possui propriedades toxicológicas favoráveis, tem uma baixa pressão de vapor, e é bem absorvidos no solo. Uma consequência disto é que ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico não é emitido para a atmosfera por meio da sublimação de forma significativa, nem é facilmente lixiviado pela água. Como resultado, em primeiro lugar, as vantagens econômicas surgem, tais como uma elevada rentabilidade, tendo em conta o efeito mais duradouro do inibidor de nitrificação, e, além disso, vantagens ambientais, tais como uma redução na oneração de ar (clima-gás redutor) e das águas superficiais e subterrâneas. No solo, a velocidade com a qual o ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico difunde é semelhante ao de nitrato ou de amônio, e pode, portanto, funcionar optimamente. Na forma mais geral, quaisquer fertilizantes minerais adequados desejados podem ser utilizados de acordo com a presente invenção. Estes são os fertilizantes que contenham amônio ou ureia. Exemplos de tais fertilizantes contendo amônio são fertilizantes NPK, nitrato de cálcio de amônio, nitrato de amônio sulfato, sulfato de amônio, ou fosfato de amônio.

[0048] Os números de quantidade abaixo relacionam com o fertilizante mineral, de preferência sem água.

[0049] Particularmente preferidos de acordo com a presente invenção é uma combinação de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico com o fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio. Este último compreende nitrato de amônio e carbonato de cálcio e/ou carbonato de magnésio como componentes principais, e água de acordo com o grau de umidade. É possível, em conformidade com a presente invenção para o fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio para ser capaz de conter até 15% em peso, de preferência até 10% em peso, mais de preferência até 5% em peso, com base no fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio sem água, de outros ingredientes. Outros

ingredientes são para elementos exemplo de rastreamento, outros minerais, normalizadores, pastas, e assim por diante.

[0050] O teor em nitrogênio do componente A (sem água) é de preferência 20% em peso, mais de preferência pelo menos 22% em peso, muito de preferência 25 a 29% em peso, mais particularmente 26 a 28% em peso de nitrato de amônio de cálcio compreende frequentemente 26 a 27% em peso de nitrogênio, no caso em que, por exemplo, pode ser 13,5% em peso de nitrogênio de nitratos de ação rápida e 13,5% em peso de nitrogênio de ação lenta de amônio.

[0051] O teor de cálcio do componente A (sem água), quando se utiliza carbonato de cálcio e nitrato de amônio como ingredientes, é, de preferência 6 a 15% em peso, mais de preferência 7 a 13% em peso, mais particularmente de 7 a 11% em peso. Aproximadamente 10% em peso é um conteúdo típico.

[0052] Quando o magnésio é usado em vez de carbonato de cálcio em, uma quantidade correspondente de Mg pode de preferência estar presente.

[0053] De acordo com uma modalidade preferida, quando se utiliza carbonato de cálcio e nitrato de amônio como ingredientes, o componente A pode compreender 0,5 a 7% em peso, de preferência 1 a 5% em peso, mais de preferência 3 a 5% em peso, com base no componente A, sem água, de MgO e/ou Mg sal, tal como carbonato de magnésio. Tipicamente aqui MgO ou MgCO₃ é usado.

[0054] Além disso, de acordo com uma modalidade da presente invenção, com base no componente A, sem água, o componente A pode compreender 0,1 a 1% em peso, de preferência 0,1 a 0,5% em peso, mais particularmente 0,15 a 0,3% em peso de boro como elemento e/ou na forma de compostos de boro.

[0055] Para uma descrição de nitrato de amônio com cálcio, uma fonte de referência possível é a definição no regulamento de

Fertilizantes da UE 2003/2003.

[0056] O nitrato de amônio de cálcio é um sólido branco a cinzento que é normalmente inodoro. O pH de uma solução aquosa a 10% é, tipicamente, mais do que 4,5. O ponto de fusão situa-se tipicamente no intervalo entre 160 e 170°C, dependendo do teor de umidade. A densidade relativa é habitualmente 0,93 a 1,4 kg/l. O sal é higroscópico e absorve a umidade atmosférica.

[0057] O nitrato de amônio de cálcio tem habitualmente um teor de água de 0,1 a 0,5% em peso, de preferência 0,1 a 0,2% em peso, mais particularmente cerca de 0,15% em peso. Como resultado da aplicação de uma solução aquosa de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico para o fertilizante de nitrato de amônio de cálcio mineral, este conteúdo de água pode ser mais do que o dobro. Pode, por conseguinte, ser necessário que o fertilizante de nitrato de amônio de cálcio mineral assim tratado venha a ser seco após o inibidor de nitrificação ter sido aplicado ou incorporado.

[0058] É dada preferência à utilização do ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico como uma solução aquosa possuindo um pH superior a 7, mais de preferência maior do que 10, mais particularmente superior a 12. Como um resultado do pH básico, o inibidor de nitrificação é estabilizado na mistura fertilizante. O pH pode ser ajustado, por exemplo, por meio da adição de uma base, mais particularmente um hidróxido de metal alcalino, tal como NaOH ou KOH.

[0059] Além disso, verificou-se de acordo com a presente invenção que uma solução aquosa de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico tendo um pH superior a 7, mais de preferência maior do que 10, mais particularmente superior a 12, é mais estável, que permite a produção de soluções aquosas altamente concentradas. A fração de ácido succínico 2-(N-3,4-dimetilpirazol), com base na solução aquosa, pode, assim, de preferência, ser a quantidade de 20 a 40% em peso, mais de

preferência de 25 a 35% em peso, mais particularmente, 27,5 a 32,5% em peso.

[0060] Foi ainda verificado, de acordo com a presente invenção que, por meio da adição de um ou mais fosfatos ou polifosfatos à solução aquosa, a fração de água da solução aquosa pode ser reduzida e a estabilidade da solução aquosa do inibidor de nitrificação pode ser ainda melhorada. De um modo preferido, por conseguinte, a solução aquosa contém de 0,5 a 20% em peso, mais de preferência 1 a 10% em peso, mais particularmente 1,5 a 7% em peso, com base na solução aquosa, de um ou mais fosfatos ou polifosfatos.

[0061] Exemplos de fosfatos contemplados são Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , fosfato diamônico ou fosfato de amônio de cálcio.

[0062] A presente invenção também se relaciona com as soluções aquosas acima descritas de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico tendo um pH superior a 7, e também para as soluções preferidas com a fração do referido inibidor de nitrificação e de um modo mais preferido fosfatos ou polifosfatos.

[0063] A presente invenção é elucidada em mais detalhes pelos exemplos que se seguem:

Exemplos

A. Exemplos de Preparação

Exemplo 1

[0064] 9,6 g de 3,4-dimetilpirazol (0,1 mol) e 9,8 g de anidrido maleico (0,1 mol) foram aquecidos a 100°C em 50 ml de ácido acético a 50% de força. Após 16 horas a mistura da reação foi evaporada até à secura. Quando o resíduo é retomado em éter de dietila, o produto (ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico) é precipitado na forma pura e é isolado por meio da filtração: cristais brancos com um rendimento de 92%. No espectro de RMN há uma série de sinais de metila aparente,

sendo esta de acordo com a eliminação do 3,5-tautomerismo como um resultado da substituição no nitrogênio.

Exemplo 2: Preparação da escala 200 kg

[0065] Os materiais de partida utilizados para as experiências foram anidrido maleico de CVM com uma pureza de mais de 99,5%, e uma solução aquosa a 80% de 3,4-dimetilpirazol (3,4-DMP) a partir da BASF SE. De acordo com o espectro de RMN, a solução de 3,4-DMP utilizada continha cerca de 2% de impurezas de outra forma não caracterizadas.

[0066] As experiências foram conduzidas em primeiro lugar em um recipiente de reação de 20 L, que em experiências adicionais foi substituído por um recipiente de reação de 25 L.

[0067] No primeiro experimento, 41,608 mols de anidrido maleico foram introduzidos e dissolvidos em 11 litros de água destilada. A temperatura elevou-se aqui a 10°C. Em seguida, 41,608 mols de solução de 3,4-dimetilpirazol aquoso a 80% foram adicionados a força, o aumento da temperatura por mais 12°C. Após o final da adição, a mistura da reação foi aquecida a uma temperatura interna de 100°C. Quando esta temperatura foi atingida, a mistura da reação foi agitada a 100°C durante 24 horas e depois resfriada. Quando a mistura da reação tinha resfriado até 90°C, foi retirada uma amostra para a monitorização da reação de RMN-espectroscopia, e a mistura da reação foi subsequentemente semeada com 1 g de produto (cristais de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico). A esta temperatura, a cristalização não começou ainda, mas os cristais adicionados também não foram dissolvidos. Por resfriamento adicional, a cristalização começou lentamente a partir de cerca de 85°C. A maior quantidade do produto só cristalizou em apenas abaixo de 80°C, com um aumento da temperatura. Para cristalização completa, a mistura de reação foi deixada resfriar durante a noite com agitação. O sólido precipitado foi removido por meio da filtração através de três filtros de sucção G3 vidro

de 8 L, utilizando uma bomba de balão de aspiração e de membrana, sob pressão reduzida, e o produto sólido foi lavado com um total de 8 litros de água destilada e depois seco sob pressão reduzida a uma temperatura de banho de 60°C. O produto seco assim obtido foi colocado em um recipiente e mistura-se cuidadosamente, e uma amostra da mesma foi analisada por meio da espectroscopia de RMN. Nas experiências subsequentes, em vez da água destilada, uma quantidade correspondente dos filtrados combinados foi empregue como meio da reação. A quantidade em excesso dos bifiltrados combinados foi descartada.

[0068] A monitorização da reação RMN-espectroscopia após 24 horas mostrou uma conversão relativamente constante de cerca de 92%, com uma relativamente constante proporção de isômeros P1/P2 (2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il) ácido succínico/ácido 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il) succínico) de cerca de 3,3. Só no início da experiência em série, a proporção foi ligeiramente mais elevada. Isso, no entanto, também foi antecipado, uma vez que a utilização do filtrado, em vez de água destilada como meio de reação introduziu uma quantidade maior de P2 (proporção P1/P2 nos filtrados é de cerca de 1,0) para as experiências subsequentes.

[0069] Depois de apenas algumas experiências, a composição da mistura de reação após um tempo de reação de 24 horas atingiu níveis constantes. Da mesma forma, as composições dos produtos isolados a partir das experiências individuais diferem apenas ligeiramente uns dos outros.

[0070] Os sólidos obtidos, em média, com um rendimento de 90,22%, possuíam uma pureza de 99,9%, em média, e uma razão de isômero de 4,0 (ácido 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il) succínico de ácido 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il) succínico). As impurezas de 3,4-DMP, ácido maleico, e ácido rac-málico foram detectáveis nos espectros

de 1H RMN não na totalidade ou apenas em quantidades vestigiais (< 0,1%).

Exemplo 3

[0071] O fertilizante veículo utilizado foi nitrato de amônio de cálcio com 27% N e 10% Ca. 2 g de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico e 46 g de KOH foram dissolvidos em 133 g de água. 20 kg de fertilizante veículo sob a forma de grânulos foram lentamente pulverizados em um tambor com 85 g da formulação do composto de pirazol.

Exemplo 4

[0072] Exemplo 3 foi repetido, usando 111 g de água e 22 g de fosfato de diamônio, em vez de 133 g de água.

Exemplo Comparativo

[0073] Em analogia com o exemplo 3, o fosfato de 3,4-dimetilpirazol (DMPP) foi usado em vez de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico.

B. Exemplos de Aplicação

Exemplo 1

Investigação da Estabilidade de Armazenamento

[0074] O fertilizante mineral de nitrato de amônio de cálcio (CAN) adicionado com ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico (DMPSA) ou com DMPP, de acordo com o Exemplo 3 ou Exemplo Comparativo, respectivamente, foi investigado para a estabilidade de armazenamento em um teste acelerado, em que os fertilizantes minerais que inibiram a nitrificação foram armazenados em um recipiente de vidro aberto (que, como uma minipilha, mimetiza a situação de armazenamento em uma grande pilha) durante 40 dias a 30°C, 40% a 50% de umidade relativa e velocidade do ar de aproximadamente 1,2 m/s em uma câmara de aquecimento aerado. A concentração de inibidor de nitrificação em fertilizantes minerais foi determinada antes, durante e depois da armazenagem a duas profundidades diferentes no leito, e a perda de inibidor de nitrificação foi verificada. Em cada caso, foram armazenadas

a cerca de 10 a 30 g de fertilizante mineral tratado. A concentração de DMPP no início foi 1,028 g/kg de fertilizantes; em vez de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico, o valor era de 1,244 g/kg de fertilizante.

[0075] Depois de 20 e 40 dias, retiraram-se as amostras a partir de uma região da superfície do leito de fertilizante (profundidade de amostragem 0 a 5 cm e > 5 cm de profundidade de amostragem).

[0076] Os resultados são mostrados na Tabela 1 abaixo, onde DMPSA indica ácido 2- (N-3,4-dimetilpirazol) succínico.

Tabela 1

Estabilidade de armazenamento de DMPP e DMPSA em CAN

	Valor analítico [g/kg]
DMPP em CAN	
Valor no início	1,028
d20, 0 – 5 cm	0,86
d20, > - 5 cm	0,91
d40, 0 – 5 cm	0,45
d40, > - 5 cm	0,68
DMPSA em CAN	
Valor no início	1,244
d20, 0 – 5 cm	1,15
d20, > - 5 cm	1,18
d40, 0 – 5 cm	1,21
d40, > - 5 cm	1,26

d = dia

profundidade de amostragem de 0 a 5 centímetros

[0077] A partir da tabela é óbvio que a perda é muito menor para ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico do que DMPP em armazenamento ao longo de 20 a 40 dias.

[0078] Esta é uma evidência das vantagens do fertilizante da presente invenção.

Exemplo 2

[0079] A verificação do efeito biológico (nitrificação de inibição) de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico.

[0080] A atividade biológica de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico foi testada em vários ensaios de campo em diferentes ambientes.

[0081] Os ensaios de campo foram criados, amostrados, colhidos e avaliados de acordo com os processos habituais na testagem agrícola.

[0082] As amostras de plantas e solo foram analisadas por meio dos métodos padrão. As outras medidas relacionadas com a produção, tais como a proteção das culturas, estavam em conformidade com as boas práticas agrícolas e foram realizadas de maneira uniforme.

[0083] De um modo preferido, uma característica de distinção de um inibidor de nitrificação biologicamente ativo é que ele exibe níveis mais elevados de NH_4 de nitrogênio em relação ao controle (aqui, fertilizantes veículo podem ser não adicionados) dentro de um período de até 4 semanas e mais tempo após a aplicação. Como consequência destas condições, o rendimento é aumentado e o teor de nitrato das plantas é reduzido.

[0084] O ingrediente ativo foi aplicado em analogia ao exemplo 3 de fertilizantes CAN sólidos com uma taxa de aplicação de 0,73% com base no nitrogênio reduzido. O ingrediente ativo exibe uma forte ação de inibição da nitrificação no solo após a aplicação dos fertilizantes. No CAN (nitrato de amônio de cálcio) + DMPSA, dada a título de exemplo,

na tabela 2, ainda há uma quantidade considerável de nitrogênio reduzida tanto após 14 dias e após 28 dias, em comparação com produtos não tratados; sem inibidor de nitrificação, todo o nitrogênio reduzido sofreu nitrificação e conversão para nitrato de N após o mais tardar 28 dias.

Tabela 2:

A inibição da nitrificação por DMPSA

Fertilizador	% de NH_4N (or NH_2N) de N fertilizado após		
	0 dias	14 dias	28 dias
CAN	100	9,1	0,0
CAN + DMPSA	100	79,3	61,9

Exemplo 3

Redução das Emissões de Gases de Efeito Estufa (N_2O)

[0085] Além da proteção da hidrosfera, a evasão máxima de libertação de gases relevantes para o clima como consequência da exploração agrícola dos solos é também um grande desafio para a agricultura.

[0086] A compilação das medidas de óxido nitroso (N_2O), um gás climático extremamente ativo (cerca de 300 vezes mais forte do que o CO_2), tanto durante o período de vegetação de trigo de inverno quanto após a fertilização, e após a colheita para o inverno, deu uma redução de 28% (tabela 3) em comparação a CAN convencional quando se utiliza CAN + DMPSA em conformidade com o exemplo 3.

Tabela 3:

[0087] Efeito da adubação com CAN com e sem DMPSA na liberação de gás do clima durante a cultura de trigo de inverno

Sem fertilização	CAN	CAN + DMPSA
g N ₂ O N/ha cumulativo de Março a Dezembro		
1149	2690	1953
43%	100%	72%

Exemplo 4

[0088] Efeito no rendimento e qualidade das culturas hortícolas e agrícolas

Rendimentos

[0089] Além de possíveis consequências para o gentil tratamento do solo, água e ar, o efeito sobre o rendimento e a qualidade é particularmente importante para o agricultor. A compilação dos rendimentos pesados de várias culturas mostra um melhorado consistentemente aumento de rendimento pelos fertilizantes com DMPSA de acordo com o exemplo 3 do que pelo uso dos fertilizantes convencionais respectivos (tabela 4). Aqui praticamente não há diferenças entre culturas agrícolas e de hortaliças, ou em termos dos respectivos ambientes de clima e solos diferentes. As razões para os rendimentos extras são, em primeiro lugar as perdas reduzidas, como resultado da lixiviação e as perdas gasosas através de desnitrificação, e em segundo lugar na nutrição de amônio parcial das plantas, o que é benéfico para o metabolismo da planta em comparação com a nutrição nitrato de costume com fertilizantes convencionais.

Tabela 4:

Efeito da adubação com CAN com e sem DMPSA sobre o rendimento de vários jardins e culturas agrícolas

Cultura	Região/País	Fertilizador usado	Rendimento sem dt/ha	Rendimento com dt/ha	Rendimento extra [%]
Batata	Hanover/D	CAN	464	609	31

Batata	Jutland/DK	CAN	390	405	32
Batata	Picardy/F	CAN	642	667	4
Batata	Orgiano/I	CAN	531	582	9
Batata	Galicia/E	CAN	644	728	13
Aipo*	Palatinate/D	CAN	563	595	5
Aipo*	Palatinate/D	CAN	756	781	3
Repolho chinês**	Palatinate/D	CAN	757	842	11
Repolho chinês**	Palatinate/D	CAN	817	930	13

* peso/100 plantas

** peso por cabeça/g

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico, caracterizado pelo fato de que compreende reação de 3,4-dimetilpirazol com ácido maleico e/ou anidrido maleico na ausência de solventes ou diluentes orgânicos, e subsequente cristalização a partir do produto da reação resultante na ausência de solventes ou diluentes orgânicos.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação ocorre com água como solvente e a cristalização ocorre a partir do produto da reação aquosa.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as soluções aquosas ou pastas de 3,4-dimetilpirazol e/ou ácido maleico e/ou anidrido maleico são reagidas.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a cristalização ocorre por meio do resfriamento do produto da reação aquosa, opcionalmente com utilização de acompanhamento de cristais de semente.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico obtido após a cristalização tem uma pureza de pelo menos 99,7%, de preferência de pelo menos 99,9%.

6. Solução aquosa, caracterizada pelo fato de ser de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico, tendo um pH superior a 7.

7. Solução aquosa de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que a fração de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol) succínico, com base na solução aquosa, é de 20 a 40% em peso, de preferência de 25 a 35% em peso, de maior preferência de 27,5 a 32,5% em peso.

8. Solução aquosa de acordo com a reivindicação 6 ou 7,

caracterizada pelo fato de que a solução aquosa contém de 0,5 a 20% em peso, de preferência 1 a 10% em peso, mais particularmente 1,5 a 7% em peso, com base na solução aquosa, de um ou mais fosfatos ou polifosfatos.