



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107228** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
C05G 3/00
C05G 1/00
C05G 5/00
C05C 13/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2012 14482	(72) Винахідник(и):	Ковачік Ян (SK), Геренцсарова Габріела (SK), Токар Зденко (SK), Кралік Мілан (SK), Ференци Міхаль (SK), Кердо Павол (SK)
(22) Дата подання заявки:	16.05.2011	(73) Власник(и):	ДУСЛО, А.С., Administrativna budova ev. c. 1236, 927 03 Sala, Slovakia (SK)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.12.2014	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	PP50023-2010	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2003/0033843 A1, 20.02.2003 GB 1410342 A, 15.10.1975 JOHANSSON ET AL: "A model study on fatty acid methyl esters as reactive diluents in thermally cured coil coating systems", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL, vol. 55, no. 4, 1 April 2006 (2006-04-01), abstract
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	18.05.2010		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	SK		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.06.2013, Бюл.№ 11		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.12.2014, Бюл.№ 23		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/SK2011/050007, 16.05.2011		

(54) ГРАНУЛЬОВАНЕ ДОБРИВО З РЕГУЛЬОВАНИМ ВИВІЛЬНЕННЯМ ПОЖИВНИХ РЕЧОВИН

(57) Реферат:

Гранульоване добриво з регульованим вивільненням поживних речовин можна одержувати за допомогою нанесення покриття на гранули добрива з використанням суміші епоксидної смоли з низькою молекулярною масою між 100 і 400 в кількості від 50 до 85 % мас/мас, похідного імідазолу в кількості від 1 до 20 % мас/мас і модифікованої рослинної олії в кількості від 10 до 30 % мас/мас. Епоксидна смола з низькою молекулярною масою між 100 і 400 переважно являє собою бісфенол А дигліцидиловий ефір з епоксидним еквівалентом 182-192 г/моль, похідне імідазолу переважно являє собою 2-етил-4-метилімідазол і модифіковану рослинну олію переважно являє собою складний метиловий ефір рапсової олії. Суміш покриття містить переважно 77,3 % мас/мас епоксидної смоли, 3,4 % мас/мас похідного імідазолу і 19,3 % мас/мас складного метилового ефіру рапсової олії, і добриво покривають за допомогою поступового розпилення від 3 до 20 доз суміші покриття, де нанесення покриття здійснюють в ротаційному циліндричному контейнері або апараті для текучої речовини при температурі від 60 до 120 °С, переважно від 105 до 115 °С. Шар суміші покриття становить від 6 до 25 % мас/мас, від загальної маси покритої гранули.

UA 107228 C2

Галузь винаходу

Винахід стосується добрива з регульованим вивільненням поживних речовин, яке можна одержувати за допомогою нанесення на гранули добрива покриття з використанням суміші епоксидної смоли, похідного імідазолу як отверджувача і модифікованої рослинної олії.

Швидкість вивільнення регулюють за допомогою кількості епоксидної смоли.

Передумови винаходу

Живлення рослин залежить від доступності мінерального азоту, фосфору і калію в ґрунті. По всьому світу виробляється широкий діапазон мінеральних добрив, які розрізняються тільки взаємним співвідношенням цих трьох компонентів, або також присутністю інших елементів (Mg, S, Ca) або мікроелементів. Всі ці мінеральні добрива мають високу розчинність у воді, яка являє собою їх звичайний недолік. Цю проблему можна вирішити по суті за допомогою розробки нових типів добрив, які забезпечують більш повільне вивільнення поживних речовин в ґрунт з тим, щоб вони використовувалися поступово. Добрива з більш повільним вивільненням поживних речовин можна розділити на два класи:

1. Добрива з повільним вивільненням (SRF)

2. Добрива з регульованим вивільненням (CRF).

CRF можуть містити традиційні розчинні добрива, з швидко доступними поживними речовинами, де після процесу гранулювання, прилювання або кристалізації, використовують захисне покриття з використанням шару для контрольованого (регульованого) вивільнення в ґрунт, який впливає на розчинність і швидкість вивільнення поживних речовин. Типові компоненти ядра включають сечовину або N-P-K в різних комбінаціях, з додаванням мікроелементів або без них.

Залежно від типу полімеру покриття і способу одержання, існує три класи добрив, покритих полімером (покрите полімером добриво - PCF):

- покриття термоотверджуваним співполімером наносять на поверхню добрива;
- покриття термопластичним полімером або співполімером наносять на поверхню добрива;
- покриття двома мономерами наносять на поверхню добрива, які полімеризуються разом на цій поверхні.

Згідно з US 6187074 (2001), гранули добрива можна покривати з карбоксил-етиленовим співполімером [від 75 до 95% етилену і від 10% до 25% ненасичених карбонових кислот (акрилової, метакрилової, малеїнової, кротонової, фумарової)]. Значення Tg полімеру варіює від -20°C до +20°C. Акриламід, метакриламід, N-метилолакриламід, N-бутоксиметакриламід, гліцидилметакрилат і гідроксietiлакрилат також рекомендовані як співмономер етилену. Переважна температура плавлення полімеру становить більше 110°C. Покриття (шар) співполімером становить між 2% і 10% мас/мас, гранули. Лігнін, крохмаль або целюлозу додають для того, щоб регулювати вивільнення поживних речовин. Нанесення покриття співполімером відбувається при температурі між 30°C і 70°C. SiO₂ або TiO₂ додають після нанесення покриття шаром полімеру для того, щоб запобігти злипанню гранул разом.

Покриття гігроскопічного полімеру (поліакрилат натрію, співполімер акрилової кислоти-вінілового спирту, полімери, інокульовані крохмалем, карбоксиметилцелюлозою) можна наносити на гранули добрива як перша стадія, а потім поліуретанову смолу (US 6358295; 2002). Поліуретанова смола буде результатом реакції ізоціанату (наприклад, толуолдіізоціанату (TDI), дифенілметандіізоціанату (MDI), гексаметилендіізоціанату) і поліолу (пропіленгліколю, триметилпропану, політетраметиленафіргліколю). Відношення груп -NCO/-OH у використовуваному ізоціанаті і поліолі типово становить 0,9:1,2. NaOH, сечовину або триетилендіамін можна додавати для затвердіння поліуретанової смоли. Кількість гігроскопічного полімеру варіює між 1 і 20 ВО (вагових одиниць) на 100 ВО уретанової смоли. Сечовину нагрівають до 70°C, додають гігроскопічний полімер, за чим йде диспергування і додавання ізоціанату, поліолу і отверджувача.

Полімерний компонент покриття також може містити полісахарид, диспергований в смолі: целюлозу, крохмаль або цукри: глюкозу, фруктозу, ксиліозу, арабінозу (US 102,829; 1993). Також можна застосовувати окиснений крохмаль, алкіл- або гідроксiалкілефірний крохмаль, крохмаль, модифікований фосфорною кислотою, азотною кислотою, бурштиною кислотою, карбоксиметильований крохмаль, гідроксiалкілований крохмаль, катіонний крохмаль і похідна целюлоза: карбоксиметилцелюлозу, гідроксietiлцелюлозу, гідроксипропілцелюлозу, метилцелюлозу і карбоксиметилетилцелюлозу. Рекомендована карбоксиметилцелюлоза. Як смолу можна використовувати полімер вініліденхлориду, співполімер вініліденхлориду з етиленом, пропіленом, бутеном, етиленвінілкетеном, вінілхлоридом або вініліденакриловий співполімер. Додавання порошкоподібного полісахариду або цукру становить від 0,5% до 20% мас/мас, смоли. Водонерозчинний і важкорозчинний наповнювач, наприклад, тальк, CaCO₃,

SiO₂, сірку, цеоліт, додають в полімерну суміш. Додавання наповнювача становить від 20% до 70% мас/мас, смоли. Полімерний компонент покриття розчиняють в органічному розчиннику і розпилюють на гранульоване добриво. Після нанесення покриття на частинки відбувається випаровування розчинника через гаряче повітря і покриття твердне. Тривалість регульованого розчинення добрива становить від 26 до 315 діб.

Повільно розчинне азотне добриво також можна одержувати за допомогою співполімеризації акрилової кислоти і малеїнового ангідриду (дигідро-2,5-діоксофуран) з використанням N, N-метиленбісакриламідів як зшиваючого засобу у водному середовищі в присутності сечовини, пероксидисульфату амонію і сульфату натрію як ініціатора (Liu M., Liang R., Zhan F., Liu Z., Niu A., 2006: Synthesis of a slow-release and superabsorbent nitrogen fertilizer and its properties, Research Article, Department of Chemistry, Lanzhou University, China). Продукт зшивали на його поверхні з використанням тригідроксиметилпропангліцидного ефіру для поліпшення повільного розчинення і здатності утримувати воду. Вміст азоту в синтезованому добриві становив 28,5% і абсорбція водної сса 900 г/г в дистильованій воді і 180 г/г у водопровідній воді. Основуючись на результатах тестування швидкості розчинення азоту і абсорбції води, виявлено, що зшитий на поверхні продукт передбачає не тільки повільне розчинення азотистого добрива, але також високу здатність утримання вологості ґрунту. Добриво можна використовувати в посушливих регіонах.

Гранули добрива передусім можна покривати шаром воску, крім матеріалу, оснований на алкідній смолі і речовині, здатній до набухання (JP 08151286; 1994). Сечовину (діаметр 3,3 мм) нагрівають до 70°C і при цій температурі (60°C) розпилюють парафіновий віск. Шар воску становить 6,2% мас/мас, покритої гранули. Потім розпилюють другий шар, що складається з суміші алкідної смоли на основі соєвої олії, тунгової олії і абсорбуючої смоли на основі поліакрилату натрію (Aqua Keep 10 SH) в співвідношенні 95:5. Цей шар становить 8,1% мас/мас, покритої гранули. Така сечовина з обробленою поверхнею вивільняє 8% азоту після 30 діб у воді і 75% після 120 діб.

Гранули добрива також можна покривати термопластичною смолою і потім речовиною, вибраною з групи, що містить інші термопластичні смоли, термічно стверджувані смоли або неорганічні речовини (JP 07315975; 1994). Гранули сечовини, що мають діаметр 3,3 мм, покривали воском і потім сумішшю алкідної смоли, тунгової смоли, пентаеритритолінолану і металевого мила.

У патенті JP 07033575 (1993) представлені гранули, покриті сумішшю на основі модифікованої олією смоли (на основі соєвої олії), насиченого жиру із зв'язаними подвійними зв'язками (пальмова олія, тунгова олія, талова олія), пентаеритритів (ангідрид малеїнової або фталевої кислоти), металевого мила і амінової смоли (меламінова смола, бензогуанамінова смола, глікольурилова смола). При обробці поверхні не використовували органічні розчинники. Швидкість вивільнення поживних речовин з покритих гранул регулювали за допомогою типу і кількості використовуваної амінової смоли. Амінову смолу тестували або як верхній шар покриття у випадку двошарового покриття або в суміші з алкідною смолою у випадку одношарового покриття.

У патенті JP 06056567 (1992) суміш покриття містить модифіковану олією алкідну смолу, насичений жир із зв'язаними подвійними зв'язками і віск як основний компонент. Гранули сечовини, що мають діаметр 3,3 мм, покривали сумішшю модифікованої соєвою олією алкідної смоли (30% мас/мас), тунгової олії (50% мас/мас), пентаеритритного ефіру лінолевої кислоти (15% мас/мас), металевого мила (3% мас/мас.) і кондиціонера (2% мас/мас).

Гранули добрива в EP 520456 B1 (1991) також покривають сумішшю, що містить модифіковану олією алкідну смолу і насичений жир із зв'язаними подвійними зв'язками. Металеве мило також може бути присутнім. Суміш покриття містить алкідну смолу на основі соєвої олії (30% мас/мас), тунгова олія (49% мас/мас), пентаеритритний ефір лінолевої кислоти (15% мас/мас), октилат цирконію (1,2% мас/мас), октилат кобальту (1,2% мас/мас), нафтенат марганцю (0,6% мас/мас.) і засіб проти кірки (2% мас/мас). Після її нагрівання, суміш розпилювали на псевдозріжену сечовину.

У патенті JP 02111686 (1988) суміш покриття містить термічно отверджену смолу з кінцевою карбоксильною групою і наповнювачем, наприклад, тальком. Концентрація наповнювача в суміші становить між 5 і 25% мас/мас. Гранули добрива, що містять 20% N і 10% K₂O, покривали сумішшю алкідної смоли на основі соєвої олії і тальку (5,9 і 1,5% мас/мас). Тривалість вивільнення 80% поживних речовин становила 96 діб.

Добриво з поступовим вивільненням поживних речовин одержували за допомогою нанесення покриття на гранули добрива з використанням суміші смоли на основі модифікованої олією фталевої кислоти і змішуваної масляної смоли (JP 63095189; 1986). Резиноїдний лак,

модифікований соєвою олією на основі фталевої кислоти (250 BO), змішували з ароматичною олійною смолою (25 BO) для того, щоб одержати суміш покриття. Гранули добрива (1 кг), що містять N 18% і K₂O 16% засипали всередину обертового барабана і суміш покриття розпилювали на гранули через форсунки при температурі від 60 до 100°C. Процентна частка амонійного азоту, що вивільняється з добрива у воді на 10, 30, 50, 80 і 100 добу становила 13%, 34%, 52%, 71% і 79%. У випадку гранул добрива, покритих тільки масляною смолою, вивільнення 100% N відбувалося після 10 діб.

Полімер для покриття поверхні гранул добрива також можна одержувати за допомогою реакції поліізоціанату і алкідної смоли, модифікованої складним ефіром сорбіту і жирної кислоти (JP 2008222536; 2007). Суміш алкідної смоли, що містить 22% рицинової олії, 8% олеїнової кислоти, 16% адипінової кислоти, 24% триметилпропану і 30% тристеарату сорбіту, змішували з каталізатором і нагрівали. Гранули сечовини (1 кг) в центрифужному ротаційному грануляторі нагрівали до 70°C, і потім алкідну смолу (4 г) і Sumidur 44V10 (2 г) як поліізоціанатний компонент розпилювали на них окремо через два сопла. Коли смола затвердівала, процес розпилення алкідну і поліізоціанату повторювали доти, доки шар покриття не становив 10% мас/мас, покритої сечовини. Полімерне покриття показувало здатність до біологічного розкладання 12,5% і 88,3% азоту вивільнялося після 130 діб. Схожі гранули, покриті сумішшю на основі алкідних смол без тристеарату сорбіту, показували здатність до біологічного розкладання тільки 2,5% і 93,6% азоту вивільнялося після 40 діб.

Згідно з патентом CN101289349 (2008) CRF складається з ядра (добрива) і покриття, що містить сірку на поверхні гранули, і на поверхні сірки розташована полімерна плівка на основі водорозчинної алкідної смоли. Кількість сірки і полімерної плівки становить між 5 і 30%, або між 0,5 і 10% мас/мас, покритого добрива. Водорозчинна алкідна смола містить алкідний полімер, який має кислотне число 10-150 мг KOH/г смоли. Алкідний передполімер одержують за допомогою поліконденсації ненасиченої рослинної олії або жирної кислоти із зв'язаними подвійними зв'язками овочевого походження з синтетичною жирною кислотою або її ангідридом. Покриття також може містити неорганічний шар (монтморлоніт, крейду, каолін, тальк).

При виробництві покритого полімером добрива згідно з US 569 8002 (1997) основне покриття одержують з продукту реакції епоксиду щонайменше з двома епоксидними групами/молекулою і щонайменше одного аміноотверджувача щонайменше з двома N-H групами. Структура біфенол А дигліцидилового ефіру (DER 330 і 331 з Dow CHC) переважна з числа комерційно доступних епоксидних смол. Відносно отверджувачів на основі поліалкілполіамідів, триетилентетрамін є переважним. 2-аміноетилпіперазин додають для того, щоб прискорити отвердження. Найбільш придатне відношення епоксидних еквівалентів епоксидних смол до атомів водню, пов'язаних на амінному азоті аміноотверджувача, становить 1. Кількість основного покриття варіює між 1 і 20% мас/мас, гранул. Іншим щонайменше одним полімерним шаром покривають основне покриття, цей шар складається з будь-яких додаткових епоксидних полімерів, полімерів реакції *in situ* (уретани як продукт реакції поліолів з ізоціанатами), термопластичних полімерів (поліалкілакрилатів, стирол-бутадієнів) або воску (парафіни, гідрогенізовані рослинні олії). Додавання воску становить між 1 і 6% мас/мас, гранул. Зразки сечовини, покриті полімером, одержували, використовуючи DER 330, амін з довгим ланцюгом (від C14 до C18) і C3O а-олефіну. Протягом 7 діб тестування у воді при температурі 25°C, від 7 до 100% азоту вивільнялося в окремих зразках.

У патенті CN 101037368 (2007) покриті добриво одержують за допомогою рівномірно розподіленого аерозолю водорозчинного полімеру. Відношення гранул добрива до полімеру становить (0,3-0,4): (9,6-9,7). Водорозчинний полімер одержують з целюлози (22-35% мас/мас), окисненого крохмалю (1-2% мас/мас), полівінілового спирту (4-8% мас/мас), поліуретанового передполімеру (5-8% мас/мас), епоксидної смоли E 44 (6-18% мас/мас), отверджувача епоксидної смоли T593 (2-3% мас/мас), N-гідрокси-метилакриламід у якості зшивача (1-2% мас/мас), пероксодисульфату калію як ініціатора (0,001-0,002% мас/мас) і деіонізованої води (35-51% мас/мас). Одержане таким чином добриво має хороші характеристики з точки зору контролю швидкості вивільнення поживних речовин, високого використання азоту рослинами, низького споживання і низького забруднення.

Згідно з US 3264088 (1996), смолу одержують за допомогою реакції епоксисполук, таких як епіхлоргідрин, з двоатомними фенолами (бісфенол А), в результаті якої одержують гліцидилові ефіри. Аліфатичні або ароматичні аміни, ангідриди двоосновних кислот можна використовувати як отверджувач. Суміш покриття складається з суміші епоксидної смоли і її отверджувача в присутності ацетону. Шар суміші покриття становить між 3 і 15% мас/мас, гранул, залежно від гладкості поверхні. Гранули переважно нагрівають до 56-160°C. Кожний шар нанесеної суміші сушать доти, доки не почнеться желатинізація. Перемішування гранул в барабані під час

сушіння підвищує ступінь покриття, рівномірність плівки і знижує формування агломератів. Нанесення покриття здійснювали в барабані довжиною 76,2 см, який має діаметр 40,6 см, у вертикальному положенні, використовуючи апарат для протікання повітря, нагрітого до температури 78-139°C, в напрямку осі барабана. Барабан мав розділові стінки і ободову швидкість обертання 330-360 см/хв. Прильовану (грубозернисту) сечовину покривали з використанням 12,5% мас/мас, смоли, що містить 80 одиниць Епон 815 (рідка бісфенол-епіхлоргідрину смола, яка має кінцеві епоксидні групи і епоксидні еквіваленти <500) і 20 одиниць продукту реакції епоксидування олеонітрилу і триетилентетраміну. Сечовину попередньо нагрівали до 89°C і суміш покриття поступово наносили 9 дозами. Перша нанесена доза становила 2% мас/мас, гранул, наступні чотири дози становили 1,5% мас/мас, кожна, а останні чотири становили 1% мас/мас, кожна. Коли 20 г продукти змішували зі 100 мл води, 19% поживних речовин розчинялося після 72 годин спокою.

Гранули добрива (прильована сечовина, амоній нітрат) згідно з US 3259482 (1966) покривали декількома шарами епоксидних смол. Добриво висипали всередину обертового барабана і нагрівали до 139°C. Смоли поступово розпилювали на нагріті гранули. Одночасно, повітря, нагріте до 145°C, пропускали через барабан. Смола А (співполімер дихлорпентадієну з модифікованою рослинною олією, розчиненою в органічному розчиннику) додавали 5 дозами. Перша доза становила 3% мас/мас, гранул, інші чотири дози становили 1,5% мас/мас, кожна. Потім смоли В додавали трьома дозами, кожна становила 1,5% мас/мас, гранул. Смола В являла собою суміш епоксидованої соєвої і льняної олії з оксираном (більше 7%) в органічному розчиннику, отверджувача з кислотним числом 160-70, одержаного попередньо з ангідриду фталевої кислоти, хлорендікової кислоти і пентаеритриту, де початкове відношення груп CO_2H до груп OH перед етерифікацією становило 1,8:1. Суміш диметилфенолу і целозолів-ацетату використовували як розчинник. Після останнього розпилення сушіння продовжували доти, доки гранули не ставали неліпкими. Після 72 годин швидкість вивільнення поживних речовин становила тільки 0,7%.

Регуляція вивільнення поживних речовин також залежить від використовуваного покриття. У випадку алкідних смол вивільнення домагаються за допомогою відмінної композиції покриття або його товщини. У випадку поліуретанових смол, але також багатьох інших типів смол і термопластичних полімерів, вивільнення керують переважно за допомогою температури, де вологість ґрунту, рН, погода або мікробіологічна активність мають лише слабкий вплив на вивільнення. У випадку поліетиленових покриттів частину поліетилену з низькою проникністю замінюють полімером з високою проникністю, наприклад, етилен-вінілацетатом.

Принциповий недолік використання смол для нанесення покриття є результатом їх сильної клейкості в вихідному стані. Отже, окремі гранули добрива злипаються разом під час нанесення покриття. Коли смола твердне можливо відділити окремі гранули, але відбувається пошкодження покриття. Щоб уникнути злипання гранул разом під час процесу нанесення покриття рекомендують додавати природну рослинну олію (пальмова, рапсова, ріцинова, льняна олія).

Однак, якщо олія не є частиною ланцюга полімеру, вона може руйнуватися в певних умовах і, таким чином, відбувається погіршення якості покриття. Висока в'язкість смол для нанесення покриття є іншою проблемою їх прямого використання. У патентах в основному рекомендують розбавляти їх в органічних розчинниках, але цей спосіб шкідливий для навколишнього середовища в зв'язку з леткістю розчинника.

Мета рішення відповідно до даного винаходу полягає в тому, щоб надати гранульоване добриво по суті з мінімізацією вказаних вище недоліків.

Суть винаходу

Вказані вище недоліки значною мірою видалені за допомогою гранульованого добрива з регульованим (контрольованим) вивільненням поживних речовин, з використанням поверхневої плівки, відповідно до даного винаходу. Гранульоване добриво з поверхневою плівкою відповідно до винаходу можна одержувати з основного гранульованого добрива і полімерного покриття, де полімерне покриття (плівка, шар) основане на епоксидній смолі з низькою молекулярною масою між 100 і 400. Епоксидні смоли одержують за допомогою лужної конденсації 2,2-біс(4-гідроксифеніл)-пропану (діану) з епіхлоргідрином, яка веде до формування продуктів, що містять реакційноздатні епоксидні групи. Епоксидні смоли отверджують за допомогою використання отверджувачів при високих або низьких температурах. Вимірювання об'єму під час реакції отвердження епоксидних смол дуже мале і в ній не відбувається утворення летючих продуктів, отверджувач хімічно зв'язується зі смолою.

Епоксидну смоли, що не містить органічний розчинник і пластифікатор, використовують для нанесення покриття на гранульоване добриво. Кількість епоксидної смоли в суміші покриття

знаходиться в діапазоні від 50 до 85% мас/мас. Бісфенол А дигліцидиловий ефір з епоксидним еквівалентом 182-192 г/моль переважно можна використовувати як епоксидну смолу.

У своїй структурі епоксидні смоли містять реакційноздатні епоксидні групи, здатні реагувати з воднем первинних і вторинних аміногруп. Отже, похідні амінів щонайменше з двома групами N-H (етилендіамін, поліпропіленглікольдіамін, глікольтриаміни, триетиленглікольтриамін, триетилентетраамін), піперазин і похідні імідазолу можна застосовувати як придатні отверджувачі епоксидних смол.

Похідні імідазолу використовували як придатний отверджувач епоксидної смоли. Концентрація отверджувача в суміші з епоксидною смолою знаходиться в діапазоні від 1 до 20% мас/мас.

У зв'язку з високою в'язкістю епоксидної смоли необхідно використовувати придатну речовину для її розбавлення. Спроба авторів винаходу знайти речовину, яка буде розбавляти смолу, запобігати злипанню гранул разом під час процесу формування поверхневої плівки і яка також буде нелеткою при заданих умовах, привели до додавання рідини, одержаної за допомогою переетерифікації сирової рослинної олії з метанолом. Її кількість знаходиться в діапазоні від 10 до 30% мас/мас. Використання модифікованої рослинної олії для того, щоб уникнути злипання гранул переважно в порівнянні з натуральною олією в суміші з епоксидною смолою, оскільки вивільнення поживних речовин відбувається значно повільніше через покриття, сформоване на поверхні гранул (див. приклади).

Суміш покриття можна одержувати в контейнері з використанням міксера при кімнатній температурі. Після зважування епоксидної смоли поступово додають отверджувач. Суміш ретельно перемішують і потім виливають рослинну олію. Після гомогенізації одержують суміш для нанесення покриття.

У лабораторних умовах нанесення покриття здійснюють в струминній сушарці Aeromatic AG і суміш покриття розпилюють за допомогою повітря під тиском. Гранули переносять і сушать за допомогою потоку теплого повітря з нижньої, ширшої частини колонки. Дозування суміші покриття в струм повітря забезпечують за допомогою шприца. Суміш покриття розпилюють у вигляді від 3 до 20 рівних доз. Сушіння здійснюють при температурі від 70 до 120°C. Кожну наступну дозу суміші розпилюють після повного отвердження попередньої дози на поверхні гранул, а саме з інтервалами від 5 до 15 хвилин. Одержувана плівка має характер зшитого полімеру, як у випадку термоотверджених пластмас, яка знижує теплову чутливість проникності води через плівку.

Приклади

Швидкість вивільнення поживних речовин з покритого добрива тестували в дубльованому контейнері з гранулами добрива, вбудованому в шар піску. Після закривання контейнера, дублюатор заливали дистильованою водою, яка текла через шар піску з гранулами і змочувала їх. Воду для аналізу концентрації вивільнених поживних речовин зберігали в скляній колбі після протікання через шар піску із зразками гранульованого добрива. Цикл намокання у воді повторювали через доречні часові інтервали.

Гранули сечовини, одержані за допомогою SKW Piesteritz (Germany), а саме Piagran 46 (вміст N 46%) використовували для нанесення покриття. Діаметр гранул становив між 2 і 5 мм. Гранули покривали сумішами на основі епоксидної смоли згідно з прикладами 1-9.

Способи оцінки добрив з регульованим вивільненням поживних речовин за допомогою тестування у воді

Одержані зразки гранульованого добрива з регульованим вивільненням поживних речовин (40 г) тестували в дублюаторному контейнері, вбудованому в шар піску. Використовували дрібний, промитий і висушений пісок, тобто інертний матеріал без будь-яких органічних речовин. Контейнер закривали, включали водяний насос термостата для контуру циркуляції обігріву сорочки. Задавали постійне значення температури циркулюючої води 23°C. Аналогічне виконували для температури води в термостаті і дистильованої води для екстрагування поживних речовин з покритих зразків.

Період дозування води (500 мл) через заповнення з використанням зразка добрива оптимізували до сса 120 хвилин. Швидкість дозування води під час перших приблизно 5 хвилин встановлювали на макс. 14 мл/хв. Після створення поверхні на піску в контейнері, цю поверхню підтримували при діапазоні швидкостей дозування 3,5-4 мл/хв.

Воду, призначену для аналізу концентрації вивільнення поживних речовин, зберігали в скляній колбі після проходження через шар піску із зразком добрива.

Приклади 1-7

Гранули сечовини Piagran 46 (1 кг) використовували для одержання гранульованого добрива відповідно до даного винаходу. Для нанесення покриття на гранули одержували суміші покриття з наступними композиціями:

1. 63,3% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 11,4% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 25,3% модифікованої рапсової олії (MERO)
2. 67,4% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 10,1% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 22,5% модифікованої рапсової олії (MERO)
3. 73,3% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 8,3% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 18,4% модифікованої рапсової олії (MERO)
4. 77,5% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 7,0% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 15,5% модифікованої рапсової олії (MERO)
5. 80,5% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 6,0% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 13,5% модифікованої рапсової олії (MERO)
6. 82,8% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 5,3% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 11,9% модифікованої рапсової олії (MERO)
7. 77,3% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 3,4% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 19,3% модифікованої рапсової олії (MERO)
8. 70,7% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 7,6% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 10,9% льняної олії, 10,8% рицинової олії
9. 70,7% епоксидної смоли (CHS Ероху 520), 7,6% похідного імідазолу (IMICURE EMI-24), 21,7% льняної олії.

Гранули сечовини нагрівали до 110°C за допомогою струму гарячого повітря. Суміш покриття дозували поступово. Після нанесення покриття на гранули добрива, зразки піддавали тестуванню у воді, як описано вище. Хід вивільнення азоту з окремих зразків гранульованого добрива представлений в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

Тестування зразків гранульованого добрива (GF) у воді згідно з прикладами 1-7

Вимірювання	Доба	Концентрація вивільненого N [%]						
		GF з сумішшю №1	GF з сумішшю №2	GF з сумішшю №3	GF з сумішшю №4	GF з сумішшю №5	GF з сумішшю №6	GF з сумішшю №7
1	1.	1,7	1,8	2,2	0,8	0,9	0,5	0
2	2.	13,5	5,2	3,5	2,0	1,7	1,2	0
3	4.	11,4	4,3	2.	2,6	1,8	0,9	2,9
4	7.	10,7	6,4	2,1	3,3	2,6	1,0	6,6
5	17.	21,8	8,8	3,2	12,5	11,2	4,4	20,1
6	28.	8,4	18,4	12,5	6,3	5,8	4,5	10,3
7	56.	2,4	4,9	6,2	2,7	2,7	3,2	8,2
8	84.	1,5	1,6	1,7	1,9	3,0	3,1	2,1
Усього		71,4	51,5	33,4	32,1	29,7	18,8	50,2
% мас/мас, покриття		5,8	6,0	8,2	9,5	10,4	14,0	9,8

Таблиця 2

Тестування зразків гранульованого добрива (GF) у воді згідно з прикладами 8-9

Вимірювання	Доба	Концентрація вивільненого N [%]	
		GF з сумішшю № 8	GF з сумішшю № 9
1	1	3,0	5,2
2	2	14,3	11,8
3	4	12,1	14,7
4	7	11,7	9,9
5	17	35,8	45,2
6	28	22,6	12,5
Усього		99,5	99,3
% мас/мас, покриття		8,1	8,4

Виходячи з порівняння результатів в таблиці 2, 99,5% азоту вивільнялося після 28 діб тестування, коли використовували натуральні олії, тоді як в таблиці 1 це становило менше ніж 71,5% навіть після 84 діб.

5 Промислова застосовність

Даний винахід можна використовувати у виробництві гранульованих добрив з регульованим вивільненням поживних речовин (PCF).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

10

1. Покрите гранульоване добриво з регульованим вивільненням поживних речовин, одержане за допомогою нанесення покриття на гранули водорозчинного добрива, що містить щонайменше одну поживну речовину на основі азоту, де покриття містить суміш епоксидної смоли з низькою молекулярною масою, похідного імідазолу і модифіковану рослинну олію, яке

15

відрізняється тим, що модифікована рослинна олія являє собою алкіловий ефір рослинної олії.

2. Покрите гранульоване добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що алкіловий ефір рослинної олії являє собою складний метиловий ефір рапсової олії.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601