



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77674 (13) C2
(51) МПК (2006)
C05G 3/10 (2006.01)
B01J 2/30

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКА КОМПОЗИЦІЯ І КОНДИЦІОНУЮЧИЙ АГЕНТ

1

(21) 20031210979
(22) 03.05.2002
(24) 15.01.2007
(86) РСТ/NO02/00166, 03.05.2002
(31) 20012231
(32) 04.05.2001
(33) NO
(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.
(72) Хансен Естен Фрідхоф, NO, Васвік Терье ,
NO, Снартланн Сусанне Гадман, NO
(73) ЯРА ІНТЕРНЕШНЛ АСА, NO
(56) EP 0 320 987, A1, 21.06.1989
GB 1 312 314, A, 04.04.1973
GB 1 479 455, 13.07.1977
WO 9955645, A1, 04.11.1999
DD 274 331, A3, 20.12.1989
WO 0138263, A1, 31.05.2001
US 5 603 745, A, 18.02.1997
GB 1 292 718, A, 11.10.1972
JP 6024885, A, 01.02.1994
(57) 1. Сільськогосподарська композиція, яка
включає субстрат, що є азотвмісним добривом, і
0,05-1,5 мас.% покриття, що включає віск, масло і
поверхнево-активну речовину, яка **відрізняється**
тим, що покриття містить 5-50 мас.% воску, 5-75
мас.% масла, що включає рослинні олії, рідкі тва-
ринні жири, жири морських тварин або їх препара-
ти і 2-15 мас.% поверхнево-активного агента.
2. Сільськогосподарська композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що додатково включає до 60
мас.% смоли, яка є залишком дистиляції ненаси-
ченого рідкого тваринного жиру, рибачого жиру
або рослинної олії або природною смолою, і до 5
мас.% біорозкладного полімеру.
3. Сільськогосподарська композиція за п. 2, яка
відрізняється тим, що субстрат являє собою ком-
плекс азотних і фосфатних добрив, комплекс азо-
тних і фосфатних, і калієвих добрив або нітрат
амонію, або азотисті добрива з сіркою, сечовину
або нітрат кальцію і амонію, і тим, що покриття
містить 10-40 мас.% воску, 15-40 мас.% масла, 30-
55 мас.% смоли, 5-10 мас.% поверхнево-активної
речовини і 1-4 мас.% полімеру.
4. Сільськогосподарська композиція за будь-яким з
пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що масляний ком-
понент покриття включає рафінований рибачий
жир або частково гідрогенізовану рафіновану олію.

2

5. Сільськогосподарська композиція за пп. 2 або 3,
яка **відрізняється** тим, що смолистий компонент
покриття включає залишок дистиляції рибачого
жиру.
6. Сільськогосподарська композиція за будь-яким з
пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що восковий ком-
понент покриття включає проміжний віск.
7. Сільськогосподарська композиція за пп. 2 або 3,
яка **відрізняється** тим, що полімерний компонент
покриття включає поліізобутилен.
8. Сільськогосподарська композиція за будь-яким з
пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що поверхнево-
активний агент включає алкіларилсульфонат, фо-
сфати, глюцинати або інші аніонні і/або катіонні
поверхнево-активні агенти.
9. Кондиціонуючий агент для зниження утворення
пилу і злежування добрив, що включає віск, масло
і поверхнево-активний агент, який **відрізняється**
тим, що він включає 5-50 мас.% воску, 5-75 мас.%
масла, яке включає рослинні олії, рідкі тваринні
жири, жири морських тварин або їх препарати, і 2-
15 мас.% поверхнево-активної речовини.
10. Кондиціонуючий агент за п. 9, який **відрізня-**
ється тим, що додатково включає до 60 мас.%
смоли, яка є залишком дистиляції ненасиченого
рідкого тваринного жиру, рибачого жиру або рос-
линної олії або природною смолою, і до 5 мас.%
біорозкладного полімеру.
11. Кондиціонуючий агент за п. 10, який **відрізня-**
ється тим, що він включає 10-40 мас.% воску, 15-
40 мас.% масла, 30-55 мас.% смоли, 5-10 мас.%
поверхнево-активного агента і 1-4 мас.% біорозк-
ладного полімеру.
12. Кондиціонуючий агент за п. 10 або 11, який
відрізняється тим, що восковий компонент вклю-
чає проміжні воски, масляний компонент включає
рослинні олії, рідкі тваринні жири, жири морських
тварин або їх препарати і/або рафінований
рибачий жир або частково гідрогенізовану рафі-
новану олію, смолистий компонент включає зали-
шок одержання рибачого жиру, рідкого тваринного
жиру або рослинної олії і/або природні смоли, по-
верхнево-активний компонент включає алкіларил-
сульфонат, глютинати або фосфатний ефір і/або
природні поверхнево-активні речовини, і полімер-
ний компонент включає поліізобутилен.

(19) UA (11) 77674 (13) C2

Даний винахід відноситься до нової сільськогосподарської (агрономічної) композиції, що включає субстрат, який є азотвмісним добривом, з покриттям, що становить 0,05-1,5% мас., для зниження утворення пилу і злежування добрива. Винахід включає кондиціюючий агент, що включає парафін, масло, смолу/камець, поверхнево-активну речовину (сурфактант) і, можливо, біорозкладний полімер для одержання покриття на добривах.

Протягом тривалого часу відомо, що добрива, які мають форму часток, подібні NP-добривам (комплекс азотних і фосфорних добрив), NPK (комплекс азотних і фосфорних, і калієвих добрив), AN (нітрат амонію), CAN (нітрат кальцію і амонію), сечовині і азотвмісним добривам з сіркою, можуть викликати проблеми в процесі зберігання і транспортування в насипному вигляді, як що вони не мають захисного покриття.

Однією з проблем, що виникають в процесі зберігання і транспортування, є злежування добрив у вигляді часток. Добрива можуть зберігатися в насипному вигляді в сховищах протягом майже одного року і транспортуватися в насипному вигляді в кількостях аж до 35000 тонн в ємностях. Таким чином, такі продукти потребують захисту, щоб уникнути злежування до того, як вони досягнуть замовника. Економічні втрати і наслідки для навколишнього середовища через злежування, що мають місце під час транспортування, є величезними.

Крім того, упаковані в мішки продукти, які зберігають у високих штабелях з підвищеним тиском за рахунок мішків, мають підвищену тенденцію до злежування. Злежування можуть викликати різні механізми, які залежать від хімічного складу добрива. Цими механізмами можуть бути: утворення містків, агломерація, десублімація, модифікація кристалів, деформація, когезія і/або адсорбція. Комплексні добрива, подібних до NPK-добрив, що містять декілька поживних компонентів, мають особливо високу тенденцію до злежування. Вимога в торгівлі все більше і більше повертається у бік комплексних систем, оскільки агрономічні знання підвищуються. Для певних сільськогосподарських культур необхідні певні поживні речовини, поживні макроелементи і мікроелементи, недостатньо лише додати азот і фосфор для підвищення врожайності, аспекти якості сільськогосподарської культури, такі як смак, також є на сьогоднішній день зростаючим фактором. Додавання особливо поживних речовин до вже комплексних систем може привести до зміни рівноваги сольової системи, утворення твердих розчинів і підвищення гіроскопічності. Це призведе до більш високої тенденції злежування.

Іншою проблемою, особливо під час транспортування добрив у вигляді часток, є утворення пилу. Існує декілька причин такого утворення пилу, наприклад те, що частки добрива є негладкими. Внаслідок стирання, якому частки піддаються під час транспортування, їх шорсткість буде стиратися

і через це буде утворюватися пил. Добрива у все більшій кількості транспортують в насипному вигляді, і це призводить до значного механічного стирання на поверхні часток добрив. Механічне стирання може спричинити утворення відходів, тобто великі шматки розбиваються на частки. Особливо дрібні частки пилу, які залишаються в русі в повітрі протягом деякого часу, приводять до неприємного переміщення пилу. Інструкція з охорони навколишнього середовища, що відноситься до утворення пилу під час завантаження і розвантаження, вимагає вирішення такої проблеми.

Декілька агентів для покриття для різних типів добрив, наприклад, описаних в Європейських патентах №№ 320987 і 768993, були розроблені для обмеження або вирішення вказаних вище проблем. Однак загальноприйняті агенти для покриття містять сполуки, які можуть бути шкідливими для навколишнього середовища і включають ризик для здоров'я. Раніше відомі кондиціюючі агенти є недостатньо біорозкладними, вони можуть містити карциногенні поліароматичні вуглеводні (PAH) і, крім того, вони можуть бути дуже токсичними для водних організмів.

Таким чином, можна передбачити, що в найближчому майбутньому різні уряди введуть нове законодавче обмеження на використання сільськогосподарських продуктів, що не є за своєю природою біорозкладними, які містять шкідливі для здоров'я поліароматичні вуглеводні (карциногенні речовини) і є токсичними для водних організмів. Дуже мало (якщо вони взагалі є) існуючих кондиціюючих агентів, що наносяться на добрива, відповідають очікуванім допустимим мірам біорозкладності, вмісту PAH і токсичності у відношенні водних організмів для сільськогосподарських продуктів (рекомендації ЄС).

Прийнятним рівнем властивої біорозкладності, який може бути відповідним для прийняття, є 70% DOC (розчиненого органічного катіону) в межах 84 днів за міжнародним способом випробування ЄС: OECD 302.

Прийнятними величинами для токсичності, які можуть бути відповідними для прийняття, є менше 2 мертвих тварин за випробуванням на "Toxicity towards *Daphnia Magna*" (OECD 202 and EU no C.2.), що відповідає LC50 (летальній концентрації для 50% тварин) 100м.д. Якщо результати випробування дають величини між 2-10, випробування, крім цього, рекомендується проводити на рибах і водоростях, щоб підтвердити, чи є реальна водна токсичність чи ні. Ці випробування вказуються також в "OECD Guidelines for Testing Chemicals" (OECD 203 and OECD 201).

Прийнятними величинами для PAH, які можуть бути достатніми для покриттів, є величини нижчі за 1,5% при способі аналізу I.P.346. Це обмеження основане на нормальній максимальній концентрації для захисних покриттів.

Якщо результати випробування показують величини вищі за 1,5%, необхідна ідентифікація фактичних органічних компонентів, щоб показати, чи

є вони карциногенними, мутагенними або впливають на природу репротоксичності чи ні.

Як можна побачити на Фігурі 1, жодне з перевірених існуючих покриттів добрив не задовольняє обом передбаченим вимогам, встановленим для біорозкладності і токсичності. На фігурі 1 показані результати випробування для декількох покриттів від 8 різних виробників в Європі. Крім того, вісім перевірених покриттів не задовольняють очікуваним вимогам на вміст РАН.

Компоненти, що знижують утворення пилу, які використовуються в покриттях, дуже часто є синтетичними полімерами з низькою біорозкладністю і, крім того, носій, подібний до технічного вазелінового масла, має низьку біорозкладність внаслідок його хімічної природи (парафінові або нафтові речовини).

Крім того, масла і воски, що використовуються в загальноприйнятих покриттях, можуть містити поліароматичні вуглеводні (РАН). Звичайно, не всі РАН можуть викликати небезпечні наслідки, але важливо ідентифікувати певну сполуку, щоб підтвердити, чи є вона карциногенною чи ні.

Основною метою даного винаходу є одержання сільськогосподарської композиції, що включає азотвмісні добрива, що має понижено тенденцію до злежування і утворення пилу під час транспортування і зберігання, причому вона є також і біорозкладною і нетоксичною для навколишнього середовища.

Іншою метою даного винаходу є пропозиція кондиціонуючого агента, який є біорозкладним і нетоксичним для навколишнього середовища.

Наступною метою даного винаходу є пропозиція кондиціонуючого агента, який є придатним у відносно великих кількостях без надання часткам добрива клейкості і, таким чином, без погіршення їх розподільваності.

Ще однією метою даного винаходу є пропозиція кондиціонуючого агента, що є гнучким при фактичних температурах операції і, що наноситься на частки добрива загальноприйнятим пристроєм для покриття або кондиціонування.

Авторами винаходу виявлено, що проблеми, згадані вище, можуть бути розв'язані за допомогою застосування нового кондиціонуючого агента для покриття добрив. Кондиціонуючий агент задовольняє вищезгаданим вимогам щодо біорозкладності, токсичності для води і вмісту РАН, а також знижує злежування і утворення пилу добривами і підвищує розподільваність добрива.

Кондиціонуючий агент за даним винаходом включає масло, віск і смолу. Крім того, кондиціонуючий агент включає поверхнево-активну речовину (сурфактант), яким може бути сульфат, фосфатний ефір, глютинат, сульфат, етоксильований амід і інші аніонні і катіонні органічні речовини. Крім того, він може включати біорозкладний полімер з метою додаткового підвищення дії покриття, що знижує утворення пилу.

Масло включає всі види природних масел, подібних до рослинних олій, рідких тваринних жирів і жирів морських тварин або продуктів, одержаних з них.

Рослинними оліями можуть бути кукурудзяна олія, олія канולי, соняшникова олія, соєва олія,

льняна олія, рапсова олія, пальмова олія або їх суміші.

Переважаючою масляною композицією є очищений рибабий жир або частково гідрогенізована рафінована олія.

Придатними типами воску в новому кондиціонуючому агенті є:

Проміжні воски, парафінові воски, мікрокристалічні воски, карнаубський віск, морський віск і рослинні воски. Суміші двох або більше цих восків можуть бути реальним восковим компонентом.

Парафінові воски визначають як насичені вуглеводні в основному з лінійним ланцюгом з невеликими кількостями сполук з розгалуженим ланцюгом і циклопарафінових сполук.

Проміжними восками є суміші сполук з лінійним ланцюгом, сполук з розгалуженим ланцюгом і циклопарафінових сполук, вони є проміжними в характері між характером вказаних парафінових і мікрокристалічних восків.

Мікрокристалічні воски є вуглеводнями з більш високою середньою молекулярною масою, ніж у парафінових восків, з більш широким діапазоном компонентів, що мають високий вміст вуглеводнів з розгалуженим ланцюгом і циклопарафінових вуглеводнів.

Для одержання самої низької можливої точки застигання переважними є проміжні воски. Вони будуть мати точку застигання приблизно 37°C в порівнянні з точкою застигання приблизно 43°C суміші парафінового і мікрокристалічного воску.

Смолою, що використовується в новому кондиціонуючому агенті, є залишок дистиляції ненасиченого рідкого тваринного жиру, рибаб'ячого жиру або рослинної олії, або природна смола.

Переважаючою смолою за даним винаходом є залишок дистиляції рибаб'ячого жиру.

Поверхнево-активним агентом (сурфактантом), що використовується в новому кондиціонуючому агенті, переважно, є алкіларилсульфонат. Коли новий кондиціонуючий агент, що включає залишок дистиляції рибаб'ячого жиру, наноситься на добрива, залишок дистиляції рибаб'ячого жиру діє подібно до поверхнево-активної речовини для добрива. Однак для добрив, що мають високу тенденцію до злежування, подібних до деяких NKP-добрив, необхідно додати додатковий поверхнево-активний агент для запобігання злежуванню. Концентрація такого компоненту буде залежати від його природи, вона знаходиться в інтервалі 2-15%. Нанесена поверхнево-активна речовина є аніонним, нейтральним компонентом, який не буде індукувати розкладання добрива.

Негативний вплив злежування внаслідок застосування даного винаходу істотно знижується.

Щоб ще більше знизити утворення пилу, до кондиціонуючого агента можна додати біорозкладний полімер, подібний поліізобутилену.

Добрива за даним винаходом є добривами у формі часток, подібними до NPK (комплексне азотне, фосфорне і калієве добриво), NK (добриво типу азотного і калієвого), NP (азотне і фосфорне добриво), AN (нітрат амонію), сечовини, азотних добрив з сіркою і CAN (нітрат кальцію і амонію).

Виявлено, що відносні кількості в мас.% компонентів кондиціонуючого агента повинні складати:

Віск 5-50, переважно, 10-40
 Олія 5-75, переважно, 15-40
 Смола 0-60, переважно, 30-55
 Полімер 0-5, переважно, 1-4
 Поверхнево-активна речовина: 2-15, переважно 5-10.
 Об'єм винаходу і його конкретні ознаки визначаються формулою винаходу, що прикладається.
 Винахід далі пояснюється і розглядається в прикладах і на фігурах.

На Фіг.1 показані величини біорозкладності і токсичності для 16 загальноприйнятих покриттів для добрив від 8 різних виробників в Європі. РАН становить нижче 1,5% в 8 з 16 випробуваних покриттів.

На Фіг.2 показано, що підвищенням концентрації поверхнево-активної речовини тенденцію до злежування для гранульованого NPK можна знизити.

На Фіг.3 показаний вплив підвищення концентрації поверхнево-активної речовини для гранульованого CAN, стабілізованого $Mg(NO_3)_2$.

На Фіг.4 показаний вплив підвищення концентрації поверхнево-активної речовини для гранульованого CAN, стабілізованого $Al_2(SO_4)_3$.

На Фіг.5 приведені величини біорозкладності і токсичності для кондиціонуючого агента (покриття) за даним винаходом в порівнянні із загальноприйнятими покриттями.

Приклад 1

Гранульований NPK випробовують з додаванням 0,13% покриття + 0,35% кондиціонуючого порошку (тальку). Індекс злежування вимірюють після впливу умов 60% RH (відносна вологість) при +25°C і тиску протягом 24 годин.

Щоб одержати більш надійні результати на основі оптимізації складу, використовували статистичну експериментальну модель, названу "Modde". 72% зміни в результатах можна пояснити моделлю, яка дає достовірний результат випробування.

На Фігурі 2 показано, що підвищенням концентрації поверхнево-активної речовини можна знизити тенденцію до злежування. Межі для концентрації компонентів встановлюють з урахуванням меж умов одержання, таких як поверхня і температура добрива, температура покриття і прийнятна точка твердіння покриття. Фігури в трикутнику є індексами злежування і концентрація компонентів вказується на системах координат.

У даному прикладі концентрація поверхнево-активної речовини становить від 5 до 59% уоперек трикутника. Вміст смоли складає від 0% до 54% і вміст олії від 20 до 74% загальної композиції. У верхній лівій частині Фігура дає саме низьке злежування. Тобто має високу концентрацію поверхнево-активної речовини, низьку концентрацію смоли і більш незалежну концентрацію масла.

Масло є носієм.

Приклад 2

До гранульованого CAN, стабілізованого $Mg(NO_3)_2$, додають 0,05% покриття з різними концентраціями алкіларилсульфонату. Результат випробування на злежування (виміряно як індекс злежування) при 60% RH +25°C протягом 24 годин під тиском наочно представлений на Фігурі 3.

На Фігурі 3 показаний вплив підвищення концентрації поверхнево-активної речовини, але тільки до певного рівня. Покриття, позначене "0%", є покриттям, описаним в заявці на патент Норвегії №19995833. У даному прикладі з CAN, стабілізованим $Mg(NO_3)_2$, неможливо досягнути додаткової користі підвищенням концентрації вище 10% у складі покриття.

Приклад 3

До CAN, стабілізованого $Al_2(SO_4)_3$, додають 0,05% покриття з різною концентрацією алкіларилсульфонату.

Результат випробувань на злежування (виміряно як індекс злежування) при 60% RH + 25°C протягом 24 годин під тиском наочно представлений на Фігурі 4.

На Фігурі 4 показаний вплив підвищення концентрації поверхнево-активної речовини, але тільки до певного рівня. Покриття, позначене "0%", є покриттям, описаним в заявці на патент Норвегії №19995833.

У даному прикладі з CAN, стабілізованим $Al_2(SO_4)_3$, підвищення концентрації вище 10% не могло дати особливої користі.

Приклад 4

Винайдене покриття зі складом, вказаним в прикладах 1, 2 і 3, випробовували на біорозкладність за OECD 302, токсичність для морських організмів за OECD 202, EU №C2 (Daphnia Magna) і концентрації РАН за способом IP 346. Покриття за даним винаходом пройшло всі обмеження випробування, вказані раніше в даному описі, як показано на Фігурі 5. Жодне з інших 16 випробуваних покриттів, що є в цей час на ринку, не задовольняє всім трьом критеріям в один і той же час, як показано на Фігурі 1.

Результати вимірювання пилу наочно показані в таблиці. В таблиці показано, що додавання поліізобутилену до покриття далі знижує утворення пилу.

У даному випробуванні фігури виражені в PQR-балах-бали рейтингу якості продукту. Оптимальною величиною є 100, яка означає "надзвичайно високу" якість.

Найбільш високі бали якості одержують за допомогою використання даного винаходу з доданим полімером.

Очевидним є також, що таку ж якість можна одержати додаванням більш низької концентрації покриття з полімером, ніж покриття без полімеру.

Таблиця

Концентрація покриття даного винаходу з полімером
або без полімеру у зв'язку з можливістю утворення пилу, вираженою як PQR-бали

	Покриття винаходу без полімеру	Покриття винаходу з полімером
	Покриття, %	Покриття, %
PQR90		0,14
PQR80	0,13	0,12
PQR70	0,15	0,14
PQR60	0,15	0,11

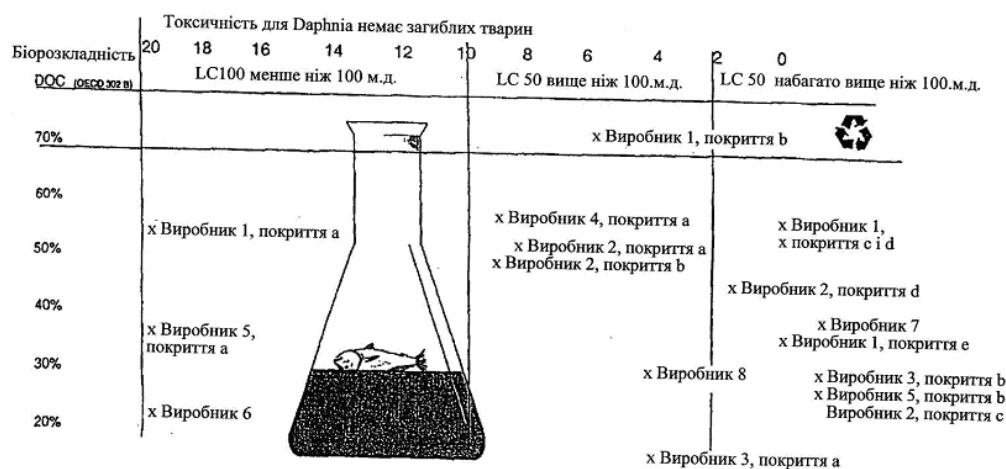
Крім того, виділені компоненти покриття за винаходом аналізували газовою хроматографією і селективним детектуванням маси (ГХ/МС), де ароматичні компоненти визначають і кількісно оцінюють у вигляді концентрацій в м.д. Жоден з ідентифікованих ароматичних компонентів не був класифікований як карциногенний (у відповідності до "Stortings-melding" 58).

Даний винахід показав, що в покриттях можна використовувати компоненти, які мають хороший профіль для навколишнього середовища з хорошою ефективністю як покриття на добривах, що мають високу тенденцію до злежування і потенціал утворення пилу, які в той же час є економічно придатними.

Даним винаходом автори досягли мети в одержанні азотовмісного добрива, яке можна транспортувати, зберігати і застосовувати без виникнення проблем відносно злежування часток і утворення пилу під час транспортування.

Новий одержаний агент для покриття на частки добрива легко наноситься під час покриття. Покриття, що утворилося на частках, робить їх сипучим і нелипким, що є сприятливим у відношенні їх розподілюваності.

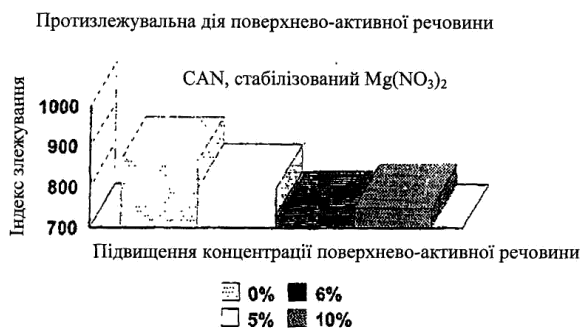
Покриття за винаходом відповідає очікуваним вимогам, що відносяться до біорозкладності, токсичності відносно навколишнього середовища і РАН-вмісту. У той же час жодне з існуючих на сьогоднішній день покриттів не задовольняє всім цим вимогам.



Фиг. 1

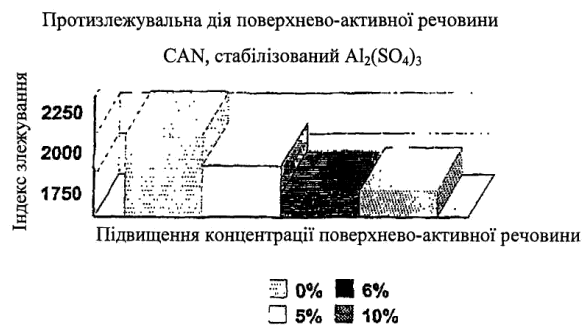


Фиг. 2

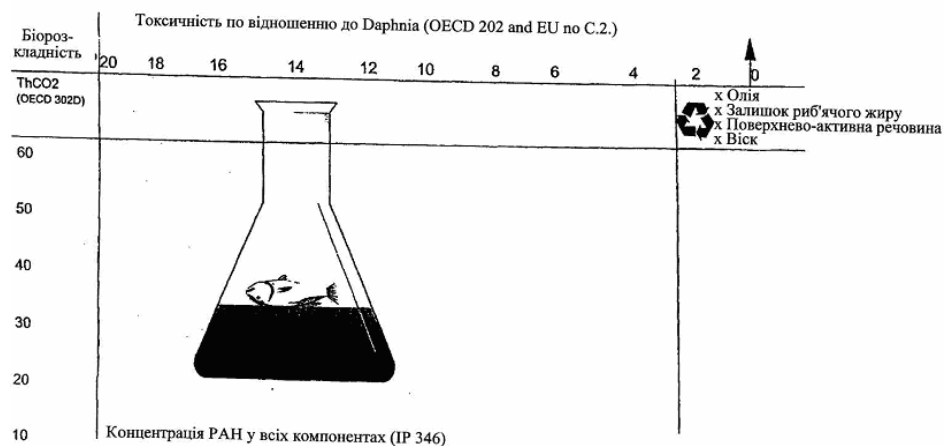


Фіг.3

Стан навколишнього середовища за новим винаходом



Фіг. 4



Фіг.5