



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127307** (13) **C2**
(51) МПК (2023.01)

C08L 33/14 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 10/10 (2006.01)
C08K 5/00
C08K 5/372 (2006.01)
C05B 17/00
C05G 3/40 (2020.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2018 09036	(72) Винахідник(и): Мазо Джакоб (US), Мазо Грігорі (US)
(22) Дата подання заявки: 17.02.2017	(73) Володілець (володільці): ВЕРДЕСІАН ЛІФЕ СІЕНСЕС Ю.С., ЛЛС, 1001 Winstead Drive, Suite 480, Cary, North Carolina 27513, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 20.07.2023	(74) Представник: Блощинська Олена Олександрівна, реєстр. №153
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції: 62/296,752	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2015031521 A1, 05.03.2015 US 6566477 B2, 20.05.2003 US 20100298526 A1, 25.11.2003 US 20140143909 A1, 22.05.2014 US 4867972 A, 19.09.1989 US 8974806 B2, 10.03.2015 US 8524649 B2, 03.09.2013 US 5009805 A, 23.04.1991 S. H. Chien, D. Edmeades, R. McBride, K. L. Sahrawat Review of Maleic-Itaconic Acid Copolymer Purported as Urease Inhibitor and Phosphorus Enhancer in Soils Agronomy Journal • Volume 106, Issue 2 • 2014, pages 423-430
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції: 18.02.2016	
(33) Код держави-учасниці US Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	
(41) Публікація відомостей про заявку: 11.03.2019, Бюл.№ 5	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 19.07.2023, Бюл.№ 29	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ PCT/US2017/018489, 17.02.2017	

(54) ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЇ, ЩО МІНІМІЗУЮТЬ ФІКСАЦІЮ ФОСФАТІВ**(57) Реферат:**

Полімерні композиції, що придатні для застосування з твердими або рідкими фосфатними добривами, містять один або більше перших кополімерів, що містять щонайменше дві ланки, що повторюються, вибрані з малеїнових, ітаконових і сульфонатних ланок, що повторюються, і один або більше других кополімерів, що містять малеїнові та олефінові ланки, що повторюються. Вказані композиції можуть синергічно знижувати або виключати фіксацію фосфатів і є відносно недорогими. Вказані композиції також можуть бути доповнені барвниками для маркування продукту і другими кополімерами, що мають високомолекулярні і

UA 127307 C2

низькомолекулярні профілі, для пригнічення утворення дрібних частинок або пилу при роботі з твердими фосфатними добривами і їх застосуванні.

ПЕРЕХРЕСНЕ ПОСИЛАННЯ НА СПОРІДНЕНУ ЗАЯВКУ

У цій заявці заявлено пріоритет за попередньою заявкою на патент США з серійним номером 62/296752, поданої 18 лютого 2016 року, повний зміст якої включений в даний документ за допомогою посилання.

5 РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Область техніки

Винахід в широкому сенсі відноситься до вдосконалених полімерних композицій, призначених для застосування з фосфатними добривами для виключення або мінімізації фіксації фосфатів. Більш конкретно, даний винахід відноситься до таких композицій, а також до композитів добрив, що містить вказані композиції, а також до застосування таких композитів, причому вказані композиції містять перший кополімер, що містить щонайменше дві з малеїнових, ітаконових і сульфонатних повторюваних ланок, і другий кополімер, що містить малеїнові і олефінові повторювані ланки. Вказані композити можуть забезпечувати синергічне регулювання ступеню фіксації фосфатів, еквівалентне існуючим комерційним продуктам, але при істотно знижених витратах.

Рівень техніки

Фосфатні добрива широко використовують в сільському господарстві для забезпечення фосфатного живлення рослин. Такі добрива можуть бути в твердій або гранульованій формі (наприклад, МАФ або ДАФ), або в рідкій формі (наприклад, поліфосфати амонію). Однак сприятлива дія фосфатних добрив може бути істотно ослаблена внаслідок ефекту фіксації фосфатів. Він відноситься до взаємодії ортофосфатів з іонами Ca, Al або Fe в ґрунті, яка перешкоджає засвоєнню фосфатів рослинами.

У минулому запропоновано різні продукти для застосування з фосфатними добривами з метою ослаблення ефекту фіксації фосфатів. Вони включають досить успішні, доступні у продажу продукти AVAIL®, які представляють собою неповні солі кополімерів, що складаються по суті з малеїнових і ітаконових повторюваних ланок. Вказані продукти мають великий аніонний заряд на одиницю маси і по суті повністю інгібують фіксацію фосфатів при використанні в рекомендованих дозах.

Однак вказані продукти, відомі з рівня техніки, є відносно дорогими, і, отже, будуть цінними заміниками з рівною ефективністю, але меншою вартістю.

У багатьох випадках продавці твердих добрив і рослинники хотіли б мати можливість легко помітити або визначити наявність фактичного покриття або обробки твердих добрив полімерними продуктами, такими як AVAIL®. Що стосується полімерної обробки твердих добрив, то в даний час рослинники повинні сподіватися на чесність продавців, оскільки не існує простого способу візуального підтвердження, що тверді добрива мають таку обробку. Таким чином, бажано забезпечити композиції покриття для твердих добрив, які були б ефективно забарвлені для простого візуального контролю продуктів.

Тверді добрива схильні до утворення дрібних частинок або пилу, що пов'язано з роботою і застосуванням твердих речовин. У минулому також запропоновані різні протипилові продукти, але зазвичай вони є окремими продуктами, що випускаються незалежно від полімерів, призначених проти фіксації. Це обумовлює необхідність у додатковій обробці і маніпуляціях з твердими речовинами з наступними додатковими витратами.

СУТНІСТЬ ВІНАХОДУ

Винахід забезпечує подолання проблем, описаних вище, і забезпечує значно вдосконалені полімерні композиції, призначені проти фіксації, для застосування з фосфатними добривами. У широкому сенсі, вказані композиції містять перший кополімер, що містить щонайменше дві з малеїнових, ітаконових і сульфонатних повторюваних ланок, і другий кополімер, що містить малеїнові і олефінові повторювані ланки. Таким чином, перший кополімер може містити малеїнові і ітаконові, малеїнові і сульфонатні і/або ітаконові і сульфонатні повторювані ланки, а також інші повторювані ланки. Малеїнові і ітаконові повторювані ланки можуть бути утворені з відповідних кислот або ангідридів, а сульфонатні повторювані ланки утворюються з мономерів, що містять щонайменше один подвійний карбон-карбоновий зв'язок і щонайменше одну сульфонатну групу; всі вказані повторювані ланки можуть незалежно бути в формі кислоти або у формі неповної або повної солі.

Перший кополімер переважно містить щонайменше близько 85% по масі малеїнових і/або ітаконових повторюваних ланок, і переважно складається по суті з малеїнових і ітаконових повторюваних ланок. Другий кополімер містить одну або більше олефінових повторюваних ланок, і аналогічно переважно складається з щонайменше близько 85% по масі малеїнових і олефінових повторюваних ланок, і більш переважно складається по суті з малеїнових і олефінових повторюваних ланок. Несподівано було виявлено, що перший і другий кополімери в

комбінації можуть забезпечувати синергічний ефект проти фіксації в тому відношенні, що вказані комбінації володіють більш сильними властивостями інгібування фіксації, в порівнянні з окремими кополімерами.

Вказані кополімери мають різні профілі молекулярних мас, як описано нижче. Якщо не вказано інше, діапазони молекулярних мас визначають як середньочисельні молекулярні маси на підставі стандартів поліетиленгліколю/поліетиленоксиду (ПЕГ/ПЕО), причому стандарт ПЕГ використовують для низькомолекулярних кополімерів, а ПЕО використовують для високомолекулярних стандартів. Такі способи визначення молекулярної маси відомі в даній області техніки.

Композиції за даним винаходом зазвичай, але не обов'язково, представлені у формі водної дисперсії або розчину, і мають вміст твердих кополімерів близько 1-60% за масою, причому перший і другий кополімери присутні у вигляді неповних солей. Таким чином, вказані композиції можна легко напильовати або іншим чином наносити на тверді фосфатні добрива або змішувати з рідкими фосфатними добривами. Масове відношення першого кополімеру до другого кополімеру становить від близько 1:19 до близько 19: 1.

При необхідності кольорового маркування оброблених фосфатних добрив, композиції за даним винаходом можуть бути доповнені одним або більше барвниками і розчинником (-ами). Найпереважнішим барвником є кислотний фіолетовий 17, і найпереважнішим розчинником є дипропіленгліколь.

Для пригнічення утворення пилу у випадку твердих фосфатних добрив, композиції за даним винаходом можуть містити відповідні кількості кополімерів полімеру II (описаних нижче), що мають різні профілі молекулярних мас. Зокрема, вказані композиції містять один кополімер, який має молекулярну масу до близько 70 000 Да, і інший кополімер, який має вищу молекулярну масу, що перевищує 200 000 Да. Крім того, кополімерні композиції високомолекулярного/низькомолекулярного полімеру II можна використовувати незалежно від будь-якого кополімеру, що містить малеїнову, ітаконову і сульфонатні повторювані ланки.

КОРОТКИЙ ОПИС ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Єдиною фігурою є діаграма, що ілюструє властивості інгібування фіксації фосфатів комбінованих кополімерних композицій за даним винаходом, що містять різні кількості полімеру I і полімеру II, в порівнянні з властивостями чистого полімеру I і полімеру II, як описано в прикладі 7.

ДОКЛАДНИЙ ОПИС ПЕРЕВАЖНОГО ВАРІАНТУ РЕАЛІЗАЦІЇ

Як вказано раніше, композиції за даним винаходом підвищують придатність і ефективність фосфатних добрив, мінімізуючи або виключаючи фіксацію фосфатів. У широкому сенсі, вказані композиції містять щонайменше два кополімери, відповідно, з окремих загальних класів кополімерів. В даному контексті «кополімер» відноситься до полімеру, який містить щонайменше два різних мономерні або повторювані ланки, і, отже, включає терполімери, тетраполімери і полімери більш високого порядку. Вказані різні типи кополімерів описані нижче окремо як «Полімер I» і «Полімер II».

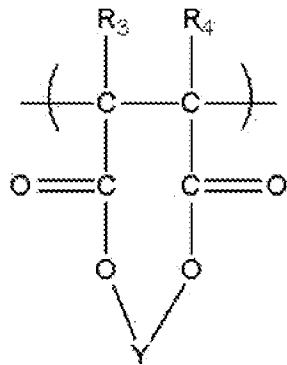
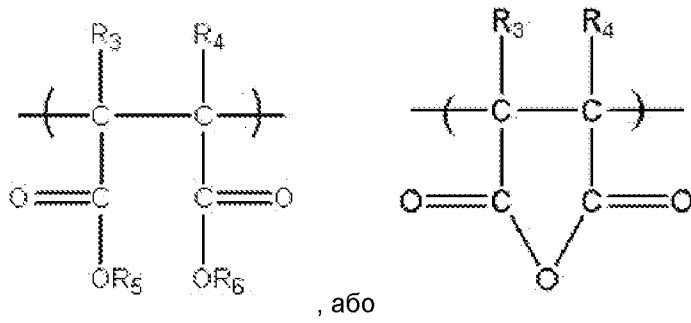
Полімер I

У широкому сенсі, композиції полімеру I за даним винаходом представлені в формі кополімерів, що містять щонайменше два з малеїнових, ітаконових і сульфонатних фрагментів або повторюваних ланок, хоча такі кополімери також можуть містити інші повторювані ланки, такі як інші дикарбоксилати і/або сульфонати. Конкретні приклади кополімерів полімеру I представлені нижче як кополімери класу I, II класу і класу IIA. Вказані кополімери зазвичай використовують у формі неповної солі в водній дисперсії або розчині, при рівні pH близько 0,5-8, більш переважно близько 3,5-6,5.

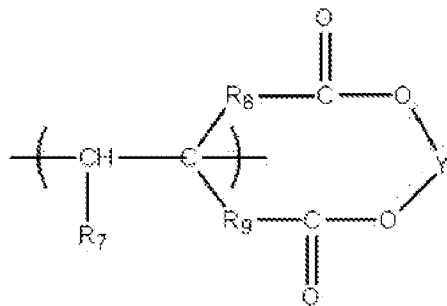
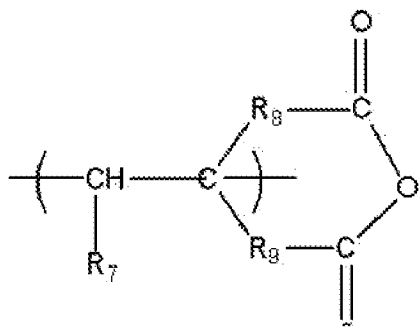
Кополімери класу I, які містять малеїнові і ітаконові повторювані ланки

У широкому сенсі, поліаніонні кополімери даного класу відносяться до типу, що описано в патенті США № 8043995, включеному в даний документ за допомогою посилання в повному обсязі. Вказані кополімери містять і малеїнові, і ітаконові повторювані ланки, а також, при необхідності, інші повторювані ланки, такі як повторювані ланки B і C, описані нижче. Всі повторювані ланки можуть бути розподілені в ланцюгах кополімеру випадковим чином.

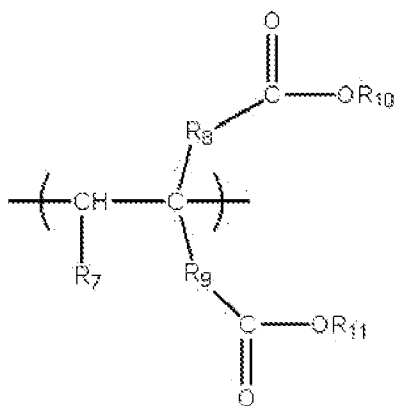
Більш конкретно, ланка B, що повторюється, включає малеїнові повторювані ланки, але є більш широким терміном і має загальну формулу.



або
і ланка С, що повторюється, включає ітаконові повторювані ланки, але є більш широким
5 терміном і має загальну формулу



або



де кожен R_7 незалежно і відповідно вибраний з групи, що складається з H , OH , C_1 - C_{30} нерозгалужених, розгалужених і циклічних алкільних або арильних груп, C_1 - C_{30} нерозгалужених, розгалужених і циклічних алкіл- або арилформіатних (C_0), -ацетатних (C_1), -пропіонатних (C_2), -бутиратних (C_3) і т.д. до C_{30} -естерних груп, груп $R'CO_2$, груп OR' і груп $COOH$, де R' вибраний з групи, що складається з C_1 - C_{30} нерозгалужених, розгалужених і циклічних алкільних або арильних груп, і X вибраний з групи, що складається з H , лужних металів, NH_4 і C_1 - C_4 алкіламмонієвих груп, R_3 і R_4 незалежно і відповідно вибрані з групи, що складається з H , C_1 - C_{30} нерозгалужених, розгалужених і циклічних алкільних або арильних груп, R_5 , R_6 , R_{10} і R_{11} незалежно і відповідно вибрані з групи, що складається з H , лужних металів, NH_4 і C_1 - C_4 алкіламмонієвих груп, Y вибраний з групи, що складається з Fe , Mn , Mg , Zn , Cu , Ni , Co , Mo , V , W , лужних металів, лужноземельних металів, багатоатомних катіонів, що містять будь-який з вищевказаних елементів (наприклад, VO^{+2}), амінів і їх сумішей; і R_8 і R_9 незалежно і відповідно вибрані з групи, що складається з відсутньої групи (тобто не існуючої групи), CH_2 , C_2H_4 і C_3H_6 .

Як можна зрозуміти, кополімери класу I зазвичай мають різні типи і послідовності повторюваних ланок. Наприклад, кополімер класу I, що містить повторювані ланки B і C, може включати всі три форми повторюваних ланок B і всі три форми повторюваних ланок C, за умови, що такі кополімери містять малеїнові і ітаконові повторювані ланки. У разі кополімерів класу I, які складаються, головним чином, з повторюваних ланок B і C, R_5 , R_6 , R_{10} і R_{11} незалежно і відповідно обрані з групи, що складається з H , лужних металів, NH_4 і C_1 - C_4 алкіламмонієвих груп.

Кополімери класу I можуть мати широкий діапазон концентрацій повторюваних ланок. Наприклад, кополімери класу I, які мають різні співвідношення B:C (наприклад, 10:90, 60:40, 50:50, 40:60 і 90:10), передбачені цим винаходом і входять в нього. Такі кополімери отримують за допомогою зміни вмісту мономерів в реакційній суміші, з якої в кінцевому підсумку отримують готовий продукт, і повторювані ланки типу B і C можуть бути розташовані в головному ланцюзі кополімеру в випадковому порядку або в порядку, що чергується. Вищевказані співвідношення B:C також відносяться до переважних кополімерів класу I, що складається по суті або тільки з малеїнових і ітаконових повторюваних ланок.

Кополімери класу I також можуть мати широкий діапазон молекулярних мас, наприклад, 500 - 5 000 000 Да, але частіше мають молекулярну масу близько 2000 - 15 000 Да, і найбільш переважно близько 2500 - 10 000 Да.

Переважні кополімери класу I зазвичай синтезують із застосуванням мономерів дикарбонових кислот, а також їх попередників і похідних. Наприклад, передбачені кополімери, що містять повторювані ланки моно- і дикарбонових кислот з повторюваними ланками вінілового естеру і повторюваними ланками вінілового спирту; однак переважними кополімерами є такі, що складаються, головним чином, з повторюваних ланок дикарбонових кислот (наприклад, що містять щонайменше близько 85%, і більш переважно щонайменше близько 93% вказаних повторюваних ланок).

Кополімери класу I можуть бути легко пов'язані в комплекс з утворюючими солі катіонами за допомогою звичайних способів і реактивів. Відповідні катіони можуть бути простими катіонами, такими як натрій, але можна використовувати і більш складні катіони, такі як катіони, що містять атом металу й інший атом(-и), наприклад, ванадил-катіони. До переважних катіонів металів відносяться катіони, отримані з лужних, лужноземельних і перехідних металів. Катіони також можуть бути амінами (в даному контексті «аміни» відносяться до первинних, вторинних або третинних амінів, моноамінів, діамінів і триамінів, а також до аміаку, іонів амонію, четвертинних амонієвих іонів, четвертинних амонієвих іонів, алканоламінів (наприклад, етаноламін,

діетаноламін і триетаноламін) і тетраалкіламмонієвим часткам). Переважним класом амінів є алкіламіни, в яких алкільна група (-и) містить 1-30 атомів карбону і які мають нерозгалужену або розгалужену конфігурацію ланцюга. Такі аміни повинні по суті не містити ароматичних кілець (не більше ніж близько 5 молярних відсотків ароматичних кілець, і більш переважно не більше ніж

5 близько 1 молярного відсотка ароматичних кілець). Особливо придатним алкіламіном є ізопропіламін. Вказані можливі вторинні катіони повинні взаємодіяти не більше ніж з близько 10 молярними відсотками повторюваних ланок кополімеру.

Кополімери класу II, що містять сульфонатні повторювані ланки

Поліаніонні кополімери класу II за даним винаходом також містять або малеїнові, або ітаконові повторювані ланки (або обидва варіанти), а також сульфонатні повторювані ланки, і є щонайменше тетраполімерами, тобто вони складаються з щонайменше чотирьох різних повторюваних ланок. Таким чином, вказані кополімери можуть містити, крім малеїнових і/або ітаконових повторюваних ланок і сульфонатних повторюваних ланок, додаткові повторювані ланки, вибрані з групи, що складається з повторюваних ланок типу В', типу С' і типу G, і їх сумішей. Однак кополімери класу II, мається на увазі кополімери, що містять більше чотирьох різних повторюваних ланок, причому додаткові повторювані ланки обрані з групи, що складається з повторюваних ланок типу В', типу С' і типу G, і їх сумішей, а також інших мономерів або повторюваних ланок, які не відносяться до повторюваних ланок типу В', типу С' або типу G. Кополімери класу II описані в WO 2015/031521, повний зміст якого включено в

20 даний документ за допомогою посилання.

Переважні кополімери класу II містять щонайменше одну повторювану ланку з повторюваних ланок В' або С', і, щонайменше, одну повторювану ланку типу G. Особливо переважні кополімери містять одну повторювану ланку типу В', одну повторювану ланку типу С' і дві повторювані ланки різних типів G, або дві повторювані ланки різних типів В', одну повторювану ланку типу С' і одну або більше повторюваних ланок різних типів G.

25

Однак встановлено, що переважні кополімери класу II містять щонайменше близько 90 молярних відсотків (більш переважно щонайменше близько 96 молярних відсотків) повторюваних ланок, вибраних з групи, що складається з повторюваних ланок типу В', С' і G (тобто, кополімери повинні містити не більше ніж близько 10 молярних відсотків (переважно не

30 більше ніж близько 4 молярних відсотків) повторюваних ланок, які не є вибраними з типів В', С' і G).

Кополімери класу II легко перетворюються в частково або повністю насичені солі за допомогою простої взаємодії з відповідною сполукою катіону, що утворює сіль, і типи придатних катіонів є такими ж, як описано вище щодо кополімерів класу I.

35 1. Повторювані ланки типу В'

Повторювані ланки типу В' включають малеїнові повторювані ланки, але є більш широким терміном і характеризуються як дикарбоксилатні повторювані ланки, отримані з мономерів малеїнової кислоти і/або ангідриду, фумарової кислоти і/або ангідриду, мезаконової кислоти і/або ангідриду, заміщеної малеїнової кислоти і/або ангідриду, заміщеної фумарової кислоти і/або ангідриду, заміщеної мезаконової кислоти і/або ангідриду, сумішей вищевказаних сполук і

40 будь-яких ізомерів, естерів, хлорангідридів і неповних або повних солей будь-яких вищевказаних сполук. В даному контексті, щодо повторюваних ланок типу В', «заміщені» частинки відносяться до алкільних замісників (переважно С1-С6 нерозгалуженим або розгалуженим алкільним групам, по суті не містять кільцевих структур) і галогенових замісників (тобто не більше ніж близько 5 молярних відсотків кільцевих структур або галогенових замісників, переважно не більше ніж близько 1 молярного відсотка будь-яких з них); вказані замісники зазвичай пов'язані з одним з атомів карбону у подвійному карбон-карбонівому зв'язку використовуваного мономера (-ів). У переважних формах загальна кількість повторюваних ланок В' в кополімерах класу II за даним винаходом має становити близько 1-70 молярних

50 відсотків, більш переважно близько 20-65 молярних відсотків, і найбільш переважно близько 35-55 молярних відсотків, причому загальну кількість всіх повторюваних ланок в кополімері класу II взято за 100 молярних відсотків.

Малеїнова кислота, метилмалеїнова кислота, малеїновий ангідрид, метилмалеїновий ангідрид і мезаконова кислота (окремо або у вигляді різних сумішей) є найбільш переважними

55 мономерами для отримання повторюваних ланок типу В'. Фахівцям в даній області техніки відоме використання *in situ* перетворення ангідридів кислот в кислоти в реакційній ємності безпосередньо перед реакцією або навіть під час реакції. Однак також слід розуміти, що при використанні відповідних естерів (наприклад, малеїнового або цитраконового естерів) в якості мономерів в процесі початкової полімеризації, далі необхідно проводити гідроліз (кислотний або

основний) підвишених естерних груп для отримання кінцевого карбоксильованого кополімеру, що по суті не містить естерних груп.

2. Повторювані ланки типу С'

Повторювані ланки типу С' включають ітаконові повторювані ланки, але є більш широким терміном і характеризуються як ланки, отримані з мономерів ітаконової кислоти і/або ангідриду, заміщеної ітаконової кислоти і/або ангідриду, а також ізомери, естери, хлорангідриди і неповні або повні солі будь-яких вищевказаних сполук. Повторювані ланки типу С' присутні в бажаних кополімерах класу II за даним винаходом в кількості близько 1-80 молярних відсотків, більш переважно близько 15-75 молярних відсотків, і найбільш переважно близько 20-55 молярних відсотків, причому загальна кількість всіх повторюваних ланок в кополімері взято за 100 молярних відсотків.

Мономер ітаконової кислоти, що використовується для отримання періодичної ланки типу С', містить одну карбоксильну групу, яка не пов'язана безпосередньо з ненасиченим карбон-карбоним зв'язком, використовуюваного при полімеризації мономера. Таким чином, переважна повторювана ланка типу С' містить одну карбоксильну групу, безпосередньо пов'язану з головним ланцюгом кополімера, і іншу карбоксильну групу, відокремлену від головного ланцюга кополімера атомом карбону. Визначення та опис, пов'язані з «заміщенням», «сіллю» і придатними для утворення солей катіонами (металами, амінами і їх сумішами) щодо повторюваних ланок типу С', є такими ж, як вказано вище для повторюваних ланок типу В'.

Незаміщена ітаконова кислота і ітаконовий ангідрид, в чистому вигляді або в різних сумішах, є найбільш переважними мономерами для отримання повторюваних ланок типу С'. Аналогічно, якщо в якості вихідного мономера використовують ітаконовий ангідрид, то зазвичай придатним є перетворення мономера ітаконового ангідриду в кислотну форму в реакційній ємності безпосередньо перед реакцією полімеризації або навіть під час реакції полімеризації. Будь-які залишкові естерні групи в кополімері зазвичай піддають гідролізу, так що кінцевий карбоксильований кополімер по суті не містить естерних груп.

3. Повторювані ланки типу G

Повторювані ланки типу G отримують з заміщених чи незаміщених сульфонат-вмсних мономерів, що містять щонайменше один подвійний карбон-карбоним зв'язок і щонайменше одну сульфонатну групу в формі кислоти, неповної або повної солі або в іншій формі, і які по суті не містять ароматичних кілець і амідних груп (тобто не більше ніж близько 5 молярних відсотків ароматичних кілець або амідних груп, переважно не більше ніж близько 1 молярного відсотка будь-яких з них). Повторювані ланки типу G переважно обрані з групи, що складається з C1-C8 нерозгалужених або розгалужених алкенілсульфонатів, їх заміщених форм і будь-яких ізомерів або солей будь-яких вищевказаних сполук; особливо бажаними є алкенілсульфонати, вибрані з групи, що складається з вініл-, алліл- і металлілсульфонової кислот або солей. Загальна кількість повторюваних ланок типу G в кополімері класу II за даним винаходом має становити близько 0,1-65 молярних відсотків, більш переважно близько 1-35 молярних відсотків, і найбільш переважно близько 1-25 молярних відсотків, причому загальне кількість всіх повторюваних ланок в кополімері класу II взято за 100 молярних відсотків. Визначення та опис, пов'язані з «заміщенням», «сіллю» і придатними для утворення солей катіонами (металами, амінами і їх сумішами) щодо повторюваних ланок типу G, є такими ж, як вказано вище для повторюваних ланок типу В'.

Вінілсульфонова кислота, аллілсульфонова кислота і металлілсульфонова кислота, в чистому вигляді або в різних сумішах, імовірно є найбільш переважними мономерами для отримання повторюваних ланок типу G. Також було виявлено, що солі вказаних кислот з лужними металами також є особливо придатними в якості мономерів. У зв'язку з цим було несподівано виявлено, що під час реакцій полімеризації з отриманням нових кополімерів за даним винаходом присутність сумішей солей вказаних мономерів з лужними металами і їх кислотних форм не призводить до уповільнення завершення реакції полімеризації.

Одним переважним кополімером класу II є неповна натрієва сіль, що має рН близько 1, з молярним складом повторюваних ланок, що складається з 45 молярних відсотків малеїнових ланок, 50 молярних відсотків ітаконових ланок, 4 молярних відсотків металлілсульфонової ланок і 1 молярного відсотка аллілсульфонової ланок. Вказаний конкретний кополімер позначено як кополімер «Т5».

Кополімери класу IIA

Кополімери класу IIA містять як дикарбоксилатні, так і сульфонатні функціональні групи, але не є тетра-кополімерами або кополімерами вищого порядку класу II, і не має на увазі обов'язкова наявності малеїнової або ітаконової повторюваних ланок. Однак терполімери малеїнових, ітаконових і аллілсульфонової повторюваних ланок, які відомі *per se* в даній

області техніки, будуть виконувати функцію компонента поліаніонного кополімеру в композиціях за даним винаходом. Таким чином, кополімери класу IIA зазвичай являють собою кополімери і терполімери, переважно містять повторювані ланки, окремо і незалежно вибрані з групи, що складається з повторюваних ланок типу В, типу С і типу G, без необхідності присутності будь-яких додаткових ланок, що повторюються. Такі кополімери можна синтезувати будь-яким відомим способом, наприклад, як описано в WO 2015/031521.

Кополімери класу IIA переважно містять щонайменше одну з малеїнових або ітаконових повторюваних ланок з таким же діапазоном молекулярних мас і іншими специфічними параметрами (наприклад, рН та вміст твердого кополімеру), як описано раніше щодо кополімерів класу II, і їх можна перетворювати в неповні або повні солі із застосуванням таких же катіонів і способів, як описано по відношенню до кополімерів класу I і II полімеру 1.

Полімер II

Продукти полімеру II за даним винаходом представлені в формі кополімерів, переважно містять по суті повторювані ланки, що чергуються, і отримані в результаті полімеризації попередників малеїнових і олефінових повторюваних ланок. Малеїновий ангідрид або малеїнову кислоту можна приводити у контакт з одним або більше олефінами, а також з додатковими попередниками необов'язкових повторюваних ланок, з отриманням продуктів полімеру II. Таким чином, олефінові повторювані ланки не обмежені одним типом, наприклад, можна використовувати полімер, що містить істотну частку етиленових і пропіленових олефінових повторюваних ланок.

Вказані продукти переважно містять щонайменше близько 85% по масі малеїнових і олефінових повторюваних ланок, і більш переважно складаються по суті з малеїнових і олефінових повторюваних ланок. В цілому, придатні олефінові повторювані ланки повинні містити близько 2-8 атомів карбону, більш переважно близько 2-4 атомів карбону і тільки 1 олефіновий ненасичений карбон-карбонів зв'язок в попереднику вказаної повторюваної ланки. Переважно, продукти полімеру II, призначені для застосування в складі добавок для рідких фосфатних добрив, повинні містити олефіни з 2 або 3 атомами карбону (наприклад, етилен), а продукти полімеру II, призначені для застосування в складі покриттів для гранульованих фосфатних добрив, повинні містити олефіни з 3 або 4 атомами карбону (наприклад, ізобутилен).

Кополімери полімеру II зазвичай представлені у формі повної або неповної солі і повинні по суті не містити амідних або ангідридних груп (тобто не більше ніж близько 5 молярних відсотків кожної з них, більш переважно не більше ніж близько 1 молярного відсотка кожної). Такі кополімери можна легко отримувати гідролізом доступних кополімерів малеїнового ангідриду і олефіну (наприклад, кополімеру малеїнового ангідриду і етилену), але це не є необхідним. Відповідні катіони, що утворюють солі, включають лужні і лужноземельні метали і/або аміни, описані в даному документі, особливо якщо відношення атомів карбону до атомів нітрогену не перевищує близько 15: 1 в молярному вираженні. При необхідності також можна використовувати суміші таких катіонів. В альтернативному варіанті продукти полімеру II можна отримувати за допомогою звичайної полімеризації вибраних мономерів, з подальшим утворенням їх неповних або повних солей.

Молекулярна маса кополімерів полімеру II, при використанні для пригнічення фіксації фосфатів, повинна становити до близько 70 000 Да, і більш переважно близько 5000 - 15 000 Да. Більш високомолекулярні кополімери полімеру II зазвичай не приводять до додаткового пригнічення фіксації, і можуть бути непридатними для вказаної функції. Однак такі більш високомолекулярні продукти (які мають молекулярну масу щонайменше близько 200 000 Да, більш переважно близько 300 000 - 450 000 Да) можуть забезпечувати необхідні реологічні властивості всієї композиції, які сприяють пригніченню утворення пилу при нанесенні композицій на тверді або гранульовані фосфатні добрива. З цією метою вказані більш високомолекулярні продукти полімеру II використовують в поєднанні з більш низькомолекулярними продуктами полімеру II, причому масова частка більш низькомолекулярного продукту зазвичай вище, ніж масова частка більш високомолекулярного продукту.

Комбіновані композиції кополімерів

Всі композиції за даним винаходом мають загальну особливість, а саме присутність відповідних кількостей одного або більше продуктів полімеру I і одного або більше продуктів полімеру II. Однак композиції, призначені для застосування з рідкими фосфатними добривами, можуть в деяких випадках відрізнятися від композицій, призначених для застосування з твердими або гранульованими фосфатними добривами. Крім того і, зокрема, для композицій, призначених для застосування з гранульованими добривами, можна використовувати додаткові

інгредієнти для фарбування композицій і/або для забезпечення підвищеного ступеня пригнічення утворення пилу.

Більш конкретно, композиції за даним винаходом виконані з можливістю забезпечення достатньо високого ступеня інгібування фіксації фосфатів, який до теперішнього часу був можливий із застосуванням дорогих полімерних сумішей, але при значно знижених витратах. Так, по суті повне інгібування фіксації фосфатів може бути досягнуто з застосуванням описаних раніше малеїнових-ітаконових кополімерних продуктів AVAIL® в рекомендованих дозах застосування, але вони є відносно дорогими. Композиції за даним винаходом забезпечують по суті еквівалентну ступінь інгібування фіксації, але завдяки підвищеній ефективності інгібування комбінованими кополімерними композиціями за даним винаходом і, як наслідок, необхідності використання меншої кількості таких композицій, загальні витрати на досягнення еквівалентного інгібування істотно нижче, в порівнянні з відомими продуктами. Якщо коротко, нові композиції забезпечують всі переваги пригнічення фіксації існуючих добавок для фосфатних добрив, але при помітно зниженій вартості.

Масове співвідношення продуктів полімер I:полімер II в композиціях за даним винаходом має бути від близько 1:19 до близько 19:1, більш переважно від близько 1:3 до близько 3:1, і одна з найбільш бажаних композицій має масове співвідношення близько 1:1.

Вказані композиції можуть бути в формі водних дисперсій або розчинів, що мають вміст твердих речовин близько 1-60% мас./мас., більш переважно близько 10-40% мас./мас., і найбільш переважно близько 20% мас./мас., причому загальна маса композицій взята за 100% за масою. Значення рН вказаних композицій зазвичай складають 0,5-8, і більш переважно близько 4-6. Продукти полімеру I і полімеру II в вказаних композиціях зазвичай представлені у формі неповних або повних солей.

У випадку композицій для покриття твердих або гранульованих фосфатних добрив, можна використовувати додаткові інгредієнти, такі як один або більше барвників, розчинник (-ів) для барвника, а також суміш низькомолекулярних і високомолекулярних продуктів полімеру II. Вказані додаткові інгредієнти забезпечують споживачеві можливість чітко «помічати» оброблені добрива за відповідним кольором, а також слугують для регулювання утворення дрібних частинок і пилу, що іноді зустрічається при роботі з твердими добривами. В цілому, продукт низькомолекулярного полімеру II повинен мати молекулярну масу близько 5000 – 15000, а продукт високомолекулярного полімеру II повинен мати молекулярну масу від близько 300000 до 400000. Співвідношення низькомолекулярного продукту полімеру II до високомолекулярного продукту зазвичай становить близько 5:1-20:1. Барвник (и) переважно являє собою триарилметановий барвник, і, звичайно присутній в вказаних композиціях в кількості близько 0,2-4% за масою; найкращим є кислотний фіолетовий 17. Розчинник (и) для барвника переважно включає поліоли, особливо C₁-C₄ діалкіленгліколі, і найбільш переважно дипропіленгліколь (промисловий дипропіленгліколевий продукт являє собою суміш трьох ізомерів, що мають різні структури), і їх використовують в кількості близько 2-20% за масою, більш переважно близько 8-12% за масою, в перерахунку на загальну масу композицій, взяту за 100% за масою.

Незважаючи на те, що зазвичай отримують водні розчини або дисперсії комбінованих композицій кополімерів, це не є необхідним. Наприклад, висушені або порошкоподібні тверді полімерні композити можна додавати безпосередньо в рідкі фосфатні добрива або змішувати з гранульованими фосфатними добривами. Крім того, можна окремо додавати кополімери полімеру I і полімеру II в рідкі або тверді добрива, навіть без отримання попередньо змішаної композиції.

Композити, що складаються з фосфатних добрив і комбінованих композицій кополімерів

Композиції за даним винаходом можна використовувати з різними фосфатними добривами як у твердій або гранульованій формі, так і у вигляді рідин. Наприклад, вказані композиції можна наносити на поверхню твердих фосфатів, таких як моноамонійфосфат (МАФ), діамонійфосфат (ДАФ), суперфосфат, потрійні суперфосфати і фосфатні руди. Полімерні композиції можна напилювати або іншим чином наносити на тверді добрива в якості поверхневих покриттів, за допомогою просочення твердих добрив вказаними композиціями, або за допомогою утворення сумішей з твердих композицій і твердих добрив; в цілому, можна використовувати будь-яку технологію, що забезпечує в кінцевому підсумку зв'язок між кополімерними композиціями і твердими добривами. Зазвичай полімерні композиції використовують з твердими добривами в кількості близько 0,00001-1% за масою твердих кополімерів, більш переважно близько 0,001-0,1% за масою твердих кополімерів щодо загальної маси композиту з твердого добрива і вказаної композиції, взятої за 100% за масою.

У випадку рідин, таких як поліфосфати амонію (наприклад, 10-34-0 або 11-37-0), полімерні композиції змішують з рідкими добривами з отриманням однорідних дисперсій або розчинів. Полімерні композиції можна отримувати із застосуванням водних або неводних кополімерів, які можуть бути попередньо змішані або додані окремо в рідкі добрива, або безпосереднім підмішуванням твердих кополімерів в рідкі добрива. Полімерні композиції використовують в кількості близько 0,00002-2% за масою твердих кополімерів, більш переважно близько 0,002-0,2% за масою твердих кополімерів відносно загальної маси композиту з рідкого добрива і вказаної композиції, взятої за 100% за масою.

Вказані композити використовують за допомогою нанесення на ґрунт, насіння, рослини, листя рослин і будь-яким іншим способом внесення добрив, відомим в даній галузі техніки. Кількість, що використовується, залежить від здійснюваного типу внесення добрив, а також інших загальновідомих агротехнічних стандартів.

Приклади

У наступних прикладах представлені деякі переважні технології отримання композицій за даним винаходом. Однак слід розуміти, що вказані приклади наведені лише для ілюстрації, і жодне твердження в них не слід розуміти як обмеження загального обсягу даного винаходу.

Приклад 1. Отримання і застосування комбінованої композиції кополімерів для обробки рідких фосфатних добрив

Приблизно 400 г деіонізованої води кімнатної температури і близько 50 г розчину гідроксиду натрію (50% мас./мас., водний) додавали в циліндричний реактор з рубашкою, що обладнаний циркуляційним насосом для нагрівання і охолодження вмісту реактора, системою механічного перемішування, термометром, відвідним конденсатором і системами для подачі рідин в реактор. Потім в реактор додавали близько 70 г порошкоподібного, наявного в продажі кополімеру з ланками етилену, що чергуються і малеїнового ангідриду з M_n близько 27 000 і M_w близько 60 000 з отриманням суспензії. Потім вміст реактора нагрівали при енергійному перемішуванні до близько 90-98°C протягом близько 15 хвилин, потім продовжували перемішування вмісту при близько 95°C протягом однієї години для повного розчинення порошку і отримання прозорої рідини. Отриману рідину охолоджували при перемішуванні до близько 25 °C, і вона мала рН близько 6 як неповна натрієва сіль етилен-малеїнового кополімеру. Потім в реактор при енергійному перемішуванні додавали достатню кількість 40% мас./мас. водної дисперсії наявного в продажу малеїново-ітаконового кополімеру в формі неповної амонієвої солі (рН близько 2) з отриманням масового відношення етилен-малеїнової неповної солі до малеїново-ітаконової неповної солі від близько 1,0 до 1,0. Нарешті, в реактор додавали достатню кількість води і водного аміаку з отриманням загального вмісту розчинених твердих речовин близько 20% мас./мас. і рН близько 5,5 при 25 °C.

0,5 мл отриманої вище композиції додавали до 99,50 мл промислової рідкої суміші добрив, що згадується як «10-34-0», при належному перемішуванні. Оброблений продукт був стабільним протягом двох тижнів і не виявляв утворення осаду або зміни зовнішнього вигляду при стоянні, і був придатним для внесення в ґрунт як джерело живлення рослин. Такий оброблений продукт зберігав стабільність після закінчення одного року зберігання в закритому контейнері при кімнатній температурі.

Приклад 2. Отримання і застосування комбінованої композиції кополімерів для обробки рідких фосфатних добрив

В даному прикладі використовували такий самий пристрій і загальну послідовність реакцій, як в прикладі 1. Зокрема, водну дисперсію наявного в продажу етилену і малеїнового ангідриду, що має середньочислову молекулярну масу близько 30 000 Да, приводили у взаємодію з достатньою кількістю гідроксиду натрію при близько 90-98 °C з отриманням прозорого розчину; потім його охолоджували до кімнатної температури і отримували прозору рідину з рН близько 6 в формі неповної натрієвої солі етилен-малеїнового кополімеру. Потім додавали достатню кількість наявного в продажу малеїново-ітаконового кополімеру з прикладу 1 з отриманням масового співвідношення 1:1 вказаних двох солей кополімерів в дисперсії. Потім дисперсію коректували за допомогою додавання води, пропіленгліколю та водного аміаку з отриманням загального вмісту розчинених твердих речовин близько 20% мас./мас., вмісту пропіленгліколю близько 5% мас./мас. і рН близько 5,5 при 25 °C.

0,5 мл отриманої вище композиції додавали до 99,50 мл промислової рідкої суміші добрив, що згадується як «11-37-0», при належному перемішуванні. Оброблений продукт був стабільним протягом двох тижнів і не виявляв утворення осаду або зміни зовнішнього вигляду при стоянні, і був придатним для внесення в ґрунт як джерело живлення рослин. Такий оброблений продукт зберігав стабільність після закінчення одного року зберігання в закритому контейнері при кімнатній температурі.

Приклад 3. Отримання і застосування комбінованої композиції кополімерів для обробки гранульованих фосфатних добрив

Використовували такий самий пристрій і загальну послідовність реакцій, як в прикладі 1. Зокрема, отримували водну дисперсію кополімеру ізобутилену і малеїнового ангідриду, що має молекулярну масу близько 6000 Да (близько 20% мас./мас. твердих речовин), потім проводили реакцію з достатньою кількістю розчину гідроксиду натрію при близько 95-98°C з отриманням прозорого розчину; потім отриманий розчин охолоджували до кімнатної температури з отриманням прозорої рідини з рН близько 7,5 у вигляді неповної натрієвої солі ізобутилен-малеїнового кополімеру. Потім додавали достатню кількість наявного в продажу малеїново-ітаконового кополімеру в формі неповної натрієвої солі з отриманням масового співвідношення 1:1 вказаних двох солей кополімерів в дисперсії. Потім дисперсію коректували за допомогою додавання води і гідроксиду натрію з одержанням загального вмісту розчинених твердих речовин близько 20% мас./мас. і рН близько 7,5 при 25°C.

2,10 мл отриманої вище композиції додавали до 1000 г гранульованого моноамонійфосфатного добрива промислової марки, що згадується як «МДФ», при належному перемішуванні гранул і залишали висихати з утворенням покриття на гранулах. Оброблений продукт був стабільним протягом двох тижнів і не виявляв зміни зовнішнього вигляду при стоянні, і був придатним для внесення в ґрунт як джерело живлення рослин.

Приклад 4. Отримання і застосування комбінованої композиції кополімерів для обробки гранульованих фосфатних добрив

Використовували спосіб, описаний в прикладі 3, за винятком того, що на останній стадії подвійну дисперсію кополімерів коректували за допомогою додавання води, гідроксиду натрію і дипропіленгліколю з отриманням загального вмісту розчинених твердих речовин близько 20% мас./мас., з вмісту дипропіленгліколю близько 10% мас./мас. і рН близько 7,5 при 25°C.

2,10 мл отриманої вище композиції додавали до 1000 г гранульованого діамонійфосфатного добрива промислової марки, що згадується як «ДФ», при належному перемішуванні гранул і залишали висихати з утворенням покриття на гранулах. Оброблений продукт був стабільним протягом двох тижнів і не виявляв зміни зовнішнього вигляду при стоянні, і був придатним для внесення в ґрунт як джерело живлення рослин.

Приклад 5. Отримання комбінованої композиції кополімерів для обробки гранульованих фосфатних добрив, з додаванням барвника

Продукт з прикладу 4 додатково обробляли за допомогою додавання порошкоподібного барвника кислотного фіолетового 17, який залишали до повного розчинення, і отримували концентрацію барвника в продукті 0,25% мас./мас. Оброблений продукт зберігав стабільність після закінчення одного року зберігання в закритому контейнері при кімнатній температурі.

Приклад 6. Отримання комбінованої композиції кополімерів для обробки гранульованих фосфатних добрив, з додаванням барвника і пиловиділенням

Використовували такий самий пристрій і загальну послідовність реакцій, як в прикладі 1, з отриманням неповної натрієвої солі високомолекулярного (ВМ) ізобутилен-малеїнового кополімеру, що має молекулярну масу близько 350 000 Да, з концентрацією твердих речовин близько 3%. Отриманий продукт являв собою прозору в'язку рідину з рН близько 7,5.

Потім ВМ продукт об'єднували з відповідними кількостями неповної солі ізобутилен-малеїнового кополімеру і неповної солі малеїново-ітаконового кополімеру з прикладу 3, а також з іншими інгредієнтами, вказаними нижче, з отриманням кінцевого продукту. Інгредієнти і їх кількості, використані в вказаному продукті, виражені в % мас./мас. відносно загальної маси суміші, взятої за 100%:

неповна натрієва сіль малеїново-ітаконового кополімеру, 10%

неповна натрієва сіль ізобутилен-малеїнового кополімеру, молекулярна маса близько 6000 Да, 10%,

дипропіленгліколь, 10%,

неповна натрієва сіль ВМ ізобутилен-малеїнового кополімеру, 1%,

кислотний фіолетовий 17, 2,5%,

вода - інше.

Вказаний продукт призначений для нанесення покриття на тверді гранульовані фосфатні добрива і демонструє кращий синергетичний ефект інгібування фіксації фосфатів за даним винаходом. Крім того, фіолетовий колір продукту є стабільним протягом багатьох місяців зберігання, і при нанесенні на гранульовані добрива забезпечує легко ідентифікований колір продукту з покриттям, який зберігається до приведення барвника в контакт з достатньою кількістю води. Крім того, вказаний продукт забезпечує чудове пригнічення утворення пилу в

добривах з покриттям. Оброблений продукт зберігав стабільність після закінчення одного року зберігання в закритому контейнері при кімнатній температурі.

В іншому варіанті можуть бути запропоновані полімерні композиції, що перешкоджають утворенню дрібних частинок або пилу, призначені для застосування з твердими фосфатними добривами, які містять перший високомолекулярний полімер, що містить малеїнові і олефінові ланки, що повторюються, і другий низькомолекулярний кополімер, також містить малеїнові і олефінові ланки, що повторюються. Переважно, перший високомолекулярний кополімер має молекулярну масу близько 300 000 - 400 000, і другий низькомолекулярний кополімер має молекулярну масу близько 5000 - 15 000. Масове відношення другого низькомолекулярного кополімеру до першого високомолекулярного кополімеру має становити близько 5: 1-20: 1. У вказані полімерні композиції для пригнічення утворення пилу можна додавати один або більше кольорових барвників (переважно триарилметанових барвників) в кількості близько 0,2-4% за масою відносно загальної маси композиту, взятої за 100% за масою. Вказані барвники можна додатково диспергувати в одному або більше поліолів, наприклад, в дипропіленгліколі. Полімерні композиції для пригнічення утворення пилу, що містять або не містять кольоровий барвник, переважно додають в тверде фосфатне добриво в кількості близько 0,00001-1% за масою відносно загальної маси композиту з твердого добрива та полімерної композиції, взятої за 100% за масою.

Приклад 7. Інгибування фіксації фосфатів із застосуванням комбінованих композицій кополімерів за даним винаходом

В даному прикладі перевіряли різні комбінації неповних солей малеїново-ітаконового кополімеру і етилен-малеїнового кополімеру, щонайменше в двох екземплярах, для визначення їх інгібуючої дії проти фіксації фосфатів, обумовленої кальцієм. Зокрема, полімер I являв собою неповну амонієву сіль малеїново-ітаконового кополімеру, описаного в прикладі 1, а полімер II являв собою неповну натрієву сіль малеїново-етиленового кополімеру з прикладу 1. Полімери I і II використовували для отримання комбінованих кополімерних композицій, що містять поступово збільшуючі концентрації полімеру II, доданого до полімеру I, починаючи з 100% полімеру I/0% полімеру II і закінчуючи 0% полімеру I/100% полімеру II. У кожному випадку чисті і комбіновані кополімерні композиції містили в цілому 125 м.д. кополімеру.

Потім вказані композиції перевіряли однаковим способом для вимірювання властивості інгибування фіксації фосфатів для кожної композиції. Встановлено наступні точки даних:

Тверді речовини полімеру I	Тверді речовини полімеру II	% інгибування
100%	0%	21,6
90%	10%	47,8
75%	25%	60,0
50%	50%	62,8
25%	75%	50,2
10%	90%	39,2
0%	100%	25,1

Для визначення властивостей фіксації фосфатів можна використовувати багато різних методів, включаючи методи, описані в публікації Amjad, Z. And Zuhl, R.W., 2002, The Influence of Polymer Architecture on Inhibition of Amorphous Calcium Phosphate Precipitation, The Phosphorus Res. Bull. (12): 51-57, і вказаний спосіб випробування включений в даний документ за допомогою посилення. Єдині зміни, які слід зробити в еталонному методі, наступні: дигідрофосфат калію замінюють на діамонійфосфат; хлорид і фосфат кальцію додають безпосередньо в скляні комірки з дистильованою водою; і пропускають додавання 0,1 М розчину NaOH.

Результати даного дослідження представлені на фігурі. Показано, що композиції з 100% полімеру I і полімеру II демонстрували характеристики інгибування на рівні близько 20-26%, а всі їхні суміші мали поліпшені властивості, більш конкретно - суміші, що містять близько 10-80% полімеру II. Найкращі результати були досягнуті для композицій, що містять близько 25-75% полімеру II.

У даному випробуванні показаний синергетичний ефект комбінованих композицій полімеру I і полімеру II, і приведено підтвердження того, що комбіновані композиції кополімерів мають набагато більш високі показники інгибування, в порівнянні з чистими продуктами полімерів I і полімеру II.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Полімерна композиція, яка містить перший кополімер, який містить щонайменше дві ланки,
5 що повторюються, вибрані з групи, яка складається з малеїнових і ітаконових ланок, що повторюються, і другий кополімер, який містить малеїнові і олефінові ланки, що повторюються, де вказані олефінові ланки, що повторюються, вибрані з групи, яка складається з етиленових та ізобутиленових ланок, що повторюються, і їх сумішей,
10 в якій масове співвідношення першого та другого кополімерів становить від приблизно 1:3 до приблизно 3:1.
2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що перший вказаний кополімер містить щонайменше приблизно 85 мас. % малеїнових і ітаконових ланок, що повторюються.
3. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що другий вказаний кополімер, по суті, не містить амідних та ангідридних груп.
- 15 4. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вказані перший та другий кополімери представлені у формі неповних солей.
5. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вказана полімерна композиція представлена у формі водної дисперсії або розчину.
6. Композиція за п. 5, яка **відрізняється** тим, що вказана полімерна композиція присутня у
20 кількості, що забезпечує вміст твердих кополімерів приблизно від 1 до 60 мас. % відносно загальної маси водної дисперсії або розчину, взятої за 100 мас. %.
7. Композиція за п. 5, що має рН приблизно від 0,5 до 8.
8. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що перший вказаний кополімер має молекулярну масу приблизно від 2000 до 15000 Да, другий вказаний кополімер має молекулярну масу
25 приблизно до 70000 Да.
9. Композиція за п. 1, яка містить барвник і один або більше розчинників для барвника.
10. Композиція за п. 9, яка **відрізняється** тим, що вказаний барвник включає кислотний фіолетовий 17, причому вказаний розчинник включає дипропіленгліколь.
11. Композиція за п. 1, яка містить окремі кількості двох різних других кополімерів, причому один
30 із других вказаних кополімерів має молекулярну масу приблизно до 70000 Да, і інший із других вказаних кополімерів має молекулярну масу щонайменше приблизно 200000 Да.
12. Композиція за п. 1, яка містить відповідні кількості першого і другого вказаних кополімерів у вигляді висушених твердих кополімерів.
13. Композит, що містить фосфатне добриво з полімерною композицією, яка містить перший
35 кополімер, який містить щонайменше дві ланки, що повторюються, вибрані з групи, яка складається з малеїнових і ітаконових ланок, що повторюються, і другий кополімер, який містить малеїнові і олефінові ланки, що повторюються, де вказані олефінові ланки, що повторюються, вибрані з групи, яка складається з етиленових та ізобутиленових ланок, що повторюються, і їх сумішей,
40 в якій масове співвідношення першого та другого кополімерів становить від приблизно 1:3 до приблизно 3:1.
14. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що перший вказаний кополімер містить щонайменше приблизно 85 мас. % малеїнових і ітаконових ланок, що повторюються.
15. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що другий вказаний кополімер, по суті, не
45 містить амідних і ангідридних груп.
16. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що вказані перший та другий кополімери представлені у формі неповних солей.
17. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що вказана полімерна композиція представлена у формі водної дисперсії або розчину.
- 50 18. Композит за п. 17, який **відрізняється** тим, що вказана полімерна композиція присутня у кількості, що забезпечує утримання твердих кополімерів приблизно від 1 до 60 мас. % відносно загальної маси водної дисперсії або розчину, взятої за 100 мас. %.
19. Композит за п. 17, який **відрізняється** тим, що вказана композиція має рН приблизно від 0,5 до 8.
- 55 20. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що перший вказаний кополімер має молекулярну масу приблизно від 2000 до 15000 Да, причому другий вказаний кополімер має молекулярну масу приблизно до 70000 Да.
21. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що масове співвідношення вказаного першого кополімеру і другого вказаного кополімеру становить приблизно від 1:3 до приблизно 3:1.

22. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що вказане добриво являє собою тверде добриво, вказана композиція приведена в тісний контакт із вказаним твердим добривом.
23. Композит за п. 13, що містить барвник і один або більше розчинників для барвника.
24. Композит за п. 23, який **відрізняється** тим, що вказаний барвник включає кислотний фіолетовий 17, причому вказаний розчинник включає дипропіленгліколь.
25. Композит за п. 13, що містить окремі кількості двох різних других кополімерів, причому один із других вказаних кополімерів має молекулярну масу приблизно до 70000 Да, і інший із других вказаних кополімерів має молекулярну масу щонайменше приблизно 200000 Да.
26. Композит за п. 13, що містить відповідні кількості першого і другого вказаних кополімерів у вигляді висушених твердих кополімерів.
27. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що вказане добриво являє собою рідке добриво, вказана композиція змішана з вказаним рідким добривом.
28. Композит за п. 27, який **відрізняється** тим, що вміст твердих кополімерів у вказаній композиції становить приблизно від 0,00002 до 2 мас. % відносно загальної маси композита, взятої за 100 мас. %.
29. Композит за п. 13, який **відрізняється** тим, що вказане добриво являє собою тверде добриво, вміст твердих кополімерів у вказаній композиції становить приблизно від 0,00001 до 1 мас. % відносно загальної маси композита з твердого добрива і вказаної композиції, взятої за 100 мас. %.
30. Спосіб внесення добрива у ґрунт, що включає стадію внесення у ґрунт композита за п. 13.
31. Спосіб отримання композита добрива, що включає стадію введення полімерної композиції за п. 1 у фосфатне добриво.
32. Спосіб за п. 31, який **відрізняється** тим, що вказане фосфатне добриво являє собою тверде добриво, причому вказана полімерна композиція приведена в тісний контакт із вказаним твердим добривом.
33. Спосіб за п. 32, який **відрізняється** тим, що вміст твердих кополімерів у вказаній композиції становить приблизно від 0,00001 до 1 мас. % відносно загальної маси композита з твердого добрива і вказаної композиції, взятої за 100 мас. %.
34. Спосіб за п. 31, який **відрізняється** тим, що вказане добриво являє собою рідке добриво, вказана композиція змішана із вказаним рідким добривом.
35. Спосіб за п. 34, який **відрізняється** тим, що вміст твердих кополімерів у вказаній композиції становить приблизно від 0,00002 до 2 мас. % відносно загальної маси композита, взятого за 100 мас. %.
36. Композит, що містить полімерну композицію за п. 1 та тверде або гранульоване фосфатне добриво, в якому другий кополімер, присутній у полімерній композиції, містить щонайменше приблизно 85 мас. % малеїнових і олефінових ланок, що повторюються, і в якому другий кополімер містить високомолекулярний кополімер з молекулярною масою щонайменше приблизно 200000 Да і низькомолекулярний кополімер з молекулярною масою приблизно до 70000 Да, в якому масове співвідношення низькомолекулярного кополімеру і високомолекулярного полімеру становить приблизно від 5:1 до 20:1.
37. Композит за п. 36, який **відрізняється** тим, що вказаний високомолекулярний кополімер має молекулярну масу приблизно від 300000 до 400000 Да, вказаний низькомолекулярний кополімер має молекулярну масу приблизно від 5000 до 15000 Да.
38. Композит за п. 36, що містить кольоровий барвник, введений у вказану полімерну композицію.
39. Композит за п. 38, який **відрізняється** тим, що вказаний барвник являє собою триарилметановий барвник.
40. Композит за п. 38, який **відрізняється** тим, що вказаний барвник присутній у вказаній композиції в кількості приблизно від 0,2 до 4 мас. % відносно загальної маси вказаного композита, взятої за 100 мас. %.
41. Композит за п. 36, який **відрізняється** тим, що вказаний кольоровий барвник диспергований в поліолі(ах).
42. Композит за п. 41, який **відрізняється** тим, що вказаний(і) поліол(и) включає(ють) дипропіленгліколь.
43. Спосіб зменшення утворення дрібних частинок або пилу з твердого або гранульованого фосфатного добрива, який включає стадію приведення в контакт фосфатного добрива з полімерною композицією за п. 1,

де другий кополімер, присутній у полімерній композиції, містить щонайменше приблизно 85 мас. % малеїнових і олефінових ланок, що повторюються, і де другий кополімер містить високомолекулярний кополімер з молекулярною масою щонайменше приблизно 200000 Да, і низькомолекулярний кополімер з молекулярною масою приблизно до 70000 Да, і

5 де масове співвідношення низькомолекулярного кополімеру і високомолекулярного полімеру становить приблизно від 5:1 до 20:1.

44. Спосіб за п. 43, який **відрізняється** тим, що вказаний високомолекулярний кополімер має молекулярну масу приблизно від 300000 до 400000 Да, вказаний низькомолекулярний кополімер має молекулярну масу приблизно від 5000 до 15000 Да.

10 45. Спосіб за п. 43, який **відрізняється** тим, що кольоровий барвник введений у вказану полімерну композицію.

46. Спосіб за п. 45, який **відрізняється** тим, що вказаний барвник являє собою триарилметановий барвник.

15 47. Спосіб за п. 45, який **відрізняється** тим, що вказаний барвник присутній у вказаній композиції у кількості приблизно від 0,2 до 4 мас. %.

48. Спосіб за п. 43, який **відрізняється** тим, що вказаний кольоровий барвник диспергований в поліолі(ах).

49. Спосіб за п. 48, який **відрізняється** тим, що вказаний(і) поліол(и) включає(ють) дипропіленгліколь.

Характеристики інгібування різних сумішей полімеру I і II при обробці в дозі 125 м.д.

