



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032245

(51)⁷ C08F 222/02; C08F 230/04; C08F
228/00; C08F 220/10; C08F 226/02

(13) B

(21) 1-2016-00710

(22) 27/08/2014

(86) PCT/US2014/052987 27/08/2014

(87) WO 2015/031521 05/03/2015

(30) 61/870,472 27/08/2013 US; 61/978,011 10/04/2014 US; 62/001,110 21/05/2014 US

(45) 25/06/2022 411

(43) 26/09/2016 342A

(73) VERDESIA LIFE SCIENCES, LLC (US)

1001 Winstead Drive, Suite 480, Cary, North Carolina 27513, United States of America

(72) SANDERS, John Larry (US); MAZO, Jacob (US); MAZO, Grigory (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) SẢN PHẨM NÔNG NGHIỆP CHỨA POLYME KẾT HỢP VỚI PHÂN BÓN VÀ
PHƯƠNG PHÁP BÓN PHÂN CHO ĐẤT

(57) Sáng chế đề cập đến sản phẩm nông nghiệp chứa polyme kết hợp với phân bón bao gồm các nhóm đơn vị lặp, như các đơn vị lặp maleic, itaconic, và sulfonat. Polyme theo sáng chế ít nhất là tetrapolyme và có thể ở dạng axit hoặc là muối một phần hoặc hoàn toàn. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp bón phân cho đất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập chung đến polyme polyanion về cơ bản tan trong nước, dễ phân hủy sinh học đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng nông nghiệp, ví dụ, trực tiếp sử dụng cho đất, hoặc kết hợp với phân bón để làm tăng khả năng hấp thu chất dinh dưỡng. Cụ thể hơn, các polyme này ít nhất là tetrapolyme và chứa đơn vị lặp carboxylic và đơn vị lặp sulfonat thuộc loại cụ thể.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong nhiều năm qua, công ty Specialty Fertilizer Products, LLC thuộc Leawood, Kansas, đã bán ra thị trường hàng loạt hệ phân tán trong nước của polyme Maleic-Itaconic ở dạng muối một phần. Các sản phẩm này bao gồm AVAIL® để sử dụng cùng với phân bón dạng hạt và dạng lỏng (tương ứng muối natri một phần và muối amoni một phần), và NUTRISPHERE-N® để sử dụng với phân bón dạng hạt và dạng lỏng (muối canxi một phần). Ví dụ, các sản phẩm này có thể được phun hoặc được sử dụng trên bề mặt của phân bón dạng rắn, như ure, các muối amoni, monoamoni phosphat (MAP), diamoni phosphat (DAP), kali cacbonat, và thạch cao, hoặc được trộn với phân bón dạng lỏng, như UAN và amoni polyphosphat.

Các sản phẩm đã biết này được chỉ ra là có một số đặc điểm nổi bật trong nông nghiệp, bao gồm khả năng tăng cường hấp thu chất dinh dưỡng trong phân bón (ví dụ, phosphat, nitơ, kali, và nguyên tố vi lượng), hoạt động như chất phụ trợ cho thuốc diệt loài gây hại như thuốc diệt cỏ glyphosat, và khi được bổ sung chất làm khô hữu cơ, sẽ rất nhanh khô khi được sử dụng cho phân bón dạng rắn, nhờ đó tạo điều kiện thuận lợi cho việc sản xuất ra các thành phẩm sản phẩm phân bón dạng rắn được phủ. Hơn nữa, các polyme được ưu tiên đã cho thấy rằng có hoạt tính gia tăng khi chế phẩm phân bón chứa các loại muối polyme một phần khác nhau được sử dụng (Công bố đơn sáng chế Mỹ số 2009-0217723). Công nghệ này cũng được mô tả trong các patent Mỹ số 6515090, 7655597, 7736412, và 8043995, và các patent liên quan.

US 2008/0173053 A1 bộc lộ nguyên liệu phân bón lỏng chứa nước chứa phân bón và copolyme maleic-itaconic, có thể được sử dụng để bón phân cho đất. Sản phẩm

phân bón có thể được sản xuất bằng cách sử dụng amoni sulfat và muối canxi một phần 0,5% khối lượng của polyme maleic-itaconic, tính theo tổng khối lượng của phân bón và polyme là 100%.

Mặc dù các polyme maleic-itaconic hiện có đã đạt được nhiều thành công, nhưng vẫn mong đợi có polyme hữu ích trong nông nghiệp có hoạt tính lớn hơn nữa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất sản phẩm nông nghiệp chứa polyme kết hợp với phân bón, như được xác định theo điểm 1. Điểm 9 đề xuất phương pháp bón phân cho đất bằng cách sử dụng sản phẩm này.

Sáng chế khắc phục được các vấn đề nêu sơ lược ở trên và đề xuất nhóm polyme mới tốt hơn là có hàm lượng carboxylat cao và các đơn vị lặp sulfonat cao, rất dễ tan trong nước và dễ phân hủy sinh học. Polyme này ít nhất là tetrapolyme có ít nhất bốn đơn vị lặp khác nhau được phân bố dọc theo chiều dài của chuỗi polyme, tốt hơn là có ít nhất một đơn vị lặp là mỗi trong số đơn vị lặp maleic, đơn vị lặp itaconic, và đơn vị lặp sulfonat. Các đơn vị lặp này dễ dàng thu được từ các monome tương ứng dùng trong quá trình tổng hợp polyme, và có ít nhất một đơn vị lặp từ mỗi trong số ba hạng mục đơn vị lặp đã phân loại riêng biệt, trong bản mô tả này được gọi là đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G, và được giải thích chi tiết dưới đây.

1. Polyme

Polyme anion chứa ít nhất bốn đơn vị lặp được phân bố dọc theo chiều dài của chuỗi polyme, ít nhất bốn đơn vị lặp bao gồm ít nhất một đơn vị lặp trong số các đơn vị lặp loại B, loại C, và loại G,

đơn vị lặp loại B được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome được thế và không được thế của axit maleic và/hoặc anhydrit, axit fumaric và/hoặc anhydrit, axit mesaconic và/hoặc anhydrit, hỗn hợp của các chất này, và các chất đồng phân, este, axit clorua bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại B này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

đơn vị lặp loại C được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome được thế hoặc không được thế của axit itaconic, itaconic anhydrit, và các chất đồng phân, este bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó các đơn vị lặp loại C này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

đơn vị lặp loại G được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ monome đã sulfonat hóa được thế hoặc không được thế có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat và về cơ bản không chứa các vòng thơm và các nhóm amit, và các chất đồng phân bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại G này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối của đơn vị lặp loại G có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

ít nhất khoảng 90% mol của các đơn vị lặp trong đó được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp loại B, C, và G, và hỗn hợp của chúng,

các đơn vị lặp được bố trí ngẫu nhiên dọc theo polyme,

polyme này chứa không nhiều hơn khoảng 10% mol là đơn vị lặp bất kỳ trong số (i) các đơn vị lặp olefin không carboxylat, (ii) các đơn vị lặp ete, và (iii) các đơn vị lặp monocarboxylic không được sulfonat hóa.

Tốt hơn nếu polyme này chứa ít nhất khoảng 96% mol của các đơn vị lặp trong đó được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp loại B, C, và G, và hỗn hợp của chúng, và tốt hơn nữa nếu chủ yếu chứa các đơn vị lặp được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp loại B, C, và G, và hỗn hợp của chúng. Polyme này về cơ bản không chứa các nhóm este và nhóm olefin không carboxylat.

Polyme được ưu tiên đặc biệt có một đơn vị lặp loại B, một đơn vị lặp loại C, và hai đơn vị lặp loại G khác nhau, đặc biệt là trong đó một đơn vị lặp loại B có nguồn gốc từ axit maleic, một đơn vị lặp loại C có nguồn gốc từ axit itaconic, và hai đơn vị lặp loại

G lần lượt có nguồn gốc từ axit metalylsulfonic và axit alylsulfonic. Trong polyme này, đơn vị lặp loại B có mặt ở nồng độ nằm trong khoảng từ 35 đến 55 phần trăm mol, đơn vị lặp loại C có mặt ở nồng độ nằm trong khoảng từ 20 đến 55 phần trăm mol, đơn vị lặp loại G có nguồn gốc từ axit metalylsulfonic có mặt ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1 đến 25 phần trăm mol, và đơn vị lặp loại G có nguồn gốc từ axit alylsulfonic có mặt ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1 đến 25 phần trăm mol, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần trăm mol. Các polyme hữu dụng khác chứa hai đơn vị lặp loại B khác nhau, một đơn vị lặp loại C, và một đơn vị lặp loại G, và trong đó polyme này có ít nhất một đơn vị lặp không được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp loại B, loại C, và loại G.

Thuận lợi là, tổng lượng đơn vị lặp loại B trong polyme nằm trong khoảng từ 1 đến 70 phần trăm mol, tổng lượng đơn vị lặp loại C trong polyme nằm trong khoảng từ 1 đến 80 phần trăm mol, và tổng lượng đơn vị lặp loại G trong polyme nằm trong khoảng từ 0,1 đến 65 phần trăm mol, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần trăm mol. Tốt hơn nữa là, tổng lượng đơn vị lặp loại B trong polyme nằm trong khoảng từ 20 đến 65 phần trăm mol, tổng lượng đơn vị lặp loại C trong polyme nằm trong khoảng từ 15 đến 75 phần trăm mol, và tổng lượng đơn vị lặp loại G trong polyme nằm trong khoảng từ 1 đến 35 phần trăm mol, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần trăm mol.

Polyme này thường có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 800 đến 50.000, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1000 đến 5000. Polyme theo sáng chế có thể ở dạng axit tự do hoặc dạng muối một phần hoặc hoàn toàn, bao gồm một hoặc nhiều cation tạo muối được liên kết với polyme. Các cation tạo muối này thường được chọn từ nhóm bao gồm các cation của kim loại, amin, nguyên tố vi lượng, và hỗn hợp của chúng, và đặc biệt các cation này được chọn từ nhóm bao gồm các cation của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, và kim loại chuyển tiếp.

Polyme này có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với một polyme anion khác bao gồm các đơn vị lặp maleic và đơn vị lặp itaconic.

2. Tổng hợp polyme

Phương pháp tổng hợp polyme hữu dụng để sản xuất nhiều loại polyme chứa các đơn vị lặp dicarboxylat và sulfonat, có thể bao gồm các bước:

tạo ra hệ phân tán trong nước chứa các monome đơn vị lặp dicarboxylat và sulfonat,

monome đơn vị lặp dicarboxylat được chọn từ nhóm bao gồm monome đơn vị lặp loại B, monome đơn vị lặp loại C, và hỗn hợp của chúng,

monome đơn vị lặp loại B được chọn từ nhóm bao gồm các monome được thế và không được thế của axit maleic và/hoặc anhydrit, axit fumaric và/hoặc anhydrit, axit mesaconic và/hoặc anhydrit, hỗn hợp của các chất này, và các chất đồng phân, este, axit clorua bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó monome đơn vị lặp loại B này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

monome đơn vị lặp loại C được chọn từ nhóm bao gồm các monome được thế hoặc không được thế của axit itaconic, itaconic anhydrit, và các chất đồng phân, este bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó monome đơn vị lặp loại C này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

monome đơn vị lặp sulfonat được chọn từ nhóm bao gồm các monome đơn vị lặp loại G,

monome đơn vị lặp loại G này được chọn từ nhóm bao gồm các monome đã sulfonat hóa được thế hoặc không được thế có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat và về cơ bản không chứa các vòng thơm và các nhóm amit, và các chất đồng phân bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó monome đơn vị lặp loại G này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối của monome đơn vị lặp loại G có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng;

làm nóng hệ phân tán đến nhiệt độ tăng nằm trong khoảng từ 50 đến 125°C và bổ sung hợp chất vanadi vào hệ phân tán này; và,

sau đó bổ sung chất khơi mào gốc tự do chứa hydro peroxit với lượng ít nhất khoảng 95% trọng lượng vào hệ phân tán, và cho phép polyme hóa các monome trong hệ phân tán này trong môi trường chứa oxy cho đến khi ít nhất khoảng 90% trọng lượng của các monome đó được chuyển hóa thành polyme.

Trong các dạng được ưu tiên, hợp chất vanadi được bổ sung vào hệ phân tán sau bước làm nóng, và chất khơi mào gốc tự do được bổ sung vào trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 24 giờ trong khi duy trì hệ phân tán này ở nhiệt độ tăng. Chất khơi mào gốc tự do này cũng tốt hơn là chủ yếu bao gồm hydro peroxit. Quá trình tổng hợp này được thực hiện tốt nhất cùng với việc loại trừ được lượng đáng kể của các loại ion sắt hòa tan và các muối sulfat, và trong môi trường không khí xung quanh. Phản ứng polyme hóa thường được thực hiện cho đến khi ít nhất khoảng 98% trọng lượng của các monome chuyển hóa thành polyme.

Trong các dạng được ưu tiên, monome bao gồm monome maleic, monome itaconic, monome allylsulfonat, và monome metallylsulfonat, và hợp chất vanadi là vanadi oxysulfat. Polyme có thể được chuyển hóa ở dạng axit hoặc được chuyển hóa thành muối một phần hoặc muối hoàn toàn.

Để đạt kết quả tốt nhất, các đơn vị lặp loại B có mặt ở mức dưới 50% mol, và các đơn vị lặp này được phân tán ngẫu nhiên trong toàn bộ polyme.

Theo một khía cạnh khác về phương pháp tổng hợp, polyme chứa các đơn vị lặp dicarboxylat và sulfonat có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước:

tạo ra hệ phân tán trong nước chứa monome dicarboxylat và sulfonat;

làm nóng hệ phân tán này đến nhiệt độ tăng nằm trong khoảng từ 50 đến 125°C và bổ sung hợp chất vanadi vào hệ phân tán này; và,

sau đó bổ sung chất khơi mào gốc tự do chứa hydro peroxit với lượng ít nhất khoảng 95% trọng lượng vào hệ phân tán, và polyme hóa các monome trong hệ phân tán này trong môi trường chứa oxy cho đến khi ít nhất khoảng 90% trọng lượng monome đó chuyển hóa thành polyme.

Trong các hình thức được ưu tiên của phương pháp này, hợp chất vanadi được bổ sung vào hệ phân tán sau bước làm nóng, và chất khơi mào gốc tự do được bổ sung vào trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 30 phút đến 24 giờ trong khi duy trì hệ phân tán này ở nhiệt độ tăng. Chất khơi mào gốc tự do tốt hơn là chủ yếu bao gồm hydro peroxit, và hệ phân tán này được tạo ra cùng với việc loại trừ được một lượng đáng kể của các loại ion sắt hòa tan và các muối sulfat.

Phản ứng polyme hóa được thực hiện tốt nhất trong môi trường không khí xung quanh, và cho đến khi ít nhất khoảng 98% trọng lượng các monome được chuyển hóa thành polyme. Các monome bao gồm monome maleic, monome itaconic, monome alylsulfonat, và monome metalylsulfonat, và hợp chất vanadi là vanadi oxysulfat. Trước đó, các polyme này có thể được chuyển hóa ở dạng axit hoặc là muối một phần hoặc muối hoàn toàn.

3. Sản phẩm phân bón

Sáng chế đề xuất các sản phẩm nông nghiệp và việc sử dụng chúng, trong đó các sản phẩm này chứa phân bón và polyme được trộn với phân bón, polyme này là polyme anion chứa ít nhất bốn đơn vị lặp được phân bố dọc theo chiều dài của chuỗi polyme, ít nhất bốn đơn vị lặp bao gồm ít nhất một đơn vị lặp trong số đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G,

đơn vị lặp loại B được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome được thế và không được thế của axit maleic và/hoặc anhydrit, axit fumaric và/hoặc anhydrit, axit mesaconic và/hoặc anhydrit, hỗn hợp của các chất này, và các chất đồng phân, este, axit clorua bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại B này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

đơn vị lặp loại C được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome được thế hoặc không được thế của axit itaconic, itaconic anhydrit, và các chất đồng phân, este bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó các đơn vị lặp loại C này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng

hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

đơn vị lặp loại G được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ monome đã sulfonat hóa được thể hoặc không được thể có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat và về cơ bản không chứa các vòng thơm và các nhóm amit, và các chất đồng phân bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại G này có thể được thể bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối của đơn vị lặp loại G có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

polyme anion chứa không nhiều hơn khoảng 10% mol là olefin và/hoặc ete không carboxylat.

Phân bón có thể là phân bón dạng rắn, và đặc biệt là dạng hạt, và polyme được sử dụng cho phân bón dưới dạng hệ phân tán lỏng. Theo cách khác, phân bón có thể ở dạng lỏng, và polyme được trộn với phân bón dạng lỏng đó. Phân bón này tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm phân lót, phân bón gốc phosphat, phân bón chứa các nguyên liệu nitơ, phospho, kali, canxi, magie, bo, kẽm, mangan, đồng, hoặc molybden. Một phân bón dạng rắn được đặc biệt ưu tiên là ure. Khi phân bón này là dạng rắn, thì tốt hơn là polyme có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 20g trong mỗi 100g phân bón. Tetrapolyme theo sáng chế có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với polyme anion khác bao gồm các đơn vị lặp maleic và itaconic.

Thông thường hơn, sáng chế đề xuất các sản phẩm nông nghiệp chứa phân bón và polyme được trộn với phân bón, polyme này là polyme anion chứa ít nhất bốn đơn vị lặp được phân bố dọc theo chiều dài của chuỗi polyme, và các đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một đơn vị lặp trong số các đơn vị lặp maleic, itaconic, và sulfonat. Tốt nhất là polyme này là tetrapolyme và có các đơn vị lặp maleic và itaconic, và hai đơn vị lặp sulfonat khác nhau. Polyme này có thể được chuyển hóa ở dạng axit tự do hoặc là muối một phần hoặc muối hoàn toàn, và trong các dạng được ưu tiên bao gồm một lượng chất dinh dưỡng vi lượng mà tốt hơn là được liên kết hoặc tạo phức với polyme.

Tất cả sản phẩm phân bón/polyme theo sáng chế có thể được sử dụng bằng cách sử dụng sản phẩm này cho đất.

Mô tả chi tiết sáng chế

Polyme theo sáng chế

Polyme polyanion được sử dụng trong sáng chế (đôi khi được gọi là polyme “nhóm I”) ít nhất là tetrapolyme, tức là, chúng chứa ít nhất bốn đơn vị lặp khác nhau riêng rẽ và độc lập được chọn từ nhóm bao gồm đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G, và hỗn hợp của chúng, được mô tả chi tiết dưới đây. Tuy nhiên, polyme bao gồm cả polyme có nhiều hơn bốn đơn vị lặp khác nhau, với các đơn vị lặp dư được chọn từ nhóm bao gồm đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G, và hỗn hợp của chúng, cũng như các monome hoặc đơn vị lặp khác không phải là các đơn vị lặp loại B, C, hoặc G.

Polyme được ưu tiên chứa ít nhất một đơn vị lặp từ mỗi trong số các loại B, C, và G, một đơn vị lặp khác được chọn từ nhóm bao gồm đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G, và tùy ý các đơn vị lặp khác không được chọn từ đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G. Polyme được đặc biệt ưu tiên chứa một đơn vị lặp loại B, một đơn vị lặp loại C, và hai đơn vị lặp loại G khác nhau, hoặc hai đơn vị lặp loại B khác nhau, một đơn vị lặp loại C, và một hoặc nhiều đơn vị lặp loại G khác nhau.

Tuy nhiên, polyme cấu thành được ưu tiên chứa ít nhất khoảng 90% mol (tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 96% mol) các đơn vị lặp được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp loại B, C, và G (tức là, polyme này nên chứa không nhiều hơn khoảng 10% mol (tốt hơn là không nhiều hơn khoảng 4% mol) là các đơn vị lặp không được chọn từ các loại B, C, và G). Polyme cuối cùng được ưu tiên nhất nên là về cơ bản không chứa nhóm este (tức là, không nhiều hơn khoảng 5% mol là nhóm este, tốt hơn nữa là không nhiều hơn khoảng 1% mol).

Polyme có thể được chuyển hóa thành nhiều muối đa dạng, dù là bão hoà hoàn toàn (trong đó tất cả nhóm anion được ghép cặp với cation thích hợp, ví dụ, kim loại hoặc amin) hay bão hoà một phần (trong đó không phải tất cả các nhóm anion đều được ghép cặp), và có thể được tạo ra bằng cách sử dụng một cation (ví dụ, natri), hoặc sử dụng số lượng cation khác nhau bất kỳ ở mức bất kỳ (ví dụ, hỗn hợp các cation natri và

amoni). Cation kim loại có thể là cation đơn giản như natri hoặc canxi, nhưng các cation phức tạp hơn cũng có thể được sử dụng, như cation chứa nguyên tử kim loại và cả (các) nguyên tử khác, ví dụ, cation vanadyl. Trong số các cation kim loại được ưu tiên (để sử dụng một mình hoặc dưới dạng các muối hỗn hợp) là các cation có nguồn gốc từ kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, và kim loại chuyển tiếp. Polyme cũng có thể ở dạng muối amin một phần hoặc hoàn toàn (như được sử dụng trong bản mô tả này, “amin” để chỉ amin bậc một, amin bậc hai, hoặc amin bậc ba, monoamin, diamin, và triamin, cũng như amoniac, ion amoni, amin bậc bốn, ion amoni bậc bốn, alkanolamin (ví dụ, etanolamin, dietanolamin, và trietanolamin), và các loại tetraalkylamoni). Nhóm amin được ưu tiên nhất là alkyl amin, trong đó (các) nhóm alkyl có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon và là cấu trúc mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Các amin này nên gần như không chứa các vòng thơm (không nhiều hơn khoảng 5% mol là các vòng thơm, và tốt hơn nữa là không nhiều hơn khoảng 1% mol là các vòng thơm). Alkyl amin đặc biệt thích hợp là isopropylamin.

Mức độ thế cation và độ đồng nhất của (các) cation có thể thay đổi hoàn toàn độc lập với nhau. Sự linh động này cho phép tạo ra nhiều polyme muối một phần hoặc hoàn toàn khác nhau có các tính chất mong muốn. Độ tan và các tính chất khác của polyme có thể được biến đổi bằng cách lựa chọn đúng loại và lượng của các cation tạo muối. Ví dụ, bằng cách tăng lượng cation hóa trị hai (ví dụ, Ca, Mg) và nâng độ pH của hệ phân tán trong nước của polyme lên giá trị pH cao hơn 1, thì muối polyme tạo thành đặc biệt hữu dụng làm màng bao và lớp phủ.

1. Đơn vị lặp loại B

Đơn vị lặp loại B theo sáng chế là các đơn vị lặp dicarboxylat có nguồn gốc từ monome của axit maleic và/hoặc anhydrit, axit fumaric và/hoặc anhydrit, axit mesaconic và/hoặc anhydrit, axit maleic được thế và/hoặc anhydrit, axit fumaric được thế và/hoặc anhydrit, axit mesaconic được thế và/hoặc anhydrit, hỗn hợp của các chất này, và các chất đồng phân, este, axit clorua bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên. Như được sử dụng trong bản mô tả này đối với đơn vị lặp loại B, loại “được thế” để chỉ các nhóm thế alkyl (tốt hơn là gốc C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng), và các nhóm thế halo (tức là, không nhiều hơn khoảng 5% mol là cấu trúc vòng hoặc các nhóm thế halo, tốt hơn là không nhiều hơn khoảng 1% mol là cấu trúc vòng hoặc các nhóm thế halo); các nhóm thế thường được liên kết với một trong các cacbon của liên kết đôi cacbon-cacbon của

(các) monome được sử dụng. Tương tự, “muối” của đơn vị lặp loại B để chỉ muối một phần hoặc hoàn toàn được điều chế bằng cách sử dụng các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng. Trong các dạng được ưu tiên, tổng lượng đơn vị lặp loại B trong polyme theo sáng chế nên nằm trong khoảng từ 1 đến 70 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 65 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 35 đến 55 phần trăm mol, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần trăm mol.

Axit maleic, metylaxit maleic, maleic anhydrit, metylmaleic anhydrit, và axit mesaconic (một mình hoặc dưới dạng các hỗn hợp khác nhau) là các monome được ưu tiên nhất để tạo ra đơn vị lặp loại B. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ đánh giá cao tính hữu dụng của việc chuyển hóa *in situ* anhydrit axit thành axit trong bình phản ứng ngay trước khi hoặc thậm chí trong khi phản ứng. Tuy nhiên, người ta cũng hiểu rằng khi các este tương ứng (ví dụ, maleic hoặc xitraconic este) được sử dụng làm monome trong phản ứng polyme hóa ban đầu, thì sau đó nên là phản ứng thủy phân (axit hoặc bazo) nhóm este phụ để tạo ra polyme được carboxylat hóa thu được về cơ bản không chứa nhóm este.

2. Đơn vị lặp loại C

Các đơn vị lặp loại C theo sáng chế có nguồn gốc từ monome của axit itaconic và/hoặc anhydrit, axit itaconic được thể và/hoặc anhydrit, cũng như các chất đồng phân, este, axit clorua, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên. Các đơn vị lặp loại C có mặt trong polyme được ưu tiên theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 80 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 75 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 55 phần trăm mol, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần trăm mol.

Monome axit itaconic được sử dụng để tạo thành đơn vị lặp loại C có một nhóm carboxyl, không gắn trực tiếp vào liên kết đôi cacbon-cacbon không no dùng trong phản ứng polyme hóa monome đó. Do đó, đơn vị lặp loại C được ưu tiên có một nhóm carboxyl được liên kết trực tiếp với mạch chính polyme, và một nhóm carboxyl khác cách mạch chính polyme này một nguyên tử cacbon. Các định nghĩa và thảo luận liên quan đến “được thể”, “muối”, và các cation tạo muối hữu ích (kim loại, amin, và

hỗn hợp của chúng) đối với các đơn vị lặp loại C, là giống như các định nghĩa và phần thảo luận được đưa ra đối với đơn vị lặp loại B.

Axit itaconic và itaconic anhydrit không được thể, một mình hoặc trong nhiều hỗn hợp khác nhau, là các monome được ưu tiên nhất để tạo ra các đơn vị lặp loại C. Một lần nữa, nếu itaconic anhydrit được sử dụng làm monome ban đầu, nó thường hữu ích trong việc chuyển hóa monome itaconic anhydrit thành dạng axit trong bình phản ứng ngay trước khi hoặc thậm chí trong khi diễn ra phản ứng polyme hóa. Các nhóm este còn lại bất kỳ trong polyme thường được thủy phân, sao cho polyme được carboxylat hóa thu được về cơ bản không chứa nhóm este.

3. Đơn vị lặp loại G

Đơn vị lặp loại G theo sáng chế có nguồn gốc từ monome mang sulfonat được thể hoặc không được thể có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat, ở dạng axit, muối một phần hoặc hoàn toàn, hoặc dạng khác, và về cơ bản không chứa các vòng thơm và các nhóm amit (tức là, không nhiều hơn khoảng 5% mol là các vòng thơm hoặc các nhóm amit, tốt hơn là không nhiều hơn khoảng 1% mol là các vòng thơm hoặc các nhóm amit). Tốt hơn là đơn vị lặp loại G được chọn từ nhóm bao gồm C1-C8 alkenyl sulfonat mạch thẳng hoặc mạch nhánh, các dạng được thể của chúng, và các chất đồng phân bất kỳ hoặc muối của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên; đặc biệt ưu tiên là alkenyl sulfonat được chọn từ nhóm bao gồm vinyl, alyl, và axit metalylsulfonic hoặc các muối. Tổng lượng đơn vị lặp loại G trong polyme theo sáng chế nên nằm trong khoảng từ 0,1 đến 65 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 35 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 25 phần trăm mol, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần mol. Các định nghĩa và thảo luận liên quan đến “được thể”, “muối”, và các cation tạo muối hữu ích (kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng) đối với đơn vị lặp loại G, là giống như các định nghĩa và phần thảo luận được đưa ra đối với đơn vị lặp loại B.

Axit vinylsulfonic, axit alylsulfonic, và axit metalylsulfonic, một mình hoặc trong các hỗn hợp khác nhau, dường như là các monome được ưu tiên nhất để tạo ra đơn vị lặp loại G. Đã phát hiện ra rằng muối kim loại kiềm của các axit này cũng rất hữu ích làm monome. Trong mỗi liên hệ này, đã bất ngờ phát hiện ra rằng trong phản ứng polyme hóa thu được polyme theo sáng chế, sự có mặt của hỗn hợp các muối kim loại kiềm của

các monome với dạng axit của chúng không ức chế việc hoàn thành phản ứng polyme hóa. Vì vậy, hỗn hợp các monome của axit maleic, axit itaconic, natri allyl sulfonat, và natri metallyl sulfonat không ức chế phản ứng polyme hóa.

Các đặc điểm ưu tiên khác của polyme theo sáng chế

Như đã nêu ở trên, tổng độ giàu của các đơn vị lặp loại B, C, và G trong polyme được sử dụng trong sáng chế tốt hơn là bằng ít nhất khoảng 90% mol, tốt hơn nữa là bằng ít nhất khoảng 96% mol, và tốt nhất là polyme chứa chủ yếu là hoặc chứa 100% mol là các đơn vị lặp loại B, C, và G. Cần hiểu rằng các lượng tương đối và độ đồng nhất của các đơn vị lặp polyme này có thể thay đổi, tùy thuộc vào tính chất cụ thể được mong đợi ở polyme thu được. Hơn nữa, tốt hơn là polyme được sử dụng trong sáng chế chứa không nhiều hơn khoảng 10% mol (tốt hơn nữa là không nhiều hơn khoảng 5% mol) là đơn vị lặp bất kỳ trong số (i) các đơn vị lặp olefin không carboxylat, (ii) các đơn vị lặp ete, (iii) các đơn vị lặp este, (iv) các đơn vị lặp monocarboxylic không được sulfonat hóa, và (v) các đơn vị lặp chứa amit. “Không carboxylat” và “không được sulfonat hóa” để chỉ các đơn vị lặp về cơ bản không có nhóm carboxylat hoặc nhóm sulfonat trong các đơn vị lặp tương ứng. Thuận lợi là, tỷ lệ mol của các đơn vị lặp loại B và loại C ở dạng kết hợp với đơn vị lặp loại G (tức là, tỷ lệ mol của (B + C)/G) nên nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2:1 đến 20:1, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,5:1 đến 10:1. Ngoài ra, polyme nên gần như không chứa (ví dụ, nhỏ hơn khoảng 1% mol) các đơn vị lặp chứa alkyloxylat hoặc alkylen oxit (ví dụ, etylen oxit), và mong muốn nhất là hoàn toàn không chứa chúng.

Polyme được ưu tiên sử dụng trong sáng chế có các đơn vị lặp của chúng được bố trí ngẫu nhiên dọc theo chuỗi polyme mà không có trình tự được sắp đặt bất kỳ của các đơn vị lặp. Như vậy, polyme này không, ví dụ, thay đổi với các đơn vị lặp khác nhau về trình tự được xác định dọc theo chuỗi polyme.

Cũng đã xác định được rằng polyme được ưu tiên sử dụng trong sáng chế nên có các đơn vị lặp của chúng mang ít nhất một nhóm anion với tỷ lệ phần trăm rất cao, ví dụ, ít nhất khoảng 80% mol, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 90% mol, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 95% mol, và tốt nhất là gần như tất cả các đơn vị lặp này chứa ít nhất một nhóm anion. Cũng hiểu được rằng các đơn vị lặp B và C có hai nhóm anion trong mỗi

đơn vị lặp, trong khi đó các đơn vị lặp sulfonat được ưu tiên có một nhóm anion trong mỗi đơn vị lặp.

Với nhiều ứng dụng khác nhau, một số chế phẩm tetrapolyme nhất định được ưu tiên, tức là, phạm vi chế phẩm mạch chính polyme được ưu tiên (theo phần trăm mol, sử dụng tên monome gốc của các đơn vị lặp tương ứng) là: axit maleic 35-50%; axit itaconic 20-55%; axit metalylsulfonic 1-25%; và axit alylsulfonic sulfonic 1-20%, trong đó tất cả các đơn vị lặp trong polyme có tổng lượng tính là 100 phần trăm mol. Cũng đã phát hiện ra rằng thậm chí các lượng nhỏ của các đơn vị lặp, mà không phải là đơn vị lặp B lẫn đơn vị lặp C, có thể tác động đáng kể đến các tính chất của polyme cuối cùng, so với polyme BC trước đó. Như vậy, thậm chí là 1% mol của mỗi đơn vị lặp trong 2 đơn vị lặp G khác nhau có thể dẫn đến việc tetrapolyme có các tính chất khác nhau đáng kể, so với polyme BC.

Phân tử lượng của polyme cũng có độ biến thiên lớn, lại phụ thuộc chủ yếu vào các tính chất mong muốn. Nói chung, sự phân bố theo phân tử lượng đối với polyme theo sáng chế được đo một cách thuận tiện bằng phương pháp sắc ký loại trừ kích thước. Nói chung, phân tử lượng của polyme nằm trong khoảng từ 800 đến 50.000, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1000 đến 5000. Với một số ứng dụng, thuận lợi là ít nhất 90% polyme thành phẩm có phân tử lượng bằng hoặc cao hơn khoảng 1000 đo được bằng phương pháp sắc ký loại trừ kích thước trong dung dịch natri nitrat 0,1M thông qua việc phát hiện chỉ số khúc xạ ở nhiệt độ 35°C bằng cách sử dụng chất chuẩn polyetylen glycol. Tất nhiên, các kỹ thuật khác để đo như vậy cũng có thể được sử dụng.

Polyme được sử dụng trong sáng chế có thể được trộn với hoặc được tạo phức với các ion kim loại hoặc ion phi kim, và cụ thể là các ion được chọn từ nhóm bao gồm các cation đơn giản như amin, kim loại kiềm, Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, Ca, và hợp chất chứa các cation này, ví dụ, axit boric, borat, molybdat, các cation phức tạp hơn như ion vanadyl $[VO]^{2+}$, và các ion phức tạp khác chứa vanadi, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên.

Polyme được sử dụng trong sáng chế cũng có thể được sử dụng trong chế phẩm chứa nhiều thành phần đa dạng khác, bao gồm nhưng không bị giới hạn ở rượu, rượu dihydric, rượu polyhydric, axit hữu cơ, rượu polyvinyllic, thuốc nhuộm, chất dẻo, và hỗn hợp của chúng.

Tổng hợp polyme được sử dụng trong sáng chế

Thực sự là phương pháp thông thường bất kỳ để polyme hóa gốc tự do đều có thể thích hợp để tổng hợp polyme được sử dụng trong sáng chế. Tuy nhiên, quy trình tổng hợp được ưu tiên có thể được sử dụng, mà không những ứng dụng được vào sản xuất polyme sử dụng trong sáng chế, mà còn ứng dụng được cả vào tổng hợp polyme chứa các đơn vị lặp dicarboxylat và các đơn vị lặp sulfonat và tốt hơn là chứa ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon. Các loại polyme này được bộc lộ trong các patent Mỹ số 5536311 và 5210163.

Nói chung, phương pháp tổng hợp bao gồm bước tiến hành phản ứng polyme hóa gốc tự do giữa các đơn vị lặp dicarboxylat và đơn vị lặp sulfonat với sự có mặt của hydro peroxit và các loại chứa vanadi để chuyển hóa được thành polyme với lượng dư 90%, và tốt hơn nữa là dư 98%, theo số mol. Tức là, hệ phân tán của monome dicarboxylat và monome đã sulfonat hóa được tạo ra và (các) chất khơi mào gốc tự do được thêm vào sau khi cho phép polyme hóa các monome đó.

Tất nhiên, các đơn vị lặp dicarboxylat và sulfonat được ưu tiên là các đơn vị được mô tả trước đó là các đơn vị lặp B, C, và G. Hơn nữa, đã phát hiện ra rằng polyme chấp nhận được có thể được tổng hợp có các đơn vị lặp maleic loại B với lượng tương đối thấp, mà không tạo ra monome dư không phản ứng. Patent Mỹ số 5135677 mô tả quy trình tổng hợp polyme chứa axit maleic và các đơn vị lặp tan trong nước khác. Patent 677 mô tả rằng lượng các đơn vị lặp maleic là ít nhất 50% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 75% khối lượng, và nếu các đơn vị lặp maleic với lượng nhỏ hơn được sử dụng, thì tạo ra các monome dư với lượng lớn và polyme thu được có khả năng phân hủy sinh học kém. Tuy nhiên, đã phát hiện ra rằng, bằng cách lựa chọn đúng đắn các đơn vị lặp B, C, và G theo sáng chế, đạt được phản ứng polyme hóa gần như hoàn toàn ngay cả với đơn vị lặp maleic loại B với lượng dưới 50% mol trong hỗn hợp phản ứng, như đã nêu ở trên.

Tốt hơn là hydro peroxit là chất khơi mào duy nhất được sử dụng trong phản ứng, nhưng trong trường hợp bất kỳ, thuận lợi là tiến hành phản ứng khi không có bất cứ lượng đáng kể nào của các chất khơi mào khác (tức là, tổng trọng lượng của các phân tử chất khơi mào được sử dụng nên là khoảng 95% trọng lượng hydro peroxit, tốt hơn

nữa là khoảng 98% trọng lượng, và tốt nhất là 100% trọng lượng của chúng). Các nguồn vanadi khác nhau có thể được sử dụng, với vanadi oxysulfat được ưu tiên.

Thuận lợi nhất là thực hiện các phản ứng polyme hóa này trong hệ phân tán cơ bản là nước (ví dụ, chất phân tán chứa ít nhất khoảng 95% trọng lượng là nước, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 98% trọng lượng là nước, và tốt nhất là 100% trọng lượng là nước). Hệ phân tán trong nước này cũng có thể chứa (các) monome bổ sung, nhưng lưu ý là chỉ ở mức độ nhỏ.

Đã phát hiện ra rằng các phản ứng polyme hóa được ưu tiên có thể được tiến hành mà không cần sử dụng môi trường khí trơ, ví dụ, trong môi trường không khí xung quanh. Như đã biết rõ trong lĩnh vực này, phản ứng polyme hóa gốc tự do trong hệ phân tán thường được tiến hành theo cách loại bỏ phần lớn sự có mặt của oxy. Kết quả là, các kỹ thuật trong tình trạng kỹ thuật này bao gồm các bước cần thiết và khó khăn như khử khí, tạo lớp phủ khí trơ lên các thành phần của thiết bị phản ứng, xử lý monome để ngăn chặn sự có mặt của không khí, và các hoạt động tương tự. Các phương thức trong tình trạng kỹ thuật này làm tăng chi phí và độ phức tạp của phản ứng polyme hóa, và có thể thể hiện cảnh báo nguy hại về độ an toàn. Tuy nhiên, trong các phản ứng polyme hóa polyme theo sáng chế, không cần có các bước liên quan đến khí trơ hoặc các bước liên quan khác, mặc dù chúng vẫn có thể được sử dụng nếu muốn.

Một phương án được ưu tiên bao gồm việc tạo ra hệ phân tán trong nước có độ đậm đặc cao chứa các hạt monome rắn (bao gồm hệ phân tán bão hòa chứa các monome không hòa tan) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 125°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 110°C, và bổ sung vanadi oxysulfat và để nồng độ vanadi trong hệ phân tán nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 ppm, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 500 ppm (cơ sở kim loại). Sau đó bổ sung hydro peroxit vào trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 30 phút đến 24 giờ (tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 giờ) với lượng hữu hiệu để đạt được sự polyme hóa. Quy trình này thường được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng thùng khuấy được lắp thiết bị kiểm soát nhiệt độ và thành phần, nhưng thiết bị thích hợp bất kỳ dùng cho phản ứng polyme hóa cũng có thể được sử dụng.

Một phương án rất được ưu tiên và có hiệu quả cao khác bao gồm bước cho nước vào thiết bị phản ứng dạng thùng khuấy, sau đó làm nóng và bổ sung monome để thu

được hệ phân tán có nồng độ chất rắn nằm trong khoảng từ 40 đến 75% trọng lượng/trọng lượng. Trong đó monome maleic và/hoặc itaconic được sử dụng, chúng có thể thu được từ monome axit tương ứng, hoặc từ quá trình chuyển hóa *in situ* anhydrit thành axit trong nước. Monome carboxylat và monome được sulfonat hóa được ưu tiên ở dạng axit và/hoặc anhydrit, mặc dù các muối cũng có thể được sử dụng. Bất ngờ là đã phát hiện ra rằng việc hòa tan monome không hoàn toàn không gây ảnh hưởng nghiêm trọng gì cho phản ứng polyme hóa; thật vậy, phần monome ban đầu chưa hòa tan sẽ hòa tan ở một thời điểm nào đó sau khi phản ứng polyme hóa bắt đầu.

Sau bước làm nóng và nạp monome ban đầu, các thành phần của thiết bị phản ứng được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 125°C, sau đó bổ sung vanadi oxysulfat vào. Tính đến thời điểm này trong tiến trình phản ứng, thứ tự bổ sung nguyên liệu không bị giới hạn. Sau khi nạp vanadi oxysulfat, dung dịch hydro peroxit được bổ sung vào theo thời gian cho đến khi gần như tất cả monome đều được chuyển hóa thành polyme. Việc bổ sung peroxit có thể được thực hiện ở tốc độ không đổi, tốc độ thay đổi, và có hoặc không có thời gian ngừng, ở nhiệt độ cố định hoặc nhiệt độ thay đổi. Nồng độ của dung dịch peroxit được sử dụng không bị giới hạn nghiêm ngặt, mặc dù nồng độ ở giới hạn dưới không nên pha loãng các thành phần của thiết bị phản ứng đến mức độ trong đó phản ứng trở nên quá chậm hoặc được pha loãng một cách không thực tế. Đối với giới hạn trên, nồng độ này không nên gây khó khăn cho việc thực hiện phản ứng polyme hóa một cách an toàn trong thiết bị được sử dụng.

Sau khi phản ứng polyme hóa được hoàn thành, các cation có mặt có thể được để nguyên trạng, hoặc các cation bổ sung có thể được thêm vào. Ví dụ, các thành phần của thiết bị phản ứng có thể được trung hòa đến độ pH cao hơn bằng cách bổ sung các cation kim loại kiềm hoặc cation kim loại kiềm thổ khác nhau, amoniac, amin, hoặc nguồn cation thích hợp khác, nhờ đó tạo ra các hỗn hợp muối khác nhau của polyme, nếu muốn.

Tốt hơn là phản ứng polyme hóa được thực hiện để loại trừ các lượng đáng kể của các loại ion sắt hòa tan (tức là, nhiều hơn khoảng 5% trọng lượng của các loại ion này, và tốt hơn nữa là ít hơn đáng kể, tốt hơn nữa là dưới khoảng 5 ppm, và tốt nhất là dưới khoảng 1 ppm). Đây là điều khác biệt với tình trạng kỹ thuật mà cần sự có mặt của nguyên liệu chứa sắt. Tuy nhiên, chấp nhận được việc thực hiện phản ứng polyme hóa theo sáng chế trong thiết bị phản ứng bằng thép không gỉ 304 hoặc 316. Cũng ưu tiên loại trừ ra khỏi phản ứng polyme hóa bất cứ lượng đáng kể nào (nhiều hơn khoảng 5%

trọng lượng) của các muối sulfat của amoni, amin, kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ, cũng như các tiền chất của chúng và các muối chứa lưu huỳnh liên quan, như bisulfit, sulfit, và metabisulfit. Phát hiện ra rằng việc sử dụng hợp chất liên quan đến sulfat để lại lượng sulfat tương đối cao trong polyme cuối cùng, mà phải được tách ra hoặc giữ lại dưới dạng tạp chất trong sản phẩm.

Hiệu suất polyme hóa cao của quá trình tổng hợp ưu tiên là do sử dụng nước làm dung môi và không cần các dung môi khác, loại bỏ các chất khơi mào khác (ví dụ, azo, hydroperoxit, persulfat, peroxit hữu cơ) các thành phần sắt và sulfat, thiếu vòng tuần hoàn, nhờ đó gần như tất cả các monome đều được chuyển hóa thành polyme thành phẩm trong thiết bị phản ứng đơn lẻ. Điều này được củng cố thêm bởi thực tế là polyme được tạo thành đầu tiên, và sau đó, nếu muốn, muối một phần hoặc muối hoàn toàn có thể được tạo ra. Các yếu tố quan trọng là sự có mặt đồng thời của dung môi nước, chất khơi mào peroxit, hợp chất vanadi, và các monome được cung cấp ở các thời điểm thích hợp và ở nhiệt độ hữu ích. Thứ tự cung cấp này có thể được sắp xếp trong thiết bị bất kỳ và theo cách đã biết bất kỳ trong lĩnh vực này, tức là, phạm vi trong đó việc sắp xếp thứ tự cung cấp không bị giới hạn. Ví dụ, tỷ lệ nhất định của các monome có thể là trong dung dịch nước trong bình phản ứng, trong khi monome bổ sung và peroxit được thêm vào bình này khi phản ứng diễn ra với sự có mặt của lượng hợp chất vanadi thích hợp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các Ví dụ 1-4 sau đây mô tả kỹ thuật tổng hợp ưu tiên để điều chế polyme; tuy nhiên cần hiểu rằng các Ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa chứ không nên được hiểu là giới hạn toàn bộ phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1 – Quy trình tổng hợp lấy làm ví dụ

Thiết bị:

Thiết bị phản ứng hình trụ được sử dụng, có khả năng được làm nóng và làm lạnh, và được trang bị bộ khuấy cơ học hiệu quả, bộ ngưng, cửa xả khí (mở ra ngoài không khí), cổng nạp chất rắn, cổng nạp chất lỏng, nhiệt kế và ống nạp peroxit.

Quy trình: Nước được nạp vào thiết bị phản ứng, việc khuấy được bắt đầu cùng với việc làm nóng đến nhiệt độ mục tiêu là 95°C. Trong pha này, axit itaconic, natri

metalylsulfonat, natri alylsulfonat, và maleic anhydrit được bổ sung vào sao cho tạo ra hệ phân tán chất rắn 50% trọng lượng/trọng lượng với các tỷ lệ mol monome như sau:

maleic: 45%

itaconic: 35%

metalylsulfonat: 15%

alylsulfonat: 5%

Khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng đạt tới 95°C, vanadi oxysulfat được bổ sung vào để nồng độ kim loại vanadi là 25 ppm trọng lượng. Sau khi muối vanadi được hòa tan hoàn toàn, hydro peroxit (dưới dạng hệ phân tán 50% trọng lượng/trọng lượng) được bổ sung liên tục trong 3 giờ, bằng cách sử dụng ống nạp. Tổng lượng hydro peroxit được bổ sung vào là 5% trọng lượng hệ phân tán trong thiết bị phản ứng trước khi bổ sung peroxit. Sau khi việc bổ sung peroxit hoàn tất, thiết bị phản ứng được giữ ở nhiệt độ 95°C trong hai giờ, sau đó làm mát xuống nhiệt độ trong phòng.

Hệ phân tán polyme tạo thành được phát hiện là có tổng lượng monome dư nhỏ hơn 2% trọng lượng/trọng lượng như được xác định bằng phép phân tích sắc ký.

Ví dụ 2 – Quy trình tổng hợp lấy làm ví dụ

Thiết bị:

Giống như Ví dụ 1

Quy trình: Nước được nạp vào thiết bị phản ứng, việc khuấy được bắt đầu cùng với việc làm nóng đến nhiệt độ mục tiêu là 100°C. Trong pha này, axit itaconic, natri metalylsulfonat, natri alylsulfonat, và maleic anhydrit được bổ sung vào sao cho để tạo ra hệ phân tán rắn 70% trọng lượng/trọng lượng với các tỷ lệ mol monome như sau:

maleic: 45%

itaconic: 50%

metalylsulfonat: 4%

alylsulfonat: 1%

Khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng đạt tới 100°C, vanadi oxysulfat được bổ sung vào để thu được nồng độ kim loại vanadi là 25 ppm trọng lượng. Sau khi muối vanadi

được hòa tan hoàn toàn, hydro peroxit (dưới dạng hệ phân tán 50% trọng lượng/trọng lượng) được bổ sung vào liên tục trong 3 giờ, bằng cách sử dụng ống nạp. Tổng lượng hydro peroxit được bổ sung chiếm 7,5% trọng lượng hệ phân tán trong thiết bị phản ứng trước khi bổ sung peroxit. Sau khi việc bổ sung peroxit hoàn tất, thiết bị phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong hai giờ, sau đó làm mát xuống nhiệt độ trong phòng.

Hệ phân tán polyme tạo thành được phát hiện là có tổng lượng monome dư nhỏ hơn 1% trọng lượng/trọng lượng như được xác định bằng phép phân tích sắc ký.

Ví dụ 3 – Quy trình tổng hợp lấy làm ví dụ

Hệ phân tán muối terpolyme chứa 70% trọng lượng chất rắn polyme trong nước được điều chế bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng hình trụ có khả năng được làm nóng và làm lạnh, và được trang bị bộ khuấy cơ học hiệu quả, bộ ngưng, cửa xả khí mở ra ngoài không khí, các cổng tương ứng để nạp chất lỏng và chất rắn vào thiết bị phản ứng, nhiệt kế, và ống nạp peroxit.

Nước (300g) được nạp vào thiết bị phản ứng trong khi khuấy và làm nóng đến nhiệt độ mục tiêu là 95°C. Trong khi làm nóng, axit itaconic, natri metalylsulfonat, và maleic anhydrit được bổ sung vào sao cho tạo ra hệ phân tán rắn 75% trọng lượng/trọng lượng với các tỷ lệ mol monome như sau: maleic anhydrit- 20%; axit itaconic - 60%; muối natri metalylsulfonat - 20%. Khi các monome này được bổ sung từ ban đầu, chúng ở dạng huyền phù trong nước. Khi nhiệt độ tăng, các monome này chuyển sang được hòa tan hoàn toàn trước khi phản ứng polyme hóa được khơi mào, và maleic anhydrit được thủy phân thành axit maleic. Khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng đạt tới 95°C, vanadi oxysulfat được bổ sung vào và để thu được nồng độ kim loại vanadi là 50 ppm trọng lượng của các thành phần trong thiết bị phản ứng tại thời điểm bổ sung muối vanadi. Sau khi muối vanadi được hòa tan hoàn toàn, hydro peroxit được bổ sung vào dưới dạng hệ phân tán trong nước 50% trọng lượng/trọng lượng liên tục trong hai giờ. Tại thời điểm bổ sung hydro peroxit, không phải tất cả các monome đều được hòa tan hoàn toàn, mà đạt được phản ứng đôi khi gọi là “phản ứng polyme hóa bùn loãng”; các monome ban đầu không hòa tan sau đó được hòa tan trong thời gian phản ứng. Tổng lượng hydro peroxit được bổ sung bằng 5% trọng lượng hệ phân tán trong thiết bị phản ứng trước khi bổ sung peroxit.

Sau khi việc bổ sung peroxit hoàn tất, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 95°C trong hai giờ, và sau đó được làm mát xuống nhiệt độ trong phòng. Hệ phân tán polyme tạo thành có độ pH thấp hơn 1,0 một chút và là muối natri một phần do cation natri trên monome sulfonat. Hệ phân tán này được phát hiện là có hàm lượng monome nhỏ hơn 2% trọng lượng/trọng lượng, được tính là phần của toàn bộ các chất rắn trong hỗn hợp phản ứng, như được xác định bằng phép phân tích sắc ký. Do đó, hơn 98% trọng lượng/trọng lượng các monome được bổ sung từ đầu được chuyển hóa thành polyme.

Ví dụ 4 – Điều chế muối tetrapolyme một phần

Hệ phân tán muối natri một phần tetrapolyme chứa 40% trọng lượng chất rắn polyme trong nước được điều chế bằng quy trình tổng hợp phản ứng polyme hóa gốc tự do được ưu tiên theo sáng chế, bằng cách sử dụng hỗn hợp phản ứng monome trong nước có maleic anhydrit với lượng 45% mol, axit itaconic với lượng 35% mol, muối natri metalylsulfonat với lượng 15% mol, và alylsulfonat với lượng 5% mol. Hệ phân tán tetrapolyme cuối cùng có độ pH thấp hơn 1,0 một chút và là muối natri một phần do cation natri trên sulfonat monome. Ít nhất khoảng 90% các monome được polyme hóa trong phản ứng.

Muối một phần natri tetrapolyme được sử dụng để tạo ra chuỗi 40% chất rắn trong dung dịch muối một phần. Trong mỗi trường hợp, ngoài natri có mặt trong hỗn hợp tetrapolyme, các bazơ hoặc tiền chất bazơ thích hợp (ví dụ, cacbonat), hoặc hỗn hợp của chúng được bổ sung vào dung dịch tetrapolyme ở nhiệt độ trong phòng để tạo ra các muối tương ứng. Trong tất cả các trường hợp để tiết kiệm muối A dưới đây, natri *in situ* thu được từ quá trình tổng hợp là nguồn natri cơ bản dùng trong quá trình chuyển hóa; trong muối A, phần lớn natri bắt nguồn từ việc sử dụng NaOH. Cụ thể là, các chất phản ứng bazơ sau đây được sử dụng với các lượng tetrapolyme để tạo ra các muối sau:

Muối A – natri hydroxit, độ pH = 7.

Muối B – amoni hydroxit và lượng nhỏ natri hydroxit, độ pH = 2.

Muối C – canxi cacbonat và lượng nhỏ natri hydroxit, độ pH = 1,5.

Muối D – canxi cacbonat và lượng nhỏ natri hydroxit, độ pH = 3,5.

Muối E – isopropylamin, độ pH = 4,8.

Muối F – trietanolamin, độ pH = 7.

Muối G – kẽm cacbonat, mangan cacbonat, đồng cacbonat bazơ, và natri hydroxit, độ pH = 6 (hàm lượng Zn là 2% trọng lượng, hàm lượng Mn là 1% trọng lượng, hàm lượng Cu 250 ppm).

Muối H – kẽm cacbonat, độ pH = 3 (hàm lượng Zn là 5% trọng lượng).

Muối I – mangan cacbonat, độ pH = 4 (hàm lượng Mn là 5% trọng lượng).

Hỗn hợp của các polyme được sử dụng trong sáng chế với các polyme khác

Polyme có thể là một phần của hỗn hợp polyme hoặc các phân đoạn polyme, bao gồm các loại polyme khác, đặc biệt là polyme dicarboxylat, và đặc biệt là polyme chứa các đơn vị lặp maleic và itaconic. Các chế phẩm polyme hỗn hợp này có thể được sử dụng trong tất cả các ngữ cảnh được mô tả dưới đây.

Các loại được ưu tiên của các polyme hữu dụng khác nhau trong sản phẩm polyme hỗn hợp được gọi là polyme “nhóm IA” và “nhóm II”.

Polyme nhóm IA

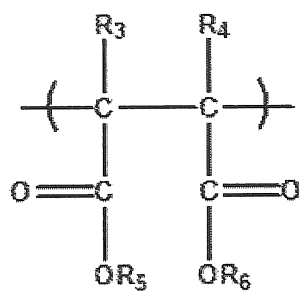
Polyme nhóm IA bao gồm cả nhóm chức carboxylat và nhóm chức sulfonat, nhưng không phải là tetrapolyme và polyme bậc cao hơn của nhóm I. Ví dụ, terpolyme của các đơn vị lặp maleic, itaconic, và alylsulfonic, mỗi đơn vị đều đã được biết rõ trong tình trạng kỹ thuật, sẽ có tác dụng như thành phần polyme polyanion của chế phẩm theo sáng chế. Vì thế, polyme nhóm IA thường là homopolyme, copolyme, và terpolyme, thuận lợi là chứa các đơn vị lặp riêng rẽ và độc lập được chọn từ nhóm bao gồm đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G, không cần các đơn vị lặp bổ sung bất kỳ. Polyme này có thể được tổng hợp theo cách đã biết bất kỳ, và cũng có thể được tạo ra bằng cách sử dụng quy trình tổng hợp polyme nhóm I được mô tả trước đó.

Tốt hơn là các polyme nhóm IA có cùng khoảng phân tử lượng và các thông số riêng khác (ví dụ, độ pH và lượng nạp chất rắn polyme) được mô tả trước đó liên quan đến polyme nhóm I, và có thể được chuyển hóa thành muối một phần hoặc muối hoàn toàn bằng cách sử dụng cùng kỹ thuật được mô tả dựa trên các polyme nhóm I. Tốt nhất là polyme nhóm IA được tổng hợp bằng cách sử dụng kỹ thuật mô tả ở trên liên quan đến polyme nhóm I.

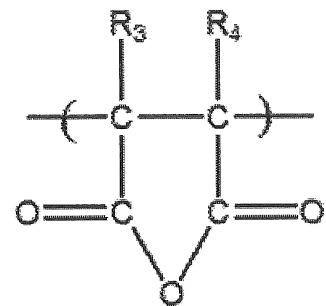
Polyme nhóm II

Nói chung, các polyme polyanion thuộc nhóm này là polyme thuộc loại được bộc lộ trong patent Mỹ số 8043995, được kết hợp toàn bộ vào đây bằng cách viện dẫn. Polyme này bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ ít nhất hai monome khác nhau riêng rẽ và lần lượt được lấy từ nhóm bao gồm các monome đã được đặt tên để dễ tham khảo là monome B' và monome C'; theo cách khác, polyme có thể được tạo thành dưới dạng homopolyme hoặc copolyme từ monome C' thuần hoàn. Các đơn vị lặp này có thể được phân bố ngẫu nhiên trong toàn bộ chuỗi polyme.

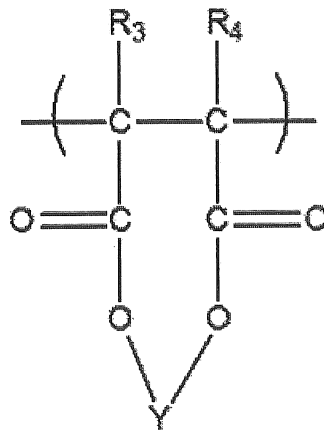
Cụ thể, đơn vị lặp B' có công thức chung



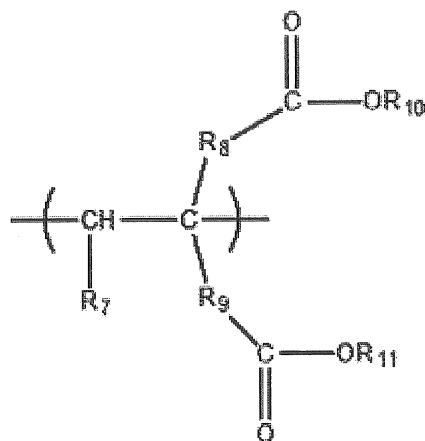
hoặc



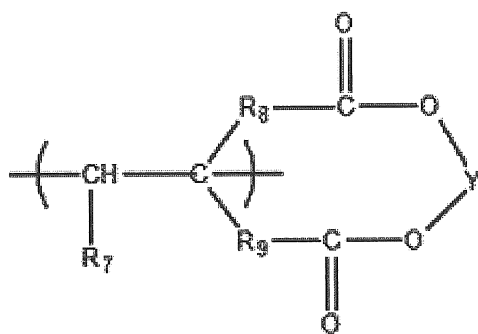
hoặc



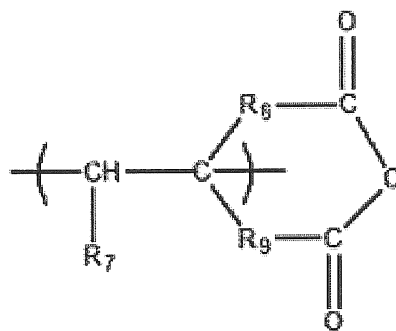
và đơn vị lặp C' có công thức chung



hoặc



hoặc



trong đó mỗi R_7 riêng biệt và lần lượt được chọn từ nhóm bao gồm H, OH, nhóm $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ alkyl hoặc aryl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ alkyl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng hoặc aryl format (C_0), axetat (C_1), propionat (C_2), butyrat (C_3), v.v. nhóm este gốc tối đa C_{30} , nhóm $\text{R}'\text{CO}_2$, nhóm OR' và nhóm COOX , trong đó R' được chọn từ nhóm bao gồm nhóm $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ alkyl hoặc aryl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng và X được chọn từ nhóm bao gồm H, kim loại kiềm, NH_4 và nhóm $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl amoni, R_3 và R_4 riêng rẽ và lần lượt được chọn từ nhóm bao gồm H, nhóm $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ alkyl hoặc aryl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng, R_5 , R_6 , R_{10} và R_{11} riêng rẽ và

lần lượt được chọn từ nhóm bao gồm H, kim loại kiềm, NH_4 và nhóm $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl amoni, Y được chọn từ nhóm bao gồm Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, W, kim loại kiềm, kiềm thổ kim loại, cation đa nguyên tử chứa cation bất kỳ trong số các cation nêu trên (ví dụ, VO^{+2}), amin, và hỗn hợp của chúng; và R_8 và R_9 riêng rẽ và lần lượt được chọn từ nhóm không có (tức là, các nhóm không tồn tại), CH_2 , C_2H_4 , và C_3H_6 .

Như có thể hiểu được, polyme nhóm II thường có các loại và trình tự đơn vị lặp khác nhau. Ví dụ, polyme nhóm II chứa các đơn vị lặp B' và đơn vị lặp C' có thể gồm cả ba dạng của đơn vị lặp B' và cả ba dạng của đơn vị lặp C'. Tuy nhiên, vì lý do chi phí và dễ tổng hợp, polyme nhóm II hữu dụng nhất được tạo thành từ các đơn vị lặp B' và đơn vị lặp C'. Trong trường hợp polyme nhóm II chủ yếu được tạo thành từ các đơn vị lặp B' và C', thì R_5 , R_6 , R_{10} , và R_{11} riêng rẽ và lần lượt được chọn từ nhóm bao gồm H, kim loại kiềm, nhóm NH_4 , và $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl amoni. Polyme nhóm II cụ thể này đôi khi được gọi là copolyme của axit butandioic metylensucxinic và có thể bao gồm các muối và dẫn xuất khác nhau của chúng.

Polyme nhóm II có thể có khoảng nồng độ đơn vị lặp rộng trong polyme. Ví dụ, polyme nhóm II có tỷ lệ B':C' biến đổi (ví dụ, 10:90, 60:40, 50:50 và thậm chí là 0:100) được dự định và bao hàm trong sáng chế. Polyme này có thể được tạo ra bằng cách thay đổi lượng monome trong hỗn hợp phản ứng mà cuối cùng thì sản phẩm được tạo ra từ đó và các đơn vị lặp loại B' và loại C' có thể được sắp xếp trong mạch chính polyme theo thứ tự ngẫu nhiên hoặc theo kiểu xen kẽ.

Polyme nhóm II có thể có khoảng phân tử lượng rộng, nằm trong khoảng từ, ví dụ, 500 đến 5.000.000, chủ yếu phụ thuộc vào mục đích sử dụng cuối mong muốn. Ngoài ra, n có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 10.000 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5.000.

Polyme nhóm II được ưu tiên thường được tổng hợp bằng cách sử dụng monome axit dicarboxylic, cũng như các tiền chất và dẫn xuất của nó. Ví dụ, polyme chứa các đơn vị lặp axit mono và dicarboxylic với các đơn vị lặp vinyl este và các đơn vị lặp rượu vinylic được bao gồm trong sáng chế; tuy nhiên, polyme chủ yếu chứa các đơn vị lặp axit dicarboxylic được ưu tiên (ví dụ, ít nhất khoảng 85%, và tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 93% các đơn vị lặp là axit dicarboxylic). Polyme nhóm II có thể dễ dàng được

tạo phức với các cation tạo muối bằng cách sử dụng phương pháp và chất phản ứng thông thường.

Tổng hợp polyme nhóm II

Nói chung, polyme nhóm II được tạo thành bằng phản ứng polyme hóa gốc tự do nhằm chuyển hóa các monome được chọn thành polyme mong muốn với các đơn vị lặp. Polyme này có thể còn được cải biến để mang lại cấu trúc và/hoặc tính chất cụ thể. Nhiều kỹ thuật khác nhau có thể được sử dụng để tạo ra các gốc tự do, như bổ sung peroxit, hydroperoxit, chất khơi mào azo, persulfat, percacbonat, per-axit, phức chất chuyển điện tích, bức xạ (ví dụ, UV, chùm electron, tia X, phóng xạ gama và các loại phóng xạ ion hóa khác), và tổ hợp của các kỹ thuật này. Tất nhiên, rất nhiều phương pháp và kỹ thuật đã biết rõ trong lĩnh vực hóa học polyme để khơi mào phản ứng polyme hóa các gốc tự do. Các kỹ thuật được liệt kê trong bản mô tả này chỉ là một số trong số nhiều phương pháp và kỹ thuật được sử dụng thường xuyên hơn. Kỹ thuật thích hợp bất kỳ để thực hiện phản ứng polyme hóa gốc tự do có thể hữu dụng cho các mục đích thực hiện sáng chế.

Phản ứng polyme hóa được thực hiện trong hệ dung môi tương thích, cụ thể là hệ không can thiệp quá mức vào phản ứng polyme hóa mong muốn, bằng cách sử dụng chủ yếu là các nồng độ monome mong muốn bất kỳ. Một số hệ dung môi chứa nước hoặc không chứa nước thích hợp có thể được sử dụng, như xeton, rượu, este, etc, dung môi thơm, nước và hỗn hợp của chúng. Minh nước và xeton và rượu (C_1 - C_4) bậc thấp được đặc biệt ưu tiên, và các chất này có thể được trộn với nước nếu muốn. Trong một số trường hợp, phản ứng polyme hóa được thực hiện với việc loại bỏ hầu hết oxy, và về cơ bản thường dưới khí trơ như nitơ hoặc argon. Không có giới hạn cụ thể nào về loại thiết bị được sử dụng trong quá trình tổng hợp polyme, tức là, thiết bị phản ứng dạng thùng khuấy, thiết bị phản ứng dạng thùng khuấy liên tục, thiết bị phản ứng dòng chảy, thiết bị phản ứng dạng ống và tổ hợp bất kỳ của các thiết bị nêu trên sắp xếp theo dãy có thể được sử dụng. Nhiều cách sắp xếp phản ứng thích hợp đa dạng là đã biết rõ trong lĩnh vực phản ứng polyme hóa.

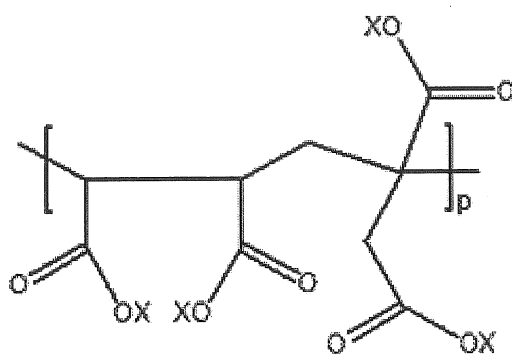
Nói chung, bước phản ứng polyme hóa ban đầu được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 120°C (tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30°C đến 95°C

trong khoảng thời gian từ 0,25 giờ đến 24 giờ và tốt hơn nữa là khoảng từ 0,25 giờ đến 5 giờ). Thông thường, phản ứng này được tiến hành trong khi khuấy liên tục.

Sau khi phản ứng polyme hóa được hoàn thành, các polyme nhóm II có thể được chuyển hóa thành muối một phần hoặc muối bão hòa bằng cách sử dụng các kỹ thuật và chất phản ứng thông thường.

Polyme Maleic-Itaconic nhóm II được ưu tiên

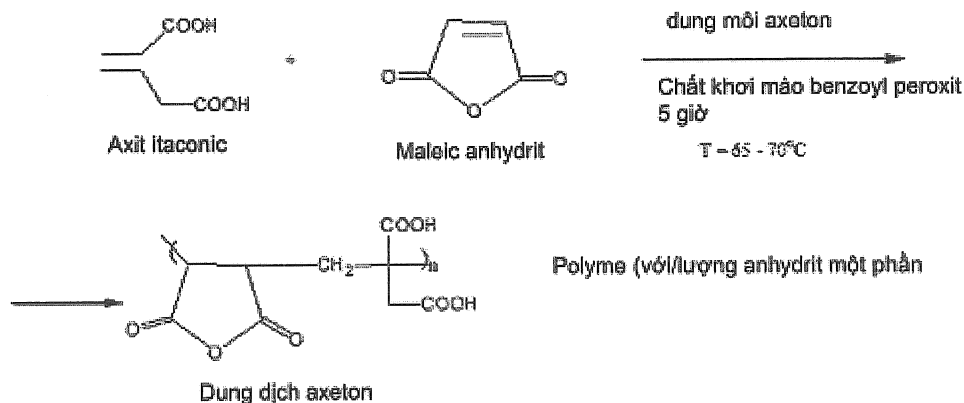
Polyme nhóm II được ưu tiên nhất gồm các đơn vị lặp maleic và itaconic B' và C' và có công thức tổng quát



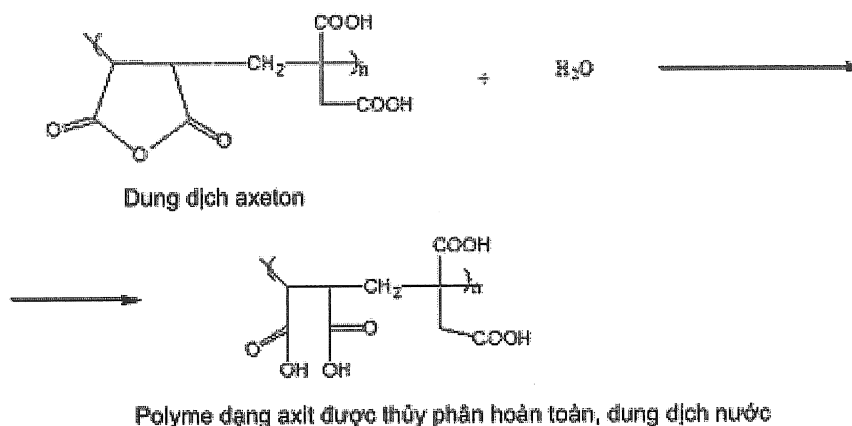
trong đó X là H hoặc một cation tạo muối khác, tùy thuộc vào mức độ tạo muối.

Trong một ví dụ cụ thể về quy trình tổng hợp polyme Maleic-Itaconic nhóm II, axeton (803g), maleic anhydrit (140g), axit itaconic (185g) và benzoyl peroxit (11g) được khuấy cùng nhau dưới khí trơ trong thiết bị phản ứng. Thiết bị phản ứng được đề xuất bao gồm thiết bị phản ứng thủy tinh hình trụ có vỏ bọc có kích thước thích hợp với dụng cụ khuấy cơ học, thiết bị đo nhiệt độ các thành phần tiếp xúc với các thành phần chứa trong thiết bị phản ứng, đầu nạp khí trơ, và bộ ngưng hồi lưu tháo được. Hỗn hợp này được làm nóng bằng dầu nóng tuần hoàn trong vỏ bọc của thiết bị phản ứng và được khuấy mạnh ở nhiệt độ bên trong bằng khoảng 65-70°C. Phản ứng này được thực hiện trong khoảng thời gian khoảng 5 giờ. Tại thời điểm này, các thành phần bên trong bình phản ứng được rót vào 300g nước trong khi khuấy mạnh. Bước này thu được dung dịch trong. Dung dịch này được tiến hành chưng cất ở áp suất giảm để loại hết dung môi dư và nước dư. Sau khi dung môi và nước thích hợp đã được loại bỏ, sản phẩm rắn của phản ứng kết tủa từ dung dịch đã cô, và được thu hồi. Chất rắn sau đó được làm khô trong chân không. Sơ đồ đại diện của phản ứng này được thể hiện dưới đây.

Bước 1



Bước 2



Cách sử dụng được ưu tiên của polyme

Polyme nhóm I một mình, là một phần của sản phẩm polyme hỗn hợp, và/hoặc với các thành phần khác, có thể được sử dụng trong nhiều hoàn cảnh khác nhau, một vài trong số đó được mô tả dưới đây. Tất cả phần mô tả trên đây liên quan đến các polyme nhóm I, nhóm IA, và nhóm II có thể ứng dụng được cho từng cách sử dụng được mô tả dưới đây, tức là, toàn bộ phần mô tả về polyme trước đó nên được coi là được kết hợp bằng cách viện dẫn vào từng hạng mục sử dụng sau đây. Tương tự như vậy, định nghĩa bất kỳ nêu trong các hạng mục sử dụng được coi là có thể ứng dụng được cho tất cả các hạng mục này.

1. Sử dụng làm phân bón

Polyme nhóm I được sử dụng để tạo ra các sản phẩm hỗn hợp khi polyme được tiếp xúc mật thiết với các sản phẩm phân bón bao gồm nhưng không bị giới hạn ở phân bón gốc phosphat như MAP, DAP, ba supephosphat, supephosphat thông thường, sản

phân bón bất kỳ trong số nhiều sản phẩm phân bón N-P-K đã biết rõ, và/hoặc phân bón chứa nguyên liệu nitơ như amoniac (khan hoặc nước), amoni nitrat, amoni sulfat, ure, amoni phosphat, natri nitrat, canxi nitrat, kali nitrat, nitrat của soda, ure formaldehyt, kim loại (ví dụ, kẽm, sắt) amoni phosphat; nguyên liệu phospho như canxi phosphat (phosphat thông thường và supephosphat), amoni phosphat, supephosphat được amoniac hóa, axit phosphoric, axit supephosphoric, xỉ bazơ, phosphat đá, phosphat keo, phosphat xương; nguyên liệu kali như kali clorua, kali sulfat, kali nitrat, kali phosphat, kali hydroxit, kali cacbonat; nguyên liệu canxi, như canxi sulfat, canxi cacbonat, canxi nitrat; nguyên liệu magie, như magie cacbonat, magie oxit, magie sulfat, magie hydroxit; nguyên liệu lưu huỳnh như amoni sulfat, sulfat của các phân bón khác được nêu trong bản mô tả này, amoni thiosulfat, lưu huỳnh nguyên tố (một mình hoặc được bao gồm cùng với hoặc được phủ lên các phân bón khác); nguyên tố vi lượng như Zn, Mn, Cu, Fe, B, Mo, và các nguyên tố vi lượng khác được nêu trong bản mô tả này; oxit, sulfat, clorua, và chelat của các nguyên tố vi lượng này (ví dụ, kẽm oxit, kẽm sulfat và kẽm clorua); các chelat này được tách riêng lên trên các chất mang khác như EDTA; nguyên liệu bo như axit boric, natri borat hoặc canxi borat; chất thải hữu cơ và nước thải như phân súc vật, chất thải, sản phẩm phụ của công nghiệp chế biến thực phẩm, và bột giấy và sản phẩm phụ của xưởng sản xuất giấy; và nguyên liệu molybden như natri molybdat. Như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, các sản phẩm phân bón này có thể tồn tại ở dạng bột/hạt khô hoặc là hệ phân tán trong nước. Phân bón này có thể là loại thông thường, hoặc chúng có thể bắt nguồn từ phân bón.

Trong ngữ cảnh này, polyme nhóm I có thể được trộn với sản phẩm phân bón, được sử dụng như lớp phủ bề mặt cho sản phẩm phân bón, hoặc được trộn kỹ với sản phẩm phân bón. Tốt hơn là, trong các chế phẩm phân bón/polyme được kết hợp này, phân bón này có dạng hạt có đường kính trung bình nằm trong khoảng từ kích thước của bột (nhỏ hơn khoảng 0,001cm) đến 10mm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 5mm, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15mm đến 3mm. Polyme có mặt trong sản phẩm kết hợp này với lượng nằm trong khoảng từ 0,01g đến 7g polyme trong mỗi 100g phân bón (ví dụ, phân bón gốc phosphat), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,08g đến 5g polyme trong mỗi 100g phân bón, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,09g đến 2g polyme trong mỗi 100g phân bón. Một lần nữa, phần polyme trong sản phẩm kết hợp này có thể gồm polyme được xác định ở trên, hoặc polyme này được tạo

phức với các ion nêu trên. Trong trường hợp sản phẩm phân bón/polyme kết hợp, sản phẩm kết hợp này được sử dụng ở mức sao cho lượng polyme được sử dụng trong khoảng từ 10 đến 150g polyme trong mỗi mẫu (Anh) đất, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 125g polyme trong mỗi mẫu Anh, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 120g polyme trong mỗi mẫu (Anh) đất. Sản phẩm kết hợp có thể được sử dụng theo cách tương tự dưới dạng hệ phân tán lỏng hoặc dưới dạng sản phẩm hạt khô, theo quyết định của người dùng. Khi polyme theo sáng chế được sử dụng như lớp phủ, thì polyme chiếm từ khoảng 0,005% đến khoảng 15% trọng lượng của sản phẩm phân bón được phủ, tốt hơn nữa là polyme chiếm từ khoảng 0,01% đến khoảng 10% trọng lượng của sản phẩm phân bón được phủ, và tốt nhất là từ 0,5% đến khoảng 1% trọng lượng của sản phẩm phân bón được phủ. Phát hiện được rằng sản phẩm phân bón được phủ polyme có được các đặc điểm mong muốn cao do sự thay đổi các tính chất cơ học và vật lý của phân bón.

Polyme nhóm I được đặc biệt ưu tiên để sử dụng trong phạm vi nông nghiệp được tổng hợp dưới dạng muối natri một phần và bao gồm các đơn vị lặp sau đây: maleic – nằm trong khoảng từ 20 đến 55 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 50 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 45 phần trăm mol; itaconic – nằm trong khoảng từ 35 đến 65 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 60 phần trăm mol, và tốt nhất là khoảng 50 phần trăm mol; tổng phân đoạn được sulfonat hóa – nằm trong khoảng từ 2 đến 40 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 25 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 20 phần trăm mol. Tổng phân đoạn được sulfonat hóa tốt hơn là được tạo thành từ tổ hợp của các đơn vị lặp metalylsulfonic và đơn vị lặp alylsulfonic, cụ thể là, metalylsulfonic – nằm trong khoảng từ 1 đến 20 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 15 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 4 đến 6 phần trăm mol, và alylsulfonic – nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 phần trăm mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8 phần trăm mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 phần trăm mol. Các loại polyme này thường được chuyển hóa thành muối một phần hoặc muối hoàn toàn (tốt hơn là bằng cách sử dụng các cation như kim loại kiềm, amoni, kẽm, và hỗn hợp của chúng) ở độ pH nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 3, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 2,5.

Như đã đề cập ở trên, các polyme nhóm I sử dụng trong nông nghiệp được ưu tiên được tổng hợp một cách thuận lợi từ đầu là các muối natri một phần. Đây là do trên thực tế thì các đơn vị lặp đã sulfonat hóa được ưu tiên nhất đều có nguồn gốc từ muối natri, vì lý do chi phí và tính khả dụng.

Một polyme được ưu tiên thuộc loại này là muối natri một phần có độ pH bằng khoảng 1, với số mol đơn vị lặp là maleic 45% mol, itaconic 50% mol, metalylsulfonic 4% mol, và alylsulfonic 1% mol. Polyme cụ thể này được đề cập đến trong bản mô tả này là polyme “T5”.

Các biến thể hữu dụng của polyme T5 bao gồm các muối một phần natri và kẽm kết hợp có khoảng 5% trọng lượng Zn trên cơ sở kim loại và có độ pH bằng khoảng 3. Nó được tạo ra bằng cách cho tetrapolyme T5 phản ứng với cacbonat kẽm bazơ trong nước. Theo cách khác, sản phẩm này có thể được tạo ra bằng phản ứng với kẽm kim loại.

Một loại polyme được ưu tiên khác là tetrapolyme “T-20” chứa các đơn vị lặp maleic với lượng khoảng 30% mol, các đơn vị lặp itaconic với lượng khoảng 50% mol, và các đơn vị lặp được sulfonat hóa với tổng lượng khoảng 20% mol, tạo thành từ đơn vị lặp metalylsulfonat với lượng khoảng 15% mol và đơn vị lặp alylsulfonat với lượng khoảng 5% mol. Biến thể của tetrapolyme T-20 bao gồm các muối một phần (tốt hơn là kim loại kiềm, amoni, kẽm, và hỗn hợp của chúng) có độ pH nằm trong khoảng từ 1 đến 3. Một biến thể như vậy là muối một phần natri và amoni kết hợp ở độ pH bằng khoảng 2,5, được tạo thành bằng cách bổ sung amoniac vào dung dịch nước muối natri T-20 một phần cho đến khi đạt được độ pH mục tiêu. Polyme này có đặc điểm ưa lipid đáng kể và hữu ích cho các chế phẩm chứa thuốc diệt loài gây hại.

Chế phẩm ưu tiên để phủ phân bón nitơ dạng hạt (ví dụ, ure) bao gồm tetrapolyme mới theo sáng chế (tốt hơn là polyme T5), axit boric, rượu polyvinyllic phân tử lượng thấp, và nước. Ví dụ, chế phẩm phủ này có thể chứa tetrapolyme với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 50% trọng lượng/trọng lượng (tốt nhất là khoảng 34% trọng lượng/trọng lượng), rượu polyvinyllic phân tử lượng thấp với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng/trọng lượng (tốt hơn nữa là khoảng 1,5% trọng lượng/trọng lượng), và nước với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 60% trọng lượng/trọng lượng.

(tốt nhất là khoảng 57,5% trọng lượng/trọng lượng). Chế phẩm này tương thích với thuốc nhuộm màu và đem đến tính năng phủ vượt trội.

Chế phẩm ưu tiên để bổ sung vào phân bón nitơ lỏng bao gồm tetrapolyme theo sáng chế ở dạng muối canxi/natri kết hợp (tốt hơn là polyme T5), axit lactic, axit boric, và nước ở độ pH nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3. Ví dụ, chế phẩm này có thể chứa tetrapolyme với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 50% trọng lượng/trọng lượng (tốt nhất là khoảng 35,5% trọng lượng/trọng lượng), axit lactic với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 40% trọng lượng/trọng lượng (tốt hơn nữa là khoảng 30% trọng lượng/trọng lượng), lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 10% trọng lượng/trọng lượng (tốt hơn nữa là khoảng 4,5% trọng lượng/trọng lượng) và nước với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 45% trọng lượng/trọng lượng (tốt nhất là khoảng 30% trọng lượng/trọng lượng).

Ví dụ 5 – Đánh giá muối tetrapolyme một phần khi được dùng làm chất tăng cường cho phân bón phospho

Muối B tetrapolyme amoni/natri được mô tả ở trên được thử nghiệm để xác định khả năng của nó trong việc ngăn cản sự cố định phospho trong hệ phân tán. Trong đất, việc cố định phospho (phosphat) bằng cation, như Ca, Mn, Mg, Al, và Fe, làm hạn chế sự hấp thu phospho ở cây, mà theo đó làm giảm năng suất. Sự tương tác với đất như vậy có thể được mô phỏng trong nước bằng cách sử dụng phosphat tan trong nước (P_2O_5) trong hệ phân tán. Hệ phân tán này tạo ra môi trường lý tưởng cho thử nghiệm cố định, với sự kết tủa phosphat dễ thấy xác định được.

Hệ phân tán gốc thứ nhất chứa 1000 ppm ion canxi tự do tạo ra từ canxi clorua được điều chế và các phần phân ước của chúng được hút bằng ống pipet vào tám bình Erlenmeyer dung tích 50mL riêng biệt, sau đó pha loãng với nước đã khử ion đến tổng thể tích là 50mL. Công đoạn này thu được hai bộ bình số 1 và số 2, mỗi bộ có bốn bình riêng biệt lần lượt chứa 10, 100, 500, và 1000 ppm ion canxi tự do trong nước.

Hệ phân tán gốc thứ hai chứa 1000 ppm ion sắt tự do tạo ra từ sắt (II) sulfat cũng được tạo ra và hút bằng ống pipet vào tám bình Erlenmeyer nữa để tạo ra hai bộ bình số 3 và số 4, mỗi bộ có bốn bình riêng biệt lần lượt chứa 10, 100, 500, và 1000 ppm ion sắt tự do trong nước.

Muối một phần tetrapolyme B (muối natri/amoni, độ pH khoảng 2,5) được bổ sung vào các bình của bộ 1 và bộ 3 với tỷ lệ 0,50% (thể tích/thể tích) để đại diện cho tỷ

lệ sử dụng phân bón lỏng điển hình. Bộ 2 và bộ 4 được để yên không xử lý để làm đối chứng. 1% trọng lượng hệ phân tán phosphat được tạo ra bằng cách sử dụng phân bón phosphat lỏng 10-34-0 tiêu chuẩn, và hệ phân tán này được hút bằng ống pipet vào tất cả 16 bình Erlenmeyer trong từng bước, bằng cách sử dụng các phần phân ước 0,5mL, lên đến tổng cộng 5,0mL hệ phân tán phosphat. Mức độ kết tủa phosphat được ghi lại sau khi từng phần phân ước được bổ sung vào bình, sử dụng thang tỷ lệ phần trăm trong đó 0% là trong và không màu, và 100% là kết tủa đục rắn (các nồng độ cation thấp hơn không đạt tới 100% và được liên kết hoàn toàn ở mức kết tủa khoảng 75%). Kết quả của các thử nghiệm này được nêu trong bảng 1 và bảng 2 dưới đây.

Ví dụ 5, Bảng 1 – Bình Ca, bộ 1 và 2

Bình phản ứng Ca	Bổ sung phosphat – mL									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
10 ppm	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
10 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
100 ppm	0%	30%	60%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%
100 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
500 ppm	10%	40%	70%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
500 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	20%	30%	50%	100%	100%
1000 ppm	30%	60%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1000 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	20%	40%	70%	100%	100%	100%

Ví dụ 5, Bảng 2 – Bình Fe, bộ 3 và 4

Bình phản ứng Fe	Bổ sung phosphat – mL									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
10 ppm	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
10 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
100 ppm	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
100 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
500 ppm	40%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
500 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	0%	25%	50%	100%	100%
1000 ppm	70%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1000 ppm w/Polyme	0%	0%	0%	0%	0%	20%	40%	80%	100%	100%

Như rõ ràng từ số liệu nêu trên, polyme theo sáng chế làm giảm đáng kể sự kết tủa trong tất cả các bình phản ứng Ca và Fe, tiết kiệm 10 ppm hệ phân tán mà không có kết tủa ở mức bổ sung phosphat bất kỳ. Trong bình phản ứng Ca ở 100 ppm, bình được bổ sung polyme không cho thấy có kết tủa ở mức bổ sung phosphat bất kỳ, trong khi đó bình 100 ppm không có polyme lại thể hiện sự kết tủa đáng kể (tương ứng với mức độ ngăn chặn sự cố định phospho) bắt đầu ở mức 1,5mL. Tương tự, trong bình phản ứng Fe ở mức bổ sung phosphat 500 và 1000 ppm, đặc tính của bình bổ sung polyme tốt hơn đáng kể so với bình không có polyme.

2. Sử dụng với phân bón dạng lỏng hoặc phân bón được tạo thành dung dịch

Việc sử dụng hợp chất axit alpha-hydroxy carboxylic với polyme trong trường hợp phân bón dạng lỏng hoặc phân bón được tạo thành dung dịch có thể thu được các kết quả cải thiện. Các axit alpha-hydroxy có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc trong hỗn hợp của 2 hoặc nhiều hơn 2 axit. Axit alpha-hydroxy hữu ích nhất là no và về cơ bản không chứa liên kết đôi và cấu trúc vòng cacbon, bao gồm cả cấu trúc vòng béo và thơm (tức là, không nhiều hơn khoảng 5% mol là liên kết đôi hoặc cấu trúc vòng). Các axit alpha-hydroxy như vậy có ít nhất một nhóm chức axit carboxylic và có ít nhất một nhóm hydroxyl trên nguyên tử cacbon liền kề với nhóm carboxylat. Các axit được đặc biệt ưu tiên có tính chất này bao gồm axit lactic (D, L, hoặc hỗn hợp triệt quang cũng hữu ích), axit glycolic, axit xitric, axit tartric, axit tartronic, axit glyxeric, và axit dihydroxypropandioic. Axit alpha-hydroxy có thể có nhiều hơn một nhóm chức axit carboxylic trong mỗi phân tử, nhiều hơn một nhóm alphahydroxyl, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

Dạng phối trộn polyme/axit alpha-hydroxy được ưu tiên thường bao gồm polyme với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 45% trọng lượng/trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 35% trọng lượng/trọng lượng theo sáng chế, tốt hơn nếu bao gồm ít nhất một polyme nhóm I; (các) axit alpha-hydroxy carboxylic với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 60% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 40% trọng lượng; và thành phần cân bằng là dung môi trơ, tốt hơn nếu là nước. Các khoảng nêu trên là dựa trên tổng trọng lượng của các dạng phối trộn tính là 100% trọng lượng. Dạng phối trộn tiêu biểu sau được thấy là đặc biệt hữu ích để sử dụng với phân bón dạng lỏng hoặc phân bón được tạo thành dung dịch, đặc biệt là thạch cao được tạo thành dung

dịch: polyme T5 nêu trên 35% trọng lượng/trọng lượng, axit glycolic 30% trọng lượng/trọng lượng, và với thành phần cân bằng là nước.

Dạng phối trộn polyme/axit alpha-hydroxy carboxylic có thể được cải thiện hơn nữa bằng cách bổ sung rượu polyvinyl (PVA) vào đó. Mặc dù về cơ bản thì tất cả các PVA đều hữu ích, nhưng PVA được ưu tiên là PVA có phân tử lượng trung bình tương đối thấp, sao cho dung dịch 4% trọng lượng/trọng lượng của PVA trong nước ở nhiệt độ 20°C nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 centipoise. Các lượng PVA rất nhỏ có thể được sử dụng trong khoảng từ 0,1% trọng lượng/trọng lượng đến 10% trọng lượng/trọng lượng của tổng hợp phần, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05% trọng lượng/trọng lượng đến 2% trọng lượng/trọng lượng. Cũng có thể sử dụng nhiều hơn một phân tử lượng của PVA, nhưng các tổ hợp PVA thuận lợi là nằm trong các khoảng độ nhớt nêu trên. Hơn nữa, PVA được ưu tiên có mức độ thủy phân cao, trong đó ít nhất 97% mol, và tốt hơn nếu ít nhất khoảng 98% mol, của nhóm chức được thủy phân. Chế phẩm tiêu biểu để sử dụng với thạch cao bao gồm polyme T5 35% trọng lượng/trọng lượng, axit glycolic 30% trọng lượng/trọng lượng, PVA 1,5% trọng lượng/trọng lượng (ví dụ, DuPont Elvanol 70-03), và thành phần cân bằng là nước.

Độ pH của phân bón dạng lỏng hoặc phân bón được tạo thành dung dịch bao gồm dạng phối trộn axit alpha-hydroxy nên nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3, tốt hơn nữa là khoảng 1.

Ví dụ 7 – Bổ sung tetrapolyme nhóm I vào UAN

Trong loạt thử nghiệm này, UAN tiêu chuẩn được bổ sung 0,50% trọng lượng của hỗn hợp chứa muối canxi một phần của polyme T5 35,5% trọng lượng (độ pH khoảng 1,0), axit boric 4,5% trọng lượng, axit lactic 30% trọng lượng, với thành phần cân bằng là nước. Nguyên liệu này được sử dụng ở mức 40 gal/mẫu Anh tương ứng với 120 lbs nito/mẫu Anh với các loại hạt ngô lai đã được trồng khác nhau. Các thử nghiệm so sánh cũng được thực hiện bằng cách sử dụng UAN không polyme, và UAN được bổ sung lượng đánh dấu được khuyến cáo của NutriSphere-N bán trên thị trường đối với phân bón dạng lỏng. Tất cả các thử nghiệm được thực hiện trong 6 bản sao với phân bón dạng lỏng được sử dụng dần trải trước khi nảy mầm, hai ngày sau khi trồng. Sản lượng ngô được ghi lại đối với từng thử nghiệm và được chia trung bình.

Ví dụ 7, Bảng 1

Xử lý UAN	Cây lai	Sản lượng (Bu/mẫu Anh)
Không xử lý	CL2133	106,2
+ NutriSphere-N		121,6
+ hỗn hợp T5		148,6
Không xử lý	INT9333	115,8
+ NutriSphere-N		137,6
+ Hỗn hợp T5		140,6
Không xử lý	P8210HR	124,1
+ NutriSphere-N		129
+ Hỗn hợp T5		139,8
Không xử lý	DK30-23	91,9
+ NutriSphere-N		93,9
+ Hỗn hợp T5		139,7

3. Sử dụng đặc hiệu với phân bón dạng hạt chứa kali

Một ứng dụng trong nông nghiệp có ý nghĩa khác của polyme nhóm I bao gồm việc sử dụng với phân bón dạng hạt chứa kali để làm giảm sự hao hụt phân bón. Tức là, polyme có thể được sử dụng trực tiếp vào phân bón kali dạng hạt hòa tan trong nước ít nhất một phần, và đặc biệt là phân bón gốc kali clorua, ở mức nằm trong khoảng từ 0,001 đến 10% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,004 đến 2% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của polyme/nguyên liệu phân bón kali tính là 100% trọng lượng. Để tạo ra lớp phủ thích hợp trên các phân bón này mà không hình thành lượng axit clohydric đáng kể, thường ưu tiên là các polyme được trung hòa với cation thích hợp đến độ pH nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4, và tốt hơn nữa là khoảng 1. Một cách phối trộn được ưu tiên bao gồm việc tạo ra muối một phần của polyme T5 (ở nồng độ là 50% trọng lượng/trọng lượng) trong hệ phân tán trong nước ở nhiệt độ 20°C bằng cách cho polyme này phản ứng với kali hydroxit 45% trọng lượng/trọng lượng để đạt đến độ pH nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4. Hệ phân tán thu được được điều chỉnh bằng cách làm bay hơi và bổ sung nước để thu được hệ phân tán chất rắn 40% trọng lượng/trọng lượng ở nhiệt độ trong phòng. Chế phẩm này, được gọi là “T5-K-Na”, được phủ lên trên các hạt kali clorua bán trên thị trường ở mức nằm trong khoảng từ 0,001% trọng lượng/trọng lượng đến 5% trọng lượng/trọng lượng.

Phát hiện ra rằng việc sử dụng polyme theo sáng chế không nhất thiết phải ở dạng phối trộn bao gồm chất rắn chứa kali hòa tan. Như vậy, khía cạnh này của sáng chế đề cập đến các dạng phối trộn chứa hỗn hợp của polyme nhóm I và/hoặc nhóm II (có ít nhất

khoảng 10%, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 25%, các nhóm chức trên đó là anion) ở dạng muối một phần hoặc muối hoàn toàn, với gần như tất cả các cation trong đó đều là kim loại kiềm và ở độ pH nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3, và tốt hơn nữa là khoảng 1. Dạng phối trộn này được sử dụng cho chất rắn chứa kali hòa tan ít nhất một phần và được để khô, sao cho phần cặn đã khô của chúng được sử dụng lên bề mặt của chất rắn. Các mức độ sử dụng giống như nêu trên liên quan đến các sản phẩm canxi sulfat cũng có thể áp dụng vào các sản phẩm kali. Polyme này thường có mặt ở mức nằm trong khoảng từ 0,001 đến 10% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,004 đến 2% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của sản phẩm dạng rắn chứa polyme/kali tính là 100% trọng lượng.

4. Ức chế quá trình nitrat hóa/hoạt tính ureaza/cố định phosphat

Polyme nhóm I cũng được phát hiện ra là nhằm làm các chất ức chế hữu ích đối với quá trình nitrat hóa trong đất, và cũng ức chế sự cố định phosphat và hoạt tính ureaza trong đó. Theo cách này, sản lượng cây trồng gia tăng được thấy là do thực tế rằng cây trồng sử dụng hiệu quả hơn các nguồn nitơ và phosphat có trong tự nhiên và được cấp trong phân bón. Polyme có thể được sử dụng cho đất ở dạng hệ phân tán trong nước hoặc dạng rắn và với lượng cho tác dụng kiểm soát quá trình nitrat hóa, hoạt tính ureaza, và sự cố định phosphat liên hợp với phân bón ammoniac dạng rắn (ví dụ, ure), hoặc với phân bón dạng lỏng (ví dụ, phân bón dạng khí hoặc UAN dạng lỏng) chứa nitơ amoniac.

Như được sử dụng ở đây, “nitơ amoniac” là thuật ngữ rộng bao gồm các chế phẩm phân bón chứa nitơ amoniac (NH_4) cũng như các chế phẩm phân bón và các hợp chất khác là tiền chất của nitơ amoniac hoặc cho phép tạo ra nitơ amoniac khi phân bón hoặc hợp chất đó trải qua các phản ứng khác nhau như thủy phân. Một ví dụ là, polyme theo sáng chế có thể được đưa vào hoặc được trộn với ure hoặc các phân bón chứa nitơ khác mà không có nitơ amoniac trong đó như vậy. Tuy nhiên, các phân bón này trải qua các phản ứng trong đất để tạo ra nitơ amoniac *in situ*. Như vậy, trong ví dụ này, ure hoặc các phân bón chứa tiền chất nitơ khác được cho rằng chứa nitơ amoniac.

Khi polyme nhóm I được sử dụng ở dạng hệ phân tán trong nước khi tiếp xúc mật thiết với hoặc được phân tán trong phân bón nitơ amoniac, thì hỗn hợp polyme/phân bón thường được sử dụng cho đất ngay gần cây đang sinh trưởng hoặc được sử dụng trước cho đất sẽ trải qua quá trình nitrat hóa. Hỗn hợp polyme chứa nước thường được

sử dụng với phân bón dạng lỏng và phân bón dạng khô ở mức tương đối thấp tối đa khoảng 2% thể tích (ví dụ, từ 0,01 đến 2% thể tích) dựa trên tổng thể tích của nguyên liệu phân bón dạng lỏng tính là 100% thể tích. Theo cách sử dụng này, cũng ưu tiên là độ pH nên tối đa khoảng 3, tốt hơn nữa là tối đa khoảng 2, và tốt nhất là tối đa khoảng 1. Hơn nữa, các hệ phân tán trong nước này thuận lợi là chứa chất rắn với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 85% trọng lượng, tốt hơn nữa là chứa chất rắn với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 65% trọng lượng, và tốt nhất là chứa chất rắn với lượng bằng khoảng 40% trọng lượng.

Trong quá trình điều chế polyme/nguyên liệu phân bón dạng lỏng theo sáng chế, (các) nguyên liệu phân bón chứa nitơ amoniac được tạo hỗn dịch trong nước và (các) hỗn hợp polyme chứa nước được bổ sung vào đó đồng thời trộn. Không có yêu cầu cụ thể nào về chế độ trộn hay điều kiện nhiệt độ. Ngạc nhiên là, phát hiện ra rằng các nguyên liệu phân bón dạng lỏng khá ổn định và chống kết lắng hoặc kết tủa các chất rắn trong giai đoạn bảo quản kéo dài ít nhất khoảng hai tuần.

Trong trường hợp phân bón amoniac dạng rắn, polyme được đưa trực tiếp vào phân bón, thường ở mức nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của sản phẩm polyme/sản phẩm phân bón tính là 100% trọng lượng. Thông thường, hệ phân tán trong nước của polyme được phun lên trên phân bón dạng rắn và để khô, sao cho phần cận polyme đã khô vẫn còn trên bề mặt của phân bón đó.

Ví dụ 10 – Đánh giá muối một phần tetrapolyme khi được dùng làm chất ức chế ureaza – Phương pháp 1

Các nghiên cứu đã cho thấy rằng phân bón chứa ure có thể hao N trong đó lên đến 30% hoặc hơn 30% nếu không được kết hợp vào đất trong vòng 72 giờ nhờ đất canh tác hoặc lượng mưa. Hiện tượng bay hơi xảy ra khi ure thủy phân, tức là, nó phản ứng với hơi ẩm trong đất và phá hủy. Enzym ureaza, được tạo ra bởi các vi sinh vật trong đất, tạo điều kiện cho quá trình bay hơi này. Vì vậy, ứng dụng thực tế quản lý tốt nhất chỉ ra rằng ureaza được ức chế đến phạm vi khả thi.

Trong thử nghiệm này, hiệu quả ức chế ureaza của tetrapolyme theo sáng chế được xác định, so với các muối một phần maleic-itaconic trong tình trạng kỹ thuật. Trong thử nghiệm này, bình Erlenmeyer dung tích 50mL được nạp 25mL hệ phân tán

ure gốc 1,0% (trọng lượng/trọng lượng), và muối tetrapolyme B với hai mức, cụ thể là 0,033% (thể tích/thể tích) (8,25 μ L) và 0,066% (thể tích/thể tích) (16,5 μ L). Bình so sánh cũng được chuẩn bị chứa cùng một lượng hệ phân tán ure như trên, nhưng với hệ phân tán nước chất rắn 40% của muối canxi một phần của polyme Maleic-Itaconic chứa các lượng đẳng mol của gốc maleic và gốc itaconic, và có độ pH nằm trong khoảng từ 2,25 đến 2,75, trên danh nghĩa là 2,5 (ở đây được gọi là “M-I Ca 2,5”) và hệ phân tán nước chất rắn 40% của muối canxi một phần của polyme Maleic-Itaconic chứa các lượng đẳng mol của gốc maleic và gốc itaconic, và có độ pH nằm trong khoảng từ 1 đến 2, trên danh nghĩa là 1,5 (ở đây được gọi là “M-I Ca 1,5”). Bình đối chứng không chứa polyme ức chế ureaza cũng được chuẩn bị.

Máy đo độ pH và điện cực được sử dụng để ghi lại các độ pH ban đầu, khi thêm 1,0% (thể tích/thể tích) nữa của hệ phân tán enzyme ureaza được bổ sung vào từng bình. Các phép đo độ pH được thực hiện ở các khoảng cách thời gian đã định nhằm theo dõi sự phá hủy ure trong bình. Do ure phá hủy, nên các ion amoniac được tạo ra, khiến cho độ pH của hệ phân tán tiếp tục tăng. Thông qua quan sát tốc độ tăng của độ pH, hiệu quả ức chế ureaza có thể được xác định.

Ví dụ 10, Bảng 1 – Thử nghiệm 1: ức chế ureaza bằng chất ức chế 0,033%

Muối polyme	Muối B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5	Đối chứng
Độ pH ban đầu	4,122	4,084	3,088	7,000
Độ pH sau 30 giây	8,400	4,818	3,362	9,295 (ngay lập tức)
Độ pH sau 120 giây	9,105	8,389	3,753	
Độ pH sau 600 giây	x	x	6,484	
Tăng (600 giây)	4,983	4,305	3,396	

Ví dụ 10, Bảng 2 – Thử nghiệm 1: ức chế ureaza với chất ức chế 0,066%

Muối polyme	Muối B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5	Đối chứng
Độ pH ban đầu	3,943	3,908	3,496	7,000
Độ pH sau 30 giây	4,087	4,055	3,559	9,295 (ngay lập tức)
Độ pH sau 120 giây	4,601	4,345	3,801	

Độ pH sau 600 giây	9,305	6,504	4,636	
Tăng (600 giây)	5,362	2,596	1,14	

Như đã được minh họa, bình đối chứng không có chất ức chế ureaza polyme bất kỳ thể hiện sự tăng vọt độ pH ngay lập tức. Tuy nhiên, muối tetrapolyme theo sáng chế thu được các kết quả ức chế ureaza chức năng so với sản phẩm M-I Ca 2,5 và M-I Ca 1,5 trong tình trạng kỹ thuật, đặc biệt là ở tốc độ sử dụng cao hơn nêu trong Bảng 6.

Ví dụ 11 – Đánh giá muối một phần tetrapolyme khi được dùng làm chất ức chế ureaza – Phương pháp 2

Trong thử nghiệm này, tính chất ức chế ureaza của tetrapolyme theo sáng chế được xác định so với các sản phẩm M-I Ca 2,5 và M-I Ca 1,5 trong tình trạng kỹ thuật, bằng cách sử dụng một kỹ thuật khác. Cụ thể, chín bình Erlenmeyer dung tích 50mL được nạp vào mỗi bình 25mL nước đã khử ion, để thu được ba bộ bình A, B, và C, mỗi bộ chứa ba bình. Ngay sau đó, 0,033% (thể tích/thể tích) của M-I Ca 2,5, M-I Ca 1,5, và muối polyme B được bổ sung riêng rẽ vào ba bình của từng bộ. Sau khi độ pH của bình chứa nước và polyme đã cân bằng, thì hệ phân tán ureaza 1% (thể tích/thể tích) được bổ sung vào mỗi trong số chín bình, và từng bình riêng rẽ chứa nước/polyme/ureaza được ủ trong ba khoảng thời gian khác nhau, cụ thể là 1 phút (bộ A), 3 phút (bộ B), và 10 phút (bộ C). Độ pH được lấy tại thời điểm này, sau đó bổ sung 0,5mL hệ phân tán ure-nước 50% (trọng lượng/trọng lượng) vào từng bình để thu được tổng cộng 1% (trọng lượng/trọng lượng) của ure trong từng hệ phân tán trong bình. Các số liệu đo độ pH sau đó được quan sát ở các khoảng cách thời gian là 30 giây, 120 giây, và 600 giây. Do ure phá hủy trong từng bình, nên ammoniac được giải phóng, khiến cho độ pH trong hệ phân tán tăng lên. Thông qua quan sát tốc độ tăng độ pH, hiệu quả ức chế ureaza được xác định; tốc độ này bị ảnh hưởng trực tiếp bởi thời lượng ủ giữa ba bộ.

Ví dụ 11, Bảng 1 – ủ một phút polyme/Ureaza – Bộ A

Polyme	Muối B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5
Độ pH ban đầu, H ₂ O và polyme	3,974	3,856	3,588
H ₂ O, polyme, và Ureaza sau một phút	3,895	3,789	3,523
30 giây sau khi bổ sung hệ phân tán ure	4,194	4,003	3,695
120 giây	4,510	4,353	3,763
600 giây	7,934	8,907	6,176

Ví dụ 11, Bảng 2 – ủ ba phút polyme/Ureaza – Bộ B

Polyme	Muối B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5
Độ pH ban đầu, H ₂ O và polyme	3,925	3,951	3,619
H ₂ O, polyme, và Ureaza sau một phút	4,025	3,845	3,559
30 giây sau khi bổ sung hệ phân tán ure	4,025	3,975	3,690
120 giây	4,260	4,043	3,761
600 giây	4,765	7,663	3,934

Ví dụ 11, Bảng 3 – ủ mười phút polyme/Ureaza – Bộ C

Polyme	Muối B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5
Độ pH ban đầu, H ₂ O và polyme	3,987	3,832	
H ₂ O, polyme, và Ureaza sau một phút	3,908	3,756	
30 giây sau khi bổ sung hệ phân tán ure	4,049	3,848	
120 giây	4,081	3,879	
600 giây	4,140	3,951	

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Sản phẩm nông nghiệp chứa polyme kết hợp với phân bón, trong đó polyme này là polyme anion chứa ít nhất bốn đơn vị lặp được phân bố ngẫu nhiên dọc theo chiều dài của chuỗi polyme, ít nhất bốn đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một đơn vị lặp trong số đơn vị lặp loại B, đơn vị lặp loại C, và đơn vị lặp loại G,

đơn vị lặp loại B được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome được thế và không được thế của axit maleic và/hoặc anhydrit, axit fumaric và/hoặc anhydrit, axit mesaconic và/hoặc anhydrit, hỗn hợp của các chất này, và các chất đồng phân, este, axit clorua bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại B này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

đơn vị lặp loại C được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome được thế hoặc không được thế của axit itaconic, itaconic anhydrit, và các chất đồng phân, este bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại C này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

đơn vị lặp loại G được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp có nguồn gốc từ các monome đã sulfonat hóa được thế hoặc không được thế có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat và về cơ bản không chứa các vòng thơm và các nhóm amit, và các chất đồng phân bất kỳ, và muối một phần hoặc muối hoàn toàn của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, và hỗn hợp của chất bất kỳ trong số các chất nêu trên, trong đó đơn vị lặp loại G này có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh về cơ bản không chứa cấu trúc vòng và nguyên tử halo, và trong đó các muối của đơn vị lặp loại G có các cation tạo muối được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng,

polyme anion này chứa không nhiều hơn khoảng 10% mol là olefin và/hoặc ete không carboxylat.

2. Sản phẩm nông nghiệp theo điểm 1, trong đó polyme được trộn với phân bón, đơn vị lặp bao gồm ít nhất một đơn vị lặp trong số đơn vị lặp maleic, đơn vị lặp itaconic và đơn vị lặp sulfonat.
3. Sản phẩm nông nghiệp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme là tetrapolyme và có các đơn vị lặp maleic và đơn vị lặp itaconic, và hai đơn vị lặp sulfonat khác nhau.
4. Sản phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phân bón là phân bón dạng rắn, polyme được sử dụng cho phân bón này dưới dạng hệ phân tán lỏng.
5. Sản phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phân bón là phân bón dạng lỏng, polyme được trộn với phân bón dạng lỏng này.
6. Sản phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phân bón được chọn từ nhóm bao gồm phân lót, phân bón gốc phosphat, phân bón chứa các nguyên liệu nitơ, phospho, kali, canxi, magie, bo, kẽm, mangan, đồng, hoặc molybden, và các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm thạch cao, một hoặc nhiều thành viên thuộc nhóm Kieserit, kali magie sulfat, lưu huỳnh nguyên tố, và hỗn hợp của chúng.
7. Sản phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 20g trong mỗi 100g phân bón.
8. Sản phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme được kết hợp với một polyme anion khác bao gồm các đơn vị lặp maleic và đơn vị lặp itaconic.
9. Phương pháp bón phân cho đất bao gồm bước sử dụng sản phẩm theo điểm 1 hoặc 2 cho đất.