



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

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

(11)



1-0033725

(51)^{2020.01} C05B 17/00; C05G 3/00; C08L 35/02; (13) B
C08F 220/38; C08F 222/06; C08L 33/14;
C05B 7/00; C05G 5/30

(21) 1-2018-04043

(22) 17/02/2017

(86) PCT/US2017/018489 17/02/2017

(87) WO 2017/143271 24/08/2017

(30) 62/296,752 18/02/2016 US

(45) 25/10/2022 415

(43) 25/02/2019 371A

(73) VERDESIAN LIFE SCIENCES U.S., LLC (US)

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

(72) MAZO, Jacob (US); MAZO, Grigory (US).

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

(54) CHẾ PHẨM POLYME, HỖN HỢP PHÂN BÓN CHỨA CHẾ PHẨM NÀY,
PHƯƠNG PHÁP TẠO RA HỖN HỢP PHÂN BÓN VÀ PHƯƠNG PHÁP BÓN
PHÂN CHO ĐẤT SỬ DỤNG CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme bao gồm copolyme thứ nhất có ít nhất hai trong số các đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và sulfonat, và copolyme thứ hai có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic. Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất hỗn hợp phân bón chứa phân bón phosphat dạng rắn hoặc lỏng và chế phẩm polyme, phương pháp tạo ra hỗn hợp phân bón và phương pháp bón phân cho đất sử dụng chế phẩm polyme này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme được thiết kế cải biến để sử dụng với phân phosphat để loại trừ hoặc làm giảm đến mức tối thiểu sự cố định phosphat. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến các chế phẩm, cũng như hỗn hợp phân bón chứa chế phẩm này và sử dụng hỗn hợp này, trong đó chế phẩm chứa copolyme thứ nhất có ít nhất hai trong số các đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và sulfonat, và copolyme thứ hai có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic. Các hỗn hợp có thể kiểm soát sự cố định phosphat theo cách hiệp đồng tương đương với các sản phẩm có bán trên thị trường hiện nay trong khi chi phí được giảm đáng kể.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các phân phosphat được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp để cung cấp chất dinh dưỡng phosphat cho cây trồng. Các phân bón này có thể ở dạng rắn hoặc dạng hạt (ví dụ, MAP hoặc DAP), hoặc ở dạng lỏng (ví dụ, amoni polyphosphat). Tuy nhiên, các hiệu quả có lợi của phân phosphat có thể bị giảm đáng kể do ảnh hưởng của sự cố định phosphat. Hiện tượng này để chỉ phản ứng của orthophosphat với các ion Ca, Al, hoặc Fe trong đất, làm cản trở sự hấp thu phosphat bởi cây trồng.

Trước đây, đã có nhiều sản phẩm được đề xuất để sử dụng với phân phosphat để làm giảm mức độ ảnh hưởng của sự cố định phosphat. Các sản phẩm này bao gồm sản phẩm AVAIL® có bán trên thị trường với hiệu quả rất tốt, là các muối copolyme riêng phần chủ yếu gồm các đơn vị lặp lại maleic và itaconic. Các sản phẩm này có lượng điện tích anion trên một đơn vị trọng lượng cao, và về cơ bản, kiểm soát hoàn toàn sự cố định phosphat khi được sử dụng ở mức khuyến cáo.

Tuy nhiên, các sản phẩm đã biết này thường là tương đối đắt tiền và do đó sẽ rất có lợi nếu có sản phẩm thay thế với hiệu quả tương đương trong khi chi phí thấp hơn.

Trong nhiều trường hợp, người bán phân bón dạng rắn và người trồng mong muốn có thể dễ dàng đánh dấu hoặc xác định xem trên thực tế, phân bón dạng rắn có được phủ hoặc xử lý bằng các sản phẩm polyme, như sản phẩm AVAIL®, hay không. Hiện nay, người trồng phải dựa vào tính trung thực của người bán về vấn đề xử lý polyme liên quan đến phân bón dạng rắn, do không dễ dàng khẳng định được bằng mắt thường rằng phân bón dạng rắn đã được xử lý. Do đó, cần tạo ra các chế phẩm phủ dùng cho phân bón dạng rắn để phân bón này được nhuộm màu hữu hiệu, cho phép đánh giá sản phẩm dễ dàng bằng mắt thường.

Phân bón dạng rắn cũng dễ tạo ra hạt mịn hoặc bụi do việc xử lý và sử dụng chất rắn. Ngoài ra, trước đây, đã có nhiều sản phẩm chống bụi khác nhau được đề xuất nhưng nói chung các sản phẩm này là sản phẩm riêng biệt, không phải các polyme chống lại sự cố định. Do đó, cần phải xử lý thêm đối với chất rắn, điều này lại làm tăng chi phí.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế khắc phục được các vấn đề nêu trên và đề xuất chế phẩm polyme được cải thiện đáng kể về khả năng chống lại sự cố định phosphat để sử dụng với phân phosphat. Nói chung, chế phẩm này chứa copolyme thứ nhất có ít nhất hai trong số các đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và sulfonat, và copolyme thứ hai có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic. Do đó, copolyme thứ nhất có thể bao gồm các đơn vị lặp lại maleic và itaconic, maleic và sulfonat, và/hoặc itaconic và sulfonat, cũng như các đơn vị lặp lại khác. Các đơn vị lặp lại maleic và itaconic có thể có nguồn gốc từ các axit hoặc anhydrit tương ứng, trong khi các đơn vị lặp lại sulfonat có nguồn gốc từ các monome có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat; tất cả các đơn vị lặp lại trong số các đơn vị lặp lại này có thể ở dạng axit hoặc muối toàn phần hoặc riêng phần riêng biệt.

Tốt hơn, nếu copolyme thứ nhất có các đơn vị lặp lại maleic và/hoặc itaconic với lượng ít nhất khoảng 85% trọng lượng, và tốt hơn là chủ yếu bao gồm các đơn vị lặp lại maleic và itaconic. Copolyme thứ hai có một hoặc nhiều đơn vị lặp lại olefinic và cũng tốt hơn nếu gồm đơn vị lặp lại maleic và olefinic với lượng ít nhất khoảng 85% trọng lượng, và tốt hơn nữa nếu chủ yếu bao gồm các đơn vị lặp lại maleic và

olefinic. Đã bắt ngờ phát hiện được rằng các copolyme thứ nhất và thứ hai ở dạng hỗn hợp có thể tạo ra tác dụng hiệp đồng trong việc ngăn ngừa sự cố định phosphat, sao cho hỗn hợp này có đặc tính ức chế sự cố định phosphat cao hơn so với các copolyme riêng biệt.

Các copolyme có profin trọng lượng phân tử khác nhau như được mô tả dưới đây. Nếu không được chỉ rõ theo cách khác, các khoảng trọng lượng phân tử được xác định theo trọng lượng phân tử trung bình số lượng dựa trên các chất chuẩn polyetylen glycol/polyetylen oxit (polyethylene glycol/polyethylene oxide: PEG/PEO), trong đó chất chuẩn PEG được sử dụng cho các copolyme có trọng lượng phân tử thấp hơn và PEO được sử dụng cho các chất chuẩn có trọng lượng phân tử cao hơn. Việc xác định các trọng lượng phân tử này đã được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này biết rõ.

Các chế phẩm theo sáng chế thường ở dạng, nhưng không nhất thiết, dung dịch nước hoặc hệ phân tán trong nước và có hàm lượng chất rắn copolyme nằm trong khoảng từ 1 đến 60% trọng lượng, với các copolyme thứ nhất và thứ hai có mặt dưới dạng muối riêng phần. Do đó, các chế phẩm này có thể được phun dễ dàng hoặc được sử dụng theo cách khác với các phân phosphat dạng rắn, hoặc được trộn với phân phosphat dạng lỏng. Tỷ lệ trọng lượng của copolyme thứ nhất với copolyme thứ hai nằm trong khoảng từ 1:19 đến 19:1.

Khi cần tạo màu cho các phân phosphat đã xử lý, các chế phẩm theo sáng chế có thể được bổ sung thêm một hoặc nhiều thuốc nhuộm và (các) dung môi. Thuốc nhuộm được ưu tiên nhất là thuốc nhuộm axit màu tím 17 và dung môi được ưu tiên nhất là dipropylene glycol.

Để kiểm soát bụi đối với các phân phosphat dạng rắn, các chế phẩm theo sáng chế có thể chứa lượng tương ứng của các copolyme polyme II (được mô tả dưới đây) có profin trọng lượng phân tử khác nhau. Cụ thể, các chế phẩm này bao gồm một copolyme có trọng lượng phân tử tối đa khoảng 70000 Da, và copolyme khác có trọng lượng phân tử cao hơn 200000 Da. Ngoài ra, các chế phẩm chứa copolyme polyme II có trọng lượng phân tử cao/trọng lượng phân tử thấp có thể được sử dụng một cách độc lập trong số copolyme bất kỳ chứa các đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và sulfonat.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị minh họa đặc tính ức chế sự cố định phosphat của các chế phẩm copolyme kết hợp theo sáng chế chứa các lượng polyme I và polyme II, so với đặc tính của riêng polyme I và polyme II, như được mô tả trong ví dụ 7.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như đã nêu trên đây, các chế phẩm theo sáng chế làm gia tăng tính hữu ích và hiệu quả của các phân phosphat bằng cách làm giảm đến mức tối thiểu hoặc loại trừ sự cố định phosphat. Nói chung, các chế phẩm này chứa ít nhất hai copolyme tương ứng được chọn từ các nhóm copolyme chung, riêng biệt. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "copolyme" để chỉ polyme có ít nhất hai monome hoặc đơn vị lặp lại khác nhau, và do đó bao gồm các trime, tetrapolyme, và các polyme bậc cao. Các loại copolyme khác nhau được bàn luận riêng biệt dưới đây trong phần "polyme I" và "polyme II".

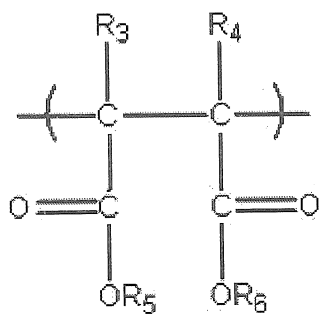
Polyme I

Nói chung, các chế phẩm chứa polyme I theo sáng chế ở dạng copolyme chứa ít nhất hai trong số các gốc hoặc đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và sulfonat, tuy nhiên các copolyme này cũng có thể chứa các đơn vị lặp lại khác, như các gốc dicarboxylat và/hoặc sulfonat khác nhau. Ví dụ cụ thể về các copolyme là polyme I được nêu dưới đây dưới dạng các copolyme nhóm I, nhóm II, và nhóm IIA. Các copolyme này thường được sử dụng ở dạng muối riêng phần trong hệ phân tán trong nước hoặc dung dịch nước, ở độ pH nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,5 đến 6,5.

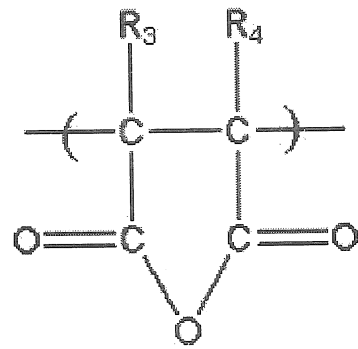
Copolyme nhóm I chứa các đơn vị lặp lại maleic và itaconic

Nói chung, các copolyme polyanion của nhóm này là loại đã được bộc lộ trong patent Mỹ số 8.043.995, tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ nội dung của nó. Các copolyme này bao gồm cả đơn vị lặp lại maleic và itaconic và, nếu cần, các đơn vị lặp lại khác như đơn vị lặp lại B và C được mô tả dưới đây. Tất cả các đơn vị lặp lại có thể được phân bố ngẫu nhiên trong toàn bộ mạch copolyme.

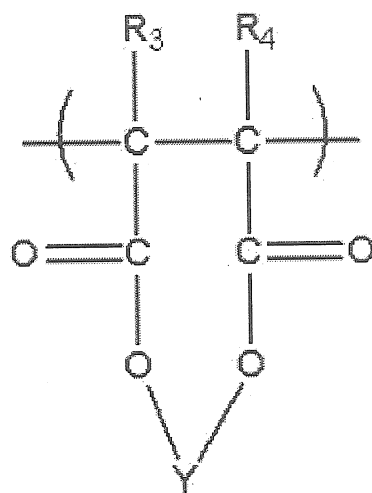
Cụ thể, đơn vị lặp lại B bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các đơn vị lặp lại maleic, và có công thức chung



hoặc

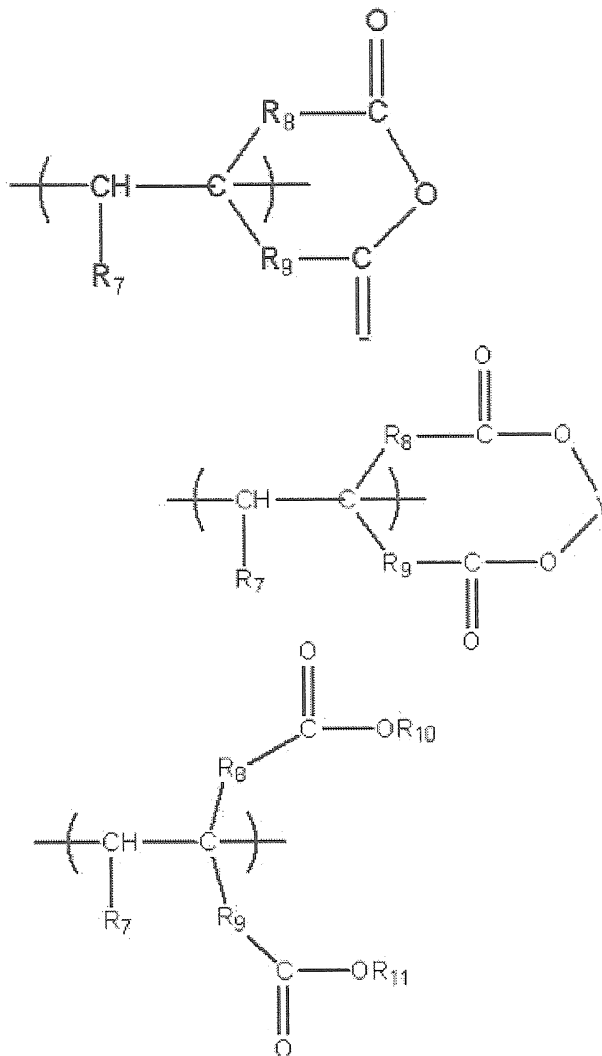


hoặc



và đơn vị lặp lại C bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các đơn vị lặp lại itaconic, và có công thức chung

hoặc



hoặc

trong đó mỗi nhóm R_7 được chọn riêng biệt và tương ứng từ nhóm bao gồm H, OH, các nhóm C_1 - C_{30} alkyl hoặc aryl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng, C_1 - 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. cho đến các nhóm este có 30 nguyên tử cacbon, nhóm $R'CO_2$, nhóm OR' và nhóm $COOX$, trong đó R' được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm C_1 - C_{30} alkyl hoặc aryl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng và X được chọn từ nhóm bao gồm H, các kim loại kiềm, NH_4 và các nhóm C_1 - C_4 alkyl amoni, các nhóm R_3 và R_4 được chọn riêng biệt và tương ứng từ nhóm bao gồm H, các nhóm C_1 - C_{30} alkyl hoặc aryl mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng, R_5 , R_6 , R_{10} và R_{11} được chọn riêng biệt và tương ứng từ nhóm bao gồm H, các kim loại kiềm, NH_4 và các nhóm C_1 - C_4 alkyl amoni, Y được chọn từ nhóm bao gồm Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, W, các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, các cation đa nguyên tử chứa thành phần

bất kỳ trong số các thành phần nêu trên (ví dụ, VO^{+2}), các amin, và hỗn hợp của chúng; và R_8 và R_9 được chọn riêng biệt và tương ứng từ nhóm không bao gồm (nghĩa là các nhóm này không có mặt), CH_2 , C_2H_4 , và C_3H_6 .

Đã biết rằng các copolyme nhóm I thường có loại và trình tự của các đơn vị lặp lại khác nhau. Ví dụ, copolyme nhóm I chứa các đơn vị lặp lại B và C có thể bao gồm cả ba dạng của các đơn vị lặp lại B và cả ba dạng của các đơn vị lặp lại C, miễn là các copolyme này chứa các đơn vị lặp lại maleic và itaconic. Trong trường hợp các copolyme nhóm I được tạo ra chủ yếu từ các đơn vị lặp lại B và C, các nhóm R_5 , R_6 , R_{10} , và R_{11} được chọn riêng biệt và tương ứng từ nhóm bao gồm H, các kim loại kiềm, NH_4 , và các nhóm C_1 - C_4 alkyl amoni.

Các copolyme nhóm I có thể có khoảng nồng độ của đơn vị lặp lại rộng. Ví dụ, các copolyme nhóm I có tỷ lệ của B:C thay đổi (ví dụ, 10:90, 60:40, 50:50, 40:60, và 90:10) được dự định và bao gồm bởi sáng chế. Các copolyme này sẽ được tạo ra bằng cách thay đổi lượng monome trong hỗn hợp phản ứng mà cuối cùng, sản phẩm cuối được ra từ đó và các đơn vị lặp lại loại B và C có thể được bố trí trong khung chính của copolyme theo thứ tự ngẫu nhiên hoặc theo kiểu xen kẽ. Các tỷ lệ của B:C nêu trên cũng áp dụng cho các copolyme nhóm I được ưu tiên chủ yếu bao gồm hoặc toàn toàn gồm các đơn vị lặp lại maleic và itaconic.

Các copolyme nhóm I cũng có thể có nhiều loại trọng lượng phân tử, ví dụ, nằm trong khoảng từ 500 đến 5000000 Da, nhưng thường là có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 2000 đến 15000 Da, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2500 đến 10000 Da.

Các copolyme nhóm I được ưu tiên thường được tổng hợp bằng cách sử dụng các monome axit dicarboxylic, cũng như các tiền chất và dẫn xuất của chúng. Ví dụ, các copolyme chứa các đơn vị lặp lại của axit mono và dicarboxylic với các đơn vị lặp lại của este vinyl và các đơn vị lặp lại của rượu vinylic được dự định; tuy nhiên, các copolyme chủ yếu bao gồm các đơn vị lặp lại của axit dicarboxylic là được ưu tiên (ví dụ, ít nhất khoảng 85%, và tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 93%, các đơn vị lặp lại có đặc tính này).

Các copolyme nhóm I có thể được tạo phức dễ dàng với các cation tạo muối bằng cách sử dụng các phương pháp và chất phản ứng thông thường. Các cation có thể

sử dụng có thể là các cation đơn như natri, nhưng các cation phức tạp hơn cũng có thể được sử dụng, như các cation chứa nguyên tử kim loại và cũng chứa (các) nguyên tử khác, ví dụ, các cation vanadyl. Trong số này, các cation kim loại được ưu tiên là các cation có nguồn gốc từ các kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, và kim loại chuyển tiếp. Các cation cũng có thể là amin (khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "amin" để chỉ các amin bậc một, bậc hai, hoặc 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 gốc tetraalkylamoni). Nhóm các amin được ưu tiên nhất là các alkyl amin, trong đó (các) nhóm alkyl này có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon và có cấu hình của mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Các amin này cần phải gần như không chứa vòng thơm (tỷ lệ vòng thơm không nhiều hơn khoảng 5% mol, và tốt hơn nữa nếu tỷ lệ vòng thơm không nhiều hơn khoảng 1% mol). Alkyl amin đặc biệt thích hợp là isopropylamin. Các cation bậc hai này có thể cần được cho phản ứng với các đơn vị lặp lại của copolyme với lượng không nhiều hơn khoảng 10% mol.

Copolyme nhóm II chứa các đơn vị lặp lại sulfonat

Các copolyme polyanion nhóm II theo sáng chế cũng chứa các đơn vị lặp lại maleic hoặc itaconic (hoặc cả hai), và các đơn vị lặp lại sulfonat, và ít nhất là các tetrapolyme, nghĩa là chúng gồm ít nhất bốn đơn vị lặp lại khác nhau. Do đó, ngoài các đơn vị lặp lại maleic và/hoặc itaconic và các đơn vị lặp lại sulfonat, các copolyme này có thể bao gồm các đơn vị lặp lại bổ sung được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp lại loại B', loại C', và loại G, và hỗn hợp của chúng. Tuy nhiên, các copolyme nhóm II bao gồm các copolyme có nhiều hơn bốn đơn vị lặp lại khác biệt, với các đơn vị lặp lại dư được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp lại loại B', loại C', và loại G, và hỗn hợp của chúng, cũng như các monome hoặc các đơn vị lặp lại khác không phải các đơn vị lặp lại loại B', C', hoặc G. Các copolyme nhóm II đã được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2015/031521, tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ nội dung của nó.

Các copolyme nhóm II được ưu tiên chứa ít nhất một đơn vị lặp lại được chọn từ các đơn vị lặp lại loại B' hoặc C', và ít nhất một đơn vị lặp lại loại G. Các copolyme được đặc biệt ưu tiên chứa một đơn vị lặp lại loại B', một đơn vị lặp lại loại

C', và hai đơn vị lặp lại loại G khác nhau, hoặc hai đơn vị lặp lại loại B' khác nhau, một đơn vị lặp lại loại C', và một hoặc nhiều đơn vị lặp lại loại G khác nhau.

Tuy nhiên, các copolyme nhóm II được ưu tiên tạo thành chứa các đơn vị lặp lại được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp lại loại B', C', và G với lượng ít nhất khoảng 90% mol (tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 96% mol) (nghĩa là các copolyme này cần chứa các đơn vị lặp lại không được chọn từ các loại B', C', và G với lượng không nhiều hơn khoảng 10% mol (tốt hơn là không nhiều hơn khoảng 4% mol)).

Các copolyme nhóm II được chuyển hóa dễ dàng thành các muối no một phần hoặc hoàn toàn bằng phản ứng đơn giản với hợp chất cation tạo muối thích hợp, và các loại cation có thể sử dụng là giống với các loại cation đã mô tả trên đây đối với các copolyme nhóm I.

1. Các đơn vị lặp lại loại B'

Các đơn vị lặp lại loại B' bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các đơn vị lặp lại maleic, được xác định là đơn vị lặp lại dicarboxylat có nguồn gốc từ các monome axit maleic và/hoặc anhydrit maleic, axit fumaric và/hoặc anhydrit fumaric, axit mesaconic và/hoặc anhydrit mesaconic, axit maleic và/hoặc anhydrit maleic được thế, axit fumaric và/hoặc anhydrit fumaric được thế, axit mesaconic và/hoặc anhydrit mesaconic được thế, hỗn hợp của chúng, và các chất đồng phân, este, clorua axit bất kỳ, và muối toàn phần hoặc riêng phần của hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất đã nêu trên đây. Khi được sử dụng ở đây liên quan đến các đơn vị lặp lại loại B', các gốc "được thế" để chỉ các nhóm thế alkyl (tốt hơn nếu là các nhóm C1-C6 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh gần như không có cấu trúc vòng), và các nhóm thế halo (nghĩa là tỷ lệ cấu trúc vòng hoặc nhóm thế halo không nhiều hơn khoảng 5% mol, tốt hơn nếu tỷ lệ của một trong hai thành phần này không nhiều hơn khoảng 1% mol); các nhóm thế thường được liên kết với một trong số các nguyên tử cacbon của liên kết đôi cacbon-cacbon của (các) monome được sử dụng. Theo các dạng được ưu tiên, tổng lượng của các đơn vị lặp lại loại B' trong các copolyme nhóm II của sáng chế cần nằm trong khoảng từ 1 đến 70% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 65% mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 35 đến 55% mol, trong đó tổng lượng của tất cả các đơn vị lặp lại trong copolyme nhóm II được tính là 100% mol.

Axit maleic, axit metylmaleic, anhydrit maleic, anhydrit metylmaleic, và axit

mesaconic (một mình hoặc dưới dạng các hỗn hợp khác nhau) là các monome được ưu tiên nhất để tạo ra các đơn vị lặp lại loại B'. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu tính hữu ích của việc chuyển hóa tại chỗ anhydrit axit thành axit trong bình phản ứng ngay trước hoặc thậm chí trong khi phản ứng. Tuy nhiên, cũng cần hiểu rằng khi các este tương ứng (ví dụ, este maleic hoặc xitraconic) được sử dụng làm monome trong khi polyme hóa ban đầu, quá trình này cần được tiến hành bằng cách thủy phân (bằng axit hoặc bazơ) các nhóm biên là este để tạo ra copolyme được carboxyl hóa cuối gần như không chứa các nhóm este.

2. Các đơn vị lặp lại loại C'

Các đơn vị lặp lại loại C' bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các đơn vị lặp lại itaconic, được xác định là có nguồn gốc từ các monome axit itaconic và/hoặc anhydrit itaconic, axit itaconic và/hoặc anhydrit itaconic được thể, cũng như các chất đồng phân, este, clorua axit, và muối toàn phần hoặc riêng phần của hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất nêu trên. Các đơn vị lặp lại loại C' có mặt trong các copolyme nhóm II được ưu tiên theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 80% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 75% mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 55% mol, trong đó tổng lượng của tất cả các đơn vị lặp lại trong copolyme được tính là 100% mol.

Monome axit itaconic được sử dụng để tạo ra đơn vị lặp lại loại C' có một nhóm carboxyl, nhóm này không liên kết trực tiếp với liên kết đôi cacbon-cacbon không no được sử dụng trong quá trình polyme hóa monome. Do đó, đơn vị lặp lại loại C' được ưu tiên có một nhóm carboxyl được liên kết trực tiếp với khung chính của copolyme, và nhóm carboxyl khác được ngăn cách bằng một nguyên tử cacbon với khung chính của copolyme. Các định nghĩa và phần bản luận liên quan đến thuật ngữ "được thể", "muối", và các cation tạo muối hữu ích (các kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng) đối với các đơn vị lặp lại loại C', là giống như phần định nghĩa và bản luận đối với các đơn vị lặp lại loại B'.

Axit itaconic và anhydrit itaconic không được thể, một mình hoặc trong các hỗn hợp khác nhau, là các monome được ưu tiên nhất để tạo ra các đơn vị lặp lại loại C'. Ngoài ra, nếu anhydrit itaconic được sử dụng làm monome ban đầu, chất này thường được dùng để chuyển hóa monome anhydrit itaconic thành dạng axit trong

binh phản ứng ngay trước hoặc thậm chí trong quá trình phản ứng polyme hóa. Các nhóm este còn lại bất kỳ trong copolyme thường được thủy phân sao cho copolyme được carboxyl hóa cuối gần như không chứa các nhóm este.

3. Các đơn vị lặp lại loại G

Các đơn vị lặp lại loại G có nguồn gốc từ các monome mang nhóm sulfonat được thể hoặc không được thể có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon và ít nhất một nhóm sulfonat, trong axit, muối toàn phần hoặc riêng phần, hoặc dạng khác, và các dạng này gần như không chứa các vòng thơm và nhóm amit (nghĩa là tỷ lệ các vòng thơm hoặc nhóm amit không nhiều hơn khoảng 5% mol, tốt hơn nếu tỷ lệ của một trong hai thành phần này không nhiều hơn khoảng 1% mol). Tốt hơn, nếu các đơn vị lặp lại loại G được chọn từ nhóm bao gồm C1-C8 alkenyl sulfonat mạch thẳng hoặc mạch nhánh, các dạng được thể của nó, và chất đồng phân bất kỳ hoặc muối của hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất nêu trên; được đặc biệt ưu tiên là các hợp chất alkenyl sulfonat được chọn từ nhóm bao gồm vinyl, alyl, và axit metalylsulfonic hoặc muối. Tổng lượng của các đơn vị lặp lại loại G trong các copolyme nhóm II theo sáng chế cần nằm trong khoảng từ 0,1 đến 65% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 35% mol, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 25% mol, trong đó tổng lượng của tất cả các đơn vị lặp lại trong copolyme nhóm II được tính là 100% mol. Các định nghĩa và bàn luận liên quan đến thuật ngữ "được thể", "muối" và các cation tạo muối hữu ích (các kim loại, amin, và hỗn hợp của chúng) đối với các đơn vị lặp lại loại G, là giống như các định nghĩa và bàn luận được nêu đối với các đơn vị lặp lại loại B'.

Axit vinylsulfonic, axit alylsulfonic, và axit metalylsulfonic, một mình hoặc trong các hỗn hợp khác nhau, được cho là các monome được ưu tiên nhất để tạo ra các đơn vị lặp lại loại G. Cũng đã phát hiện được rằng các muối kim loại kiềm của các axit này cũng rất hữu ích làm monome. Trong trường hợp này, đã bất ngờ phát hiện được rằng trong khi các phản ứng polyme hóa tạo ra các copolyme mới theo sáng chế, sự có mặt của các hỗn hợp muối kim loại kiềm của các monome này với các dạng axit của nó không ức chế phản ứng polyme hóa hoàn toàn.

Một copolyme nhóm II được ưu tiên là muối natri riêng phần có độ pH khoảng 1, với tỷ lệ mol của đơn vị lặp lại maleic bằng 45% mol, của đơn vị lặp lại itaconic bằng 50% mol, của đơn vị lặp lại metalylsulfonic bằng 4% mol, và của đơn vị lặp lại

allylsulfonic bằng 1% mol. Copolyme cụ thể này được gọi là copolyme "T5".

Các copolyme nhóm IIA

Các copolyme nhóm IIA chứa cả nhóm chức dicarboxylat và sulfonat, nhưng không là tetra- và các copolyme bậc cao của nhóm II, và không nhất thiết là các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ maleic hoặc itaconic. Tuy nhiên, trime của các đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và allylsulfonic, là các đơn vị lặp lại đã biết rõ bản chất trong lĩnh vực này, sẽ có tác dụng làm thành phần copolyme polyanion của các chế phẩm theo sáng chế. Do đó, các copolyme IIA thường là các copolyme và trime, có lợi nếu bao gồm các đơn vị lặp lại được chọn riêng biệt và độc lập từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp lại loại B, loại C, và loại G, mà không cần các đơn vị lặp lại bổ sung bất kỳ. Các copolyme này có thể được tổng hợp theo cách đã biết bất kỳ, ví dụ, như được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2015/031521.

Tốt hơn, nếu các copolyme nhóm IIA có ít nhất một trong số các đơn vị lặp lại có nguồn gốc từ maleic hoặc itaconic, có cùng khoảng trọng lượng phân tử và các thông số cụ thể khác (ví dụ, độ pH và hàm lượng chất rắn copolyme) đã mô tả trên đây liên quan đến các copolyme nhóm II, và có thể được chuyển hóa thành muối toàn phần hoặc riêng phần bằng cách sử dụng chính các cation và kỹ thuật đã mô tả liên quan đến các copolyme là polyme 1 nhóm I và II.

Polyme II

Các sản phẩm polyme II theo sáng chế ở dạng copolyme, tốt hơn là chủ yếu bao gồm các đơn vị lặp lại xen kẽ, có nguồn gốc từ quá trình polyme hóa các tiền chất của đơn vị lặp lại maleic và olefinic. Anhydrit maleic hoặc axit maleic có thể được cho phản ứng với một hoặc nhiều olefin, cũng như các tiền chất của đơn vị lặp lại bổ sung, để tạo ra các sản phẩm polyme II. Do đó, đơn vị lặp lại olefinic không bị giới hạn ở một loại, ví dụ, polyme chứa tỷ lệ chủ yếu là các đơn vị lặp lại etylen và propylen olefinic có thể được sử dụng.

Tốt hơn, nếu các sản phẩm này chứa các đơn vị lặp lại maleic và olefinic với lượng ít nhất khoảng 85% trọng lượng, và tốt hơn nữa là chủ yếu bao gồm đơn vị lặp lại maleic và olefinic. Nói chung, đơn vị lặp lại olefinic có thể sử dụng cần có khoảng từ 2 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là có khoảng từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon và

chỉ một liên kết đôi cacbon-cacbon không no loại olefin trong tiền chất của đơn vị lặp lại. Có lợi nếu, các sản phẩm polyme II được sử dụng làm một phần của chất phụ gia phân phosphat dạng lỏng cần có các olefin có 2 hoặc 3 nguyên tử cacbon (ví dụ, etylen), trong khi các sản phẩm polyme II được sử dụng làm một phần của lớp phủ phân phosphat dạng hạt cần có các olefin có 3 hoặc 4 nguyên tử cacbon (ví dụ, isobutylen).

Các copolyme là polyme II thường ở dạng muối toàn phần hoặc riêng phần và cần phải gần như không chứa các nhóm amit và anhydrit (nghĩa là tỷ lệ của mỗi nhóm này không nhiều hơn khoảng 5% mol, tốt hơn nữa nếu tỷ lệ của mỗi nhóm này không nhiều hơn khoảng 1% mol). Các copolyme này có thể được điều chế thuận tiện bằng cách thủy phân các copolyme anhydrit maleic-olefin có bán trên thị trường (ví dụ, anhydrit maleic-etylen), nhưng điều này không bắt buộc. Các cation tạo muối hữu ích bao gồm các muối kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ và/hoặc các amin như được xác định ở đây, đặc biệt là khi tỷ lệ mol của các nguyên tử cacbon với các nguyên tử nito không lớn hơn khoảng 15:1. Hỗn hợp của các cation này cũng có thể được sử dụng, nếu cần. Các sản phẩm polyme II có thể thu được theo cách khác bằng cách polyme hóa thuận tiện các monome đã chọn, sau đó tạo ra các muối toàn phần hoặc riêng phần của chúng.

Trọng lượng phân tử của các copolyme là polyme II, khi được sử dụng để ức chế sự cố định phosphat, cần phải tối đa bằng khoảng 70000 Da, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5000 đến 15000 Da. Các copolyme là polyme II có trọng lượng phân tử cao thường không tạo ra hiệu quả ức chế sự cố định bổ sung bất kỳ, và có thể không thích hợp với chức năng này. Tuy nhiên, các sản phẩm có trọng lượng phân tử cao này (có trọng lượng phân tử ít nhất khoảng 200000 Da, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 300000 đến 450000Da) có thể tạo ra đặc tính lưu biến mong muốn cho toàn bộ chế phẩm, các đặc tính này là hữu ích để kiểm soát bụi khi chế phẩm được sử dụng cho phân phosphat dạng rắn hoặc dạng hạt. Trong ứng dụng này, các sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử cao được sử dụng kết hợp với các sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử thấp, trong đó tỷ lệ trọng lượng của sản phẩm có trọng lượng phân tử thấp thường lớn hơn tỷ lệ trọng lượng của sản phẩm có trọng lượng phân tử cao.

Chế phẩm copolyme kết hợp

Tất cả các chế phẩm theo sáng chế đều có đặc điểm chung, cụ thể là sự có mặt của lượng tương ứng của một hoặc nhiều sản phẩm polyme I, và một hoặc nhiều sản phẩm polyme II. Tuy nhiên, các chế phẩm được thiết kế để sử dụng với phân phosphat dạng lỏng có thể khác nhau về một số khía cạnh so với các chế phẩm được thiết kế để sử dụng với phân phosphat dạng rắn hoặc dạng hạt. Ngoài ra, và cụ thể là với các chế phẩm được sử dụng với phân bón dạng hạt, các thành phần bổ sung có thể được sử dụng để tạo màu cho chế phẩm này và/hoặc để tạo ra mức độ kiểm soát bụi tăng lên.

Cụ thể hơn, các chế phẩm ở đây được thiết kế để có hiệu quả ức chế sự cố định phosphat rất cao, bằng cách sử dụng hỗn hợp polyme tương đối đắt tiền sẵn có trước đây, nhưng với chi phí được giảm đáng kể. Do đó, có thể thu được hiệu quả ức chế sự cố định phosphat gần như hoàn toàn bằng cách sử dụng sản phẩm copolyme maleic-itaconic AVAIL[®] đã mô tả trên đây với lượng sử dụng được khuyến cáo, nhưng sản phẩm này tương đối đắt tiền. Các chế phẩm theo sáng chế đạt được hiệu quả ức chế sự cố định phosphat gần như tương đương trong khi nhờ có hiệu quả gia tăng của chế phẩm copolyme được kết hợp, chỉ cần sử dụng lượng chế phẩm ít hơn, tổng chi phí để thu được hiệu quả ức chế tương đương là ít hơn đáng kể so với các sản phẩm đã biết trước đây. Tóm lại, các chế phẩm mới này có toàn bộ các lợi thế trong việc ức chế sự cố định phosphat của các chất phụ gia phân phosphat có bán trên thị trường hiện nay nhưng với chi phí được giảm đáng kể.

Tỷ lệ trọng lượng của các sản phẩm polyme I:polyme II trong các chế phẩm theo sáng chế cần nằm trong khoảng từ 1:19 đến 19:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1; các chế phẩm được ưu tiên nhất có tỷ lệ trọng lượng khoảng 1:1.

Các chế phẩm có thể ở dạng dung dịch nước hoặc hệ phân tán trong nước có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 1 đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 40% theo trọng lượng, và tốt nhất là bằng khoảng 20% theo trọng lượng, trong đó tổng trọng lượng của chế phẩm được tính là 100% trọng lượng. Độ pH của các chế phẩm thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 6. Cả sản phẩm polyme I và polyme II trong chế phẩm thường ở dạng muối toàn phần hoặc muối riêng phần.

Trong trường hợp các chế phẩm dùng để phủ phân phosphat dạng rắn hoặc dạng hạt, các thành phần bổ sung như một hoặc nhiều thuốc nhuộm, (các) dung môi thuốc nhuộm, và hỗn hợp của các sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử thấp và cao có thể được sử dụng. Các thành phần bổ sung này cho phép người sử dụng "đánh dấu" rõ ràng phân bón đã xử lý bằng màu thích hợp, và dùng để kiểm soát hạt mịn và bụi đôi khi gặp phải với các sản phẩm phân bón dạng rắn. Nói chung, sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử thấp cần có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 5000 đến 15000, trong khi sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử cao cần có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 300000 đến 400000. Tỷ lệ của sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử thấp với sản phẩm polyme II có trọng lượng phân tử cao thường nằm trong khoảng từ 5:1 đến 20:1. Tốt hơn, nếu (các) thuốc nhuộm là thuốc nhuộm triarylmethan, thường có mặt trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4% trọng lượng; thuốc nhuộm axit màu tím 17 được ưu tiên nhất. Tốt hơn, nếu (các) dung môi thuốc nhuộm bao gồm các polyol, đặc biệt là C1-C4 dialkylene glycol, và tốt nhất là dipropylen glycol (sản phẩm dipropylen glycol có bán trên thị trường là hỗn hợp của ba chất đồng phân, mỗi chất này có cấu trúc khác nhau), và được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8 đến 12% trọng lượng, tất cả các lượng này được so với tổng trọng lượng của chế phẩm được tính là 100% trọng lượng.

Trong khi các dung dịch nước hoặc hệ phân tán trong nước của chế phẩm copolyme kết hợp thường được điều chế, điều này là không cần thiết. Ví dụ, các chất rắn là hỗn hợp polyme dạng bột hoặc khô có thể được cho thêm trực tiếp vào các phân phosphat dạng lỏng, hoặc được trộn với các phân phosphat dạng hạt. Ngoài ra, cũng có thể cho thêm riêng rẽ các copolyme là polyme I và polyme II vào phân bón dạng lỏng hoặc dạng rắn, mà không cần tạo ra chế phẩm được kết hợp từ trước.

Tạo ra hỗn hợp của phân phosphat và chế phẩm copolyme kết hợp

Các chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng với nhiều loại phân phosphat khác nhau, ở dạng rắn hoặc dạng hạt, hoặc dạng lỏng. Ví dụ, các chế phẩm này có thể được phủ lên bề mặt của các hợp chất phosphat dạng rắn như monoamoni phosphat (monoammonium phosphate: MAP), diamoni phosphat (diammonium phosphate: DAP), superphosphat, superphosphat ba, và quặng phosphat. Các chế phẩm polyme có

thể được phun hoặc phủ theo cách khác lên phân bón dạng rắn dưới dạng lớp phủ bề mặt, bằng cách tẩm chế phẩm này vào phân bón dạng rắn, hoặc bằng cách tạo ra hỗn hợp của chế phẩm dạng rắn và phân bón dạng rắn; nói chung, kỹ thuật bất kỳ tạo ra sự kết hợp chặt chẽ giữa chế phẩm copolyme và phân bón dạng rắn có thể được sử dụng. Thông thường, các chế phẩm polyme được sử dụng với phân bón dạng rắn với lượng nằm trong khoảng từ 0,00001 đến 1% trọng lượng của chất rắn copolyme, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1% trọng lượng của chất rắn copolyme, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp chế phẩm-phân bón dạng rắn được tính là 100% trọng lượng.

Trong trường hợp sản phẩm dạng lỏng như amoni polyphosphat (ví dụ, 10-34-0 hoặc 11-37-0), các chế phẩm polyme được trộn với phân bón dạng lỏng để tạo ra hệ phân tán hoặc dung dịch đồng nhất. Các chế phẩm polyme có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các copolyme hệ nước hoặc trên cơ sở dung môi, các copolyme này có thể được trộn sơ bộ hoặc cho thêm riêng rẽ vào phân bón dạng lỏng, hoặc bằng cách trộn trực tiếp copolyme dạng rắn vào phân bón dạng lỏng. Các chế phẩm polyme được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,00002 đến 2% trọng lượng của chất rắn copolyme, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng của chất rắn copolyme, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp chế phẩm-phân bón dạng lỏng được tính là 100% trọng lượng.

Các hỗn hợp được sử dụng bằng cách phủ lên đất, hạt giống, cây trồng, lá cây, và bằng phương pháp bón phân khác bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này. Lượng sử dụng tùy thuộc vào cách bón phân được sử dụng và các tiêu chuẩn nông học đã biết rõ khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây thể hiện một số kỹ thuật được ưu tiên để điều chế các chế phẩm theo sáng chế. Tuy nhiên, cần hiểu rằng các ví dụ này được đưa ra chỉ nhằm mục đích minh họa và không được xem là giới hạn toàn bộ phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1- điều chế và sử dụng chế phẩm copolyme kết hợp để xử lý phân phosphat dạng lỏng

Cho khoảng 400g nước đã loại ion ở nhiệt độ trong phòng và khoảng 50g dung

dịch natri hydroxit (50% theo trọng lượng, trong nước) vào bình phản ứng có lớp vỏ hình trụ được trang bị thiết bị tuần hoàn để gia nhiệt và làm nguội các thành phần trong bình phản ứng, hệ thống thiết bị khuấy cơ học, nhiệt kế, thiết bị ngưng tụ để tách, và các hệ thống để đưa chất lỏng vào bình phản ứng này. Sau đó, cho khoảng 70g copolyme xen kẽ etylen-anhydrit maleic dạng bột, có bán trên thị trường, có M_n bằng khoảng 27000 và M_w bằng khoảng 60000 vào bình phản ứng để tạo ra huyền phù. Tiếp đó, các thành phần trong bình phản ứng được gia nhiệt kèm theo khuấy mạnh đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90 đến 98°C trong khoảng 15 phút, sau đó tiếp tục khuấy các chất này ở nhiệt độ khoảng 95°C trong một giờ để hòa tan hoàn toàn bột và tạo ra chất lỏng trong suốt. Chất lỏng này được làm nguội đến khoảng 25°C kèm theo khuấy và có độ pH bằng khoảng 6, dưới dạng muối natri riêng phần của copolyme etylen-maleic. Sau đó, cho thêm hệ phân tán trong nước của copolyme maleic-itaconic 40% theo trọng lượng có bán trên thị trường ở dạng muối amoni riêng phần (độ pH bằng khoảng 2) với lượng đủ vào bình phản ứng để đạt được tỷ lệ trọng lượng của muối riêng phần etylen-maleic với muối riêng phần maleic-itaconic nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,0, kèm theo khuấy mạnh. Cuối cùng, cho thêm nước và amoniac khan với lượng đủ vào bình phản ứng để tạo ra tổng hàm lượng chất rắn hòa tan bằng khoảng 20% theo trọng lượng, và độ pH bằng khoảng 5,5 ở nhiệt độ 25°C.

Cho 0,5ml chế phẩm nêu trên vào 99,50ml hỗn hợp phân bón dạng lỏng có bán trên thị trường được gọi là "10-34-0" kèm theo trộn lẫn thích hợp. Sản phẩm đã xử lý này ổn định trong hai tuần và không có sự kết tủa hoặc thay đổi về bề ngoài bất kỳ khi để yên, và thích hợp để sử dụng cho đất làm nguồn dinh dưỡng cho cây trồng. Sản phẩm đã xử lý này vẫn duy trì được độ ổn định của nó sau khi bảo quản một năm trong đồ chứa kín ở nhiệt độ trong phòng.

Ví dụ 2- điều chế và sử dụng chế phẩm copolyme kết hợp để xử lý phân phosphat dạng lỏng

Trong ví dụ này, thiết bị và trình tự phản ứng chung theo ví dụ 1 được sử dụng. Cụ thể, hệ phân tán trong nước của copolyme etylen-anhydrit maleic có bán trên thị trường có trọng lượng phân tử trung bình số lượng khoảng 30000 Da được cho phản ứng với lượng đủ của natri hydroxit ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90 đến 98°C để

tạo ra dung dịch trong suốt; sau đó, dung dịch này được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng và thu được chất lỏng trong suốt có độ pH bằng khoảng 6, ở dạng muối natri riêng phần của copolyme etylen-maleic. Sau đó, cho thêm lượng đủ của copolyme maleic-itaconic có bán trên thị trường của ví dụ 1 vào để thu được tỷ lệ trọng lượng của hai muối copolyme trong hệ phân tán bằng 1:1. Tiếp đó, hệ phân tán được điều chỉnh bằng cách cho thêm nước, propylen glycol, và amoniac trong nước để thu được tổng hàm lượng chất rắn hoà tan bằng khoảng 20% theo trọng lượng, hàm lượng propylen glycol bằng khoảng 5% theo trọng lượng, và độ pH bằng khoảng 5,5 ở nhiệt độ 25°C.

Cho 0,5ml chế phẩm nêu trên vào 99,50ml hỗn hợp phân bón dạng lỏng có bán trên thị trường được gọi là "11-37-0" kèm theo trộn thích hợp. Sản phẩm đã xử lý này ổn định trong hai tuần và không có sự kết tủa hoặc thay đổi về bề ngoài bất kỳ khi để yên, và thích hợp để sử dụng cho đất làm nguồn dinh dưỡng cho cây trồng. Sản phẩm đã xử lý này duy trì được tính ổn định của nó sau khi bảo quản một năm trong đồ chứa kín ở nhiệt độ trong phòng.

Ví dụ 3- điều chế và sử dụng chế phẩm copolyme kết hợp để xử lý phân phosphat dạng hạt

Thiết bị và trình tự phản ứng chung giống như trong ví dụ 1 được sử dụng. Cụ thể, hệ phân tán trong nước của copolyme isobutylen-anhydrit maleic có trọng lượng phân tử khoảng 6000 Da (hàm lượng chất rắn khoảng 20% theo trọng lượng) được tạo ra, sau đó cho phản ứng với dung dịch natri hydroxit với lượng đủ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95 đến 98°C để tạo ra dung dịch trong suốt; tiếp đó, dung dịch này được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng để thu được dung dịch trong suốt có độ pH bằng khoảng 7,5, dưới dạng muối natri riêng phần của copolyme isobutylen-maleic. Sau đó, cho thêm copolyme maleic-itaconic có bán trên thị trường ở dạng muối natri riêng phần vào với lượng đủ để thu được tỷ lệ theo trọng lượng của hai muối copolyme trong hệ phân tán bằng 1:1. Tiếp đó, hệ này được điều chỉnh bằng cách cho thêm nước và natri hydroxit để thu được tổng hàm lượng chất rắn hòa tan bằng khoảng 20% theo trọng lượng, và độ pH bằng khoảng 7,5 ở nhiệt độ 25°C.

Cho 2,10ml chế phẩm nêu trên vào 1000g phân monoamoni phosphat dạng hạt

có bán trên thị trường được gọi là "MAP" kèm theo trộn thích hợp các hạt này, và để cho lớp phủ khô trên đó. Sản phẩm đã xử lý này ổn định trong hai tuần và không có sự thay đổi về bề ngoài bất kỳ khi để yên và thích hợp để sử dụng cho đất làm nguồn dinh dưỡng cho cây trồng.

Ví dụ 4- điều chế và sử dụng chế phẩm copolyme kết hợp để xử lý phân phosphat dạng hạt

Tiến hành quy trình giống với quy trình đã mô tả trong ví dụ 3, chỉ khác là trong bước cuối cùng, hệ phân tán của hai copolyme được điều chỉnh bằng cách cho thêm nước, natri hydroxit, và dipropylen glycol để thu được tổng hàm lượng chất rắn hòa tan bằng khoảng 20% theo trọng lượng, hàm lượng dipropylen glycol bằng khoảng 10% theo trọng lượng, và độ pH bằng khoảng 7,5 ở nhiệt độ 25°C.

Cho 2,10ml chế phẩm nêu trên vào 1000g phân diamoni phosphat dạng hạt có bán trên thị trường được gọi là "DAP" kèm theo trộn thích hợp các hạt, và để lớp phủ khô trên đó. Sản phẩm đã xử lý này ổn định trong hai tuần và không có sự thay đổi về bề ngoài bất kỳ khi để yên, và thích hợp để sử dụng cho đất làm nguồn dinh dưỡng cho cây trồng.

Ví dụ 5- điều chế chế phẩm copolyme kết hợp để xử lý phân phosphat dạng hạt, có cho thêm thuốc nhuộm

Sản phẩm thu được từ ví dụ 4 được xử lý thêm bằng cách cho thêm thuốc nhuộm axit màu tím 17 dạng bột, hỗn hợp này được hòa tan hoàn toàn và thu được nồng độ thuốc nhuộm trong sản phẩm bằng 0,25% theo trọng lượng. Sản phẩm đã xử lý này duy trì được độ ổn định của nó sau khi bảo quản một năm trong đồ chứa kín ở nhiệt độ trong phòng.

Ví dụ 6- điều chế chế phẩm copolyme kết hợp để xử lý phân phosphat dạng hạt, có cho thêm thuốc nhuộm và kiểm soát bụi

Sử dụng thiết bị và quy trình phản ứng chung giống như trong ví dụ 1 để tạo ra muối natri riêng phần của copolyme isobutylen-maleic có trọng lượng phân tử cao (high molecular weight: HMW) với trọng lượng phân tử bằng khoảng 350000 Da và nồng độ chất rắn bằng khoảng 3%. Sản phẩm này là chất lỏng nhớt trong suốt có độ

pH bằng khoảng 7,5.

Sau đó, sản phẩm HMW được kết hợp với lượng tương ứng của muối natri riêng phần của copolyme isobutylen-maleic và muối natri riêng phần của copolyme maleic-itaconic thu được từ ví dụ 3, và các thành phần còn lại được nêu dưới đây để thu được sản phẩm cuối. Các thành phần và lượng được sử dụng trong sản phẩm này là, tất cả các thành phần được tính theo % trọng lượng, trong đó tổng hỗn hợp được tính là 100%:

muối natri riêng phần của copolyme maleic-itaconic, 10%

muối natri riêng phần của copolyme isobutylen-maleic, trọng lượng phân tử bằng khoảng 6000 Da, dipropylen glycol 10%, 10%

muối natri riêng phần của copolyme isobutylen-maleic HMW, 1%

thuốc nhuộm axit màu tím 17, 2,5%

lượng còn lại, nước

Sản phẩm này được thiết kế để phủ phân phosphat rắn dạng hạt, và có tác dụng hiệp đồng trong việc ức chế sự cố định phosphat được ưu tiên của sáng chế. Ngoài ra, màu tím của sản phẩm ổn định trong nhiều tháng bảo quản, khi được sử dụng với các phân bón dạng hạt, tạo ra màu sắc có thể quan sát dễ dàng cho sản phẩm đã phủ, màu này được duy trì cho đến khi thuốc nhuộm tiếp xúc với lượng nước đủ. Ngoài ra, sản phẩm tạo ra sự kiểm soát bụi rất tốt trong các phân bón đã phủ. Sản phẩm đã phủ này duy trì được tính ổn định của nó sau khi bảo quản một tháng trong đồ chứa kín ở nhiệt độ trong phòng.

Theo phương án khác, chế phẩm polyme có sự kiểm soát hạt mịn hoặc bụi để sử dụng với phân phosphat dạng rắn có thể được tạo ra, chế phẩm này bao gồm copolyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic, và copolyme thứ hai có trọng lượng phân tử thấp cũng có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic. Có lợi nếu copolyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 300000 đến 400000, và copolyme thứ hai có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 5000 đến 15000. Tỷ lệ trọng lượng của copolyme thứ hai có trọng lượng phân tử thấp với copolyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao cần nằm trong khoảng từ 5:1 đến 20:1. Một hoặc nhiều thuốc nhuộm màu (tốt hơn nếu là thuốc nhuộm triarylmethan) có thể được đưa vào các chế

phẩm polyme có sự kiểm soát bụi này với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp được tính là 100% trọng lượng. Các thuốc nhuộm này còn có thể được phân tán thêm trong một hoặc nhiều polyol, ví dụ, dipropylen glycol. Các chế phẩm polyme có sự kiểm soát bụi, có hoặc không có thuốc nhuộm màu, tốt hơn là được kết hợp vào phân phosphat dạng rắn với lượng nằm trong khoảng từ 0,00001 đến 1% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp chế phẩm polyme-phân bón dạng rắn được tính là 100% trọng lượng.

Ví dụ 7-ức chế sự cố định phosphat bằng cách sử dụng chế phẩm copolyme kết hợp theo sáng chế

Trong ví dụ này, hỗn hợp khác nhau của các muối riêng phần của copolyme maleic-itaconic và copolyme etylen-maleic được thử nghiệm ít nhất hai lần để xác định hiệu quả ức chế của chúng đối với sự cố định phosphat do canxi gây ra. Cụ thể, polyme I là muối amoni riêng phần của copolyme maleic-itaconic được mô tả trong ví dụ 1, và polyme II là muối riêng phần của copolyme etylen-maleic của ví dụ 1. Các polyme I và II được sử dụng để tạo ra chế phẩm copolyme kết hợp có lượng cho thêm của polyme II vào polyme I gia tăng, bắt đầu với 100% polyme I/0% polyme II và cuối cùng là 0% polyme I/100% polyme II. Trong mỗi trường hợp, các chế phẩm copolyme riêng rẽ và kết hợp chứa tổng hàm lượng copolyme là 125 phần triệu (ppm).

Sau đó, các chế phẩm này được sàng lọc bằng kỹ thuật giống với phương pháp xác định đặc tính ức chế sự cố định phosphat của mỗi chế phẩm, thu được kết quả dữ liệu sau đây:

Chất rắn polyme I	Chất rắn polyme II	Mức độ ức chế (%)
100%	0%	21,6
90%	10%	47,8
75%	25%	60,0
50%	50%	62,8
25%	75%	50,2
10%	90%	39,2
0%	100%	25,1

Nhiều phương pháp khác nhau có thể được sử dụng để xác định đặc tính cố định phosphat, bao gồm các phương pháp được bàn luận trong tài liệu Amjad, Z. and, Zuhl, R.W., 2002, The Influence of Polymer Architecture on Inhibition of Amorphous Calcium Phosphate Precipitation, The Phosphorus Res. Bull. (12):51-57, là phương pháp thử nghiệm được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Chỉ cần có các thay đổi so với phương pháp viện dẫn: thay thế kali dihydro phosphat bằng diamoni phosphat; canxi clorua và phosphat được cho thêm trực tiếp vào các ô thủy tinh cùng với nước cất; và không cho thêm dung dịch NaOH 0,1M.

Hình vẽ thể hiện kết quả của thử nghiệm này. Như được thể hiện, mỗi chế phẩm chứa 100% polyme I và polyme II có tính năng ức chế nằm trong khoảng từ 20 đến 26%, trong khi tất cả các hỗn hợp đều có tính năng được cải thiện, cụ thể hơn là các chế phẩm chứa polyme II với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 80%. Thu được kết quả tốt nhất với các chế phẩm chứa polyme II với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 75%.

Thử nghiệm này chứng minh tác dụng hiệp đồng của các chế phẩm chứa polyme I-polyme II kết hợp và khẳng định rằng các chế phẩm copolyme kết hợp này có tính năng ức chế tốt hơn nhiều so với các sản phẩm chứa polyme I và polyme II riêng biệt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyme chứa copolyme thứ nhất có ít nhất hai đơn vị lặp lại được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp lại maleic, itaconic, và sulfonat, và copolyme thứ hai có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic.
2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa copolyme thứ nhất nêu trên có các đơn vị lặp lại maleic và itaconic với lượng ít nhất khoảng 85% trọng lượng.
3. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó copolyme thứ nhất nêu trên chủ yếu bao gồm các đơn vị lặp lại maleic và itaconic.
4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyme thứ nhất nêu trên bao gồm các đơn vị lặp lại sulfonat là một trong số ít nhất hai đơn vị lặp lại.
5. Chế phẩm theo điểm 4, trong đó copolyme thứ hai nêu trên có một hoặc nhiều đơn vị lặp lại olefinic, trong đó các đơn vị lặp lại olefinic được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị lặp lại etylen và isobutylen, và hỗn hợp của chúng.
6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm polyme này ở dạng dung dịch nước hoặc hệ phân tán trong nước.
7. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó chế phẩm polyme này có mặt với lượng để tạo ra hàm lượng chất rắn copolyme nằm trong khoảng từ 1 đến 60% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của dung dịch nước hoặc hệ phân tán trong nước được tính là 100% trọng lượng.
8. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó chế phẩm này có độ pH nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8.
9. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyme thứ nhất nêu trên có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 2000 đến 15000 Da, copolyme thứ hai nêu trên có trọng lượng phân tử tối đa khoảng 70000 Da.
10. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó tỷ lệ trọng lượng của copolyme thứ nhất với copolyme thứ hai nêu trên nằm trong khoảng từ 1:19 đến 19:1.
11. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa thuốc nhuộm và một

hoặc nhiều dung môi thuốc nhuộm.

12. Chế phẩm theo điểm 11, trong đó thuốc nhuộm nêu trên chứa thuốc nhuộm axit màu tím 17 và dung môi thuốc nhuộm nêu trên chứa dipropylen glycol.

13. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa lượng riêng biệt của hai copolyme thứ hai khác nhau, một trong hai copolyme thứ hai này có trọng lượng phân tử tối đa khoảng 70000Da, và copolyme thứ hai còn lại có trọng lượng phân tử ít nhất khoảng 200000 Da.

14. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa các copolyme thứ nhất và thứ hai nêu trên dưới dạng chất rắn copolyme khô.

15. Hỗn hợp chứa phân phosphat và chế phẩm polyme theo điểm 1.

16. Hỗn hợp theo điểm 15, trong đó phân bón nêu trên là phân bón dạng rắn, hàm lượng chất rắn copolyme trong chế phẩm nêu trên nằm trong khoảng từ 0,00001 đến 1% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp chế phẩm-phân bón dạng rắn được tính là 100% trọng lượng.

17. Phương pháp bón phân cho đất bao gồm bước sử dụng hỗn hợp theo điểm 15 cho đất.

18. Phương pháp tạo ra hỗn hợp phân bón bao gồm bước kết hợp chế phẩm polyme theo điểm 1 vào phân phosphat.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó phân phosphat nêu trên là phân bón dạng rắn, chế phẩm polyme nêu trên tiếp xúc chặt chẽ với phân bón dạng rắn này.

20. Phương pháp theo điểm 19, trong đó hàm lượng chất rắn copolyme trong chế phẩm nêu trên nằm trong khoảng từ 0,00001 đến 1% trọng lượng, so với tổng trọng lượng của hỗn hợp chế phẩm-phân bón dạng rắn được tính là 100% trọng lượng.

21. Phương pháp làm giảm tỷ lệ hạt mịn hoặc bụi của phân phosphat dạng rắn hoặc dạng hạt, phương pháp này bao gồm bước cho phân phosphat tiếp xúc với chế phẩm polyme chứa copolyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic, và copolyme thứ hai có trọng lượng phân tử thấp có các đơn vị lặp lại maleic và olefinic.

22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó copolyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao nêu trên có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 300000 đến 400000, copolyme thứ hai có trọng lượng phân tử thấp nêu trên có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 5000 đến 15000.

23. Phương pháp theo điểm 21, trong đó tỷ lệ trọng lượng của copolyme thứ hai có trọng lượng phân tử thấp với copolyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao nằm trong khoảng từ 5:1 đến 20:1.

Tính năng ức chế của các hỗn hợp chứa polyme I và polyme II khác nhau
Nồng độ xử lý 125 ppm

