



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123824** (13) **C2**  
(51) МПК (2021.01)  
**C05C 3/00**  
**C05C 9/00**  
**C05G 3/90** (2020.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2018 03589</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Колперт Філіп (BE), Леду Франсуа (FR), Ван Белзен Рюд (NL)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>07.09.2016</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>ЯРА ІНТЕРНЕТНЛ АСА,</b> Drammensveien 131, 0277 Oslo, Norway (NO)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>10.06.2021</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>20151154</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 02/090295 A1, 14.11.2002 EP 0022536 A1, 21.01.1981 EP 2431346 A1, 21.03.2012 EP 2885263 A1, 24.06.2015 DE 102009034433 A1, 27.01.2011 US 2007/157689 A1, 12.07.2007 US 2012/096912 A1, 26.04.2012 JP H10203888 A, 04.08.1998
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>08.09.2015</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>NO</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.06.2018, Бюл.№ 12</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>09.06.2021, Бюл.№ 23</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2016/071034, 07.09.2016</b>	

**(54) КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ СЕЧОВИНИ З СУЛЬФАТОМ АМОНІЮ І СПОСІБ ЇЇ ВИГОТОВЛЕННЯ****(57) Реферат:**

Даний винахід стосується гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, при цьому композиція на основі сечовини з сульфатом амонію додатково характеризується наявністю однієї або більше із наступних ознак: а) вона містить 5 мас. % або менше відносно загальної маси композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію; б) інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок; с) покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

Даний винахід додатково стосується способу виготовлення гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину, сульфат амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), а також композицію, що являє собою набір із частин, який містить: а) одну або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію; б) інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду в твердій формі у вигляді частинок або у

**UA 123824 C2**

рідкій формі, при цьому переважно інгібітор уреази являє собою N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPТ); с) необов'язково одну або більше сполук для запобігання злежуванню та/або для забезпечення вологонепроникності.

## Стислий опис винаходу

Даний винахід стосується гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що додатково містить інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), яка характеризується

5 поліпшеними властивостями щодо зменшення втрати аміаку в результаті активності уреазу у ґрунті. Даний винахід додатково стосується способу виготовлення гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину, сульфат амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT). Продукт особливо придатний як добриво.

## Передумови винаходу

Сечовина є найбільш поширеним азотовмісним добривом. Сечовина характеризується найвищим вмістом азоту з усіх азотовмісних добрив у широкому вжитку (46 %). Її споживання значно підвищилось від приблизно 20 мільйонів тон на початку сімдесятих до приблизно 100 мільйонів тон на початку двадцять першого століття. Азот є основним компонентом для будь-якої живої системи як компонент білка.

Внаслідок інтенсивного землеробства та зменшення промисловістю викидів сірки в повітря та її подальшої доставки на землю за допомогою дощу, у сучасному сільському господарстві на додаток до азоту необхідна сірка.

У разі доброї сільськогосподарської практики для забезпечення потреби сільськогосподарської культури зазвичай необхідні азот і сірка в співвідношенні від 10/1 до 5/1, наприклад, 150 кг азоту/га/рік і 30 кг сірки/га/рік.

Відсутність сірки призводить як до меншої кількості, так і до нижчої якості сільськогосподарських культур, а нестача сірки часто відображається у вмісті та типі білків. Сірка дійсно є основним елементом, яка включена у хімічний склад клітин у вигляді молекул, таких як амінокислоти (цистеїн, метіонін тощо). Вона також є каталізатором у фотосинтезі та, у деяких випадках, може поліпшити фіксацію атмосферного азоту.

Зазвичай сірку застосовували щодо ґрунту в формі елементарної сірки або у вигляді сполук, таких як сульфат амонію, бісульфат амонію, тіосульфати, сульфіди або гіпс, або у комбінації з іншими речовинами, що є добривами, такими як сечовина, наприклад, у вигляді фізичної суміші сечовини та сульфату амонію, або у вигляді матеріалу на основі спільно гранульованих сечовини та сульфату амонію, останній далі у даному документі називають сечовиною з сульфатом амонію, скорочено UAS.

Як і сечовина, присутня у UAS сечовина також піддається гідролізу в ґрунті під дією каталізатора-ферменту, який зазвичай називають уреазою, з одержанням аміаку та діоксиду вуглецю. Сечовини зустрічаються у багатьох бактеріях, грибах, водоростях, рослинах і деяких безхребетних, а також у ґрунтах у вигляді ферменту, що присутній у ґрунті. Активність уреазу має схильність підвищувати рН середовища, що її оточує, під час розчинення аміаку у воді в ґрунті, що поглинається рослинами як їх головне джерело азоту. Однак аміак також може вивільнитись в атмосферу, таким чином стаючи недоступним для кореневої системи рослини, процес називають випаровуванням аміаку. До 50 мас. % азоту може бути втрачено в результаті випаровування аміаку, при цьому все залежить від типу ґрунту, вмісту води, рН, умов клімату тощо.

Доступність азоту, що утворюється із сечовини, для кореневої системи рослин може бути поліпшена шляхом об'єднання (тобто шляхом включення або додавання) інгібітора уреазу з добривом, що містить сечовину. Інгібітори уреазу являють собою сполуки, які здатні тимчасово зменшити активність ферменту та сповільнити швидкість, із якою сечовина піддається гідролізу. Існує багато сполук, які можуть інгібувати уреазу, але лише декілька із них є нетоксичними, ефективними за низьких концентрацій, достатньо хімічно стабільними та здатними до об'єднання із добривами, що містять сечовину.

Серед найбільш ефективних інгібіторів уреазу, відомих на сьогоднішній день, знаходяться сполуки на основі фосфорного триаміду, вперше розкриті в документі US 4530714 (Allied Corporation, 1985).

Прикладом ефективного інгібітора уреазу, розкритого у вказаному патенті, є N-(н-бутил)тіофосфорний триамід, який далі в даному документі будуть називати nBTPT. Дана сполука фактично є попередником для активної сполуки, N-(н-бутил)фосфорного триаміду (nBPT), який одержують шляхом окислення тіосполуки, але зазвичай виготовляють, продають і застосовують саме тіосполуку. У всій даній заявці, у разі посилання на інгібітори уреазу типу фосфорного триаміду, зрозуміло, що вони включають усі активні сполуки, активні попередники та активні продукти перетворення, одержані зі вказаних фосфорних триамідів.

У разі об'єднання із добривом, що містить сечовину, сполуки на основі фосфорного триаміду зменшують швидкість гідролізу сечовини до аміаку в ґрунті. Корисні ефекти, які забезпечуються у результаті сповільненого гідролізу сечовини, включають наступні: (1) азот, який є поживною речовиною, доступний для рослини протягом довшого періоду часу, (2) уникають надлишкового накопичення аміаку в ґрунті після застосування добрива, що містить сечовину, (3) зменшена можливість втрати азоту в результаті випаровування аміаку, (4) зменшена можливість пошкодження саджанців і молодих рослин високими рівнями вмісту аміаку, (5) підвищене поглинання азоту рослиною і (6) досягають підвищення урожаю сільськогосподарської культури. Хоча сполуки на основі фосфорного триаміду безпосередньо не впливають на швидкість нітрифікації амонію, вони дійсно контролюють рівні вмісту аміаку, які залежать від процесу нітрифікації, і, таким чином, опосередковано контролюють рівні вмісту нітратного азоту в ґрунті.

Несподівано, тепер автори даного винаходу зіткнулися із проблемою, яка полягає у тому, що інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду під час застосування у формі рідини, яка є найбільш широко розповсюдженою комерційно доступною формою, не є стабільним у разі приведення у контакт із матеріалом на основі сечовини з сульфатом амонію, незважаючи на той факт, що застосування інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду зазвичай розкрито для добрив на основі сечовини, таких як UAS. Більш того, навіть стабілізований інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду в лужному органічному розчиннику, такому як суміш пропіленгліколю і N-метилпіролідину, швидко руйнується. У даному контексті, стабільність означає, що вихідний інгібітор уреаз руйнується хімічним шляхом. Це відкриття було найбільш неочікуваним, але стимулювало авторів даного винаходу знайти рішення проблеми стабілізації інгібітора уреаз (тобто зменшення рівня його руйнування) у присутності матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію.

Попередній рівень техніки

Проблема, що полягає у стабілізації інгібітора уреаз (тобто зменшення рівня його руйнування) у присутності матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію, не розкрита у попередньому рівні техніки, як і не розкриті заходи для попередження такого руйнування.

У документі WO 2011/009572 (SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 2011) розкрита гранульована композиція у вигляді добрива на основі сечовини, що містить сечовину, інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду у формі порошку та віск на основі парафіну. Композиція, що містить сечовину з сульфатом амонію, не розкрита, як і не розкрита проблема за даним винаходом.

У документі US 2012/0096912 (Rizzo, 2012) розкритий спосіб поліпшення урожаю рослин рису шляхом застосування гранульованого UAS, що містить nBTPT. Проблема згідно із даним винаходом не згадується, як і не згадуються заходи, що запропоновані у даному винаході.

Сутність винаходу

Несподівано, тепер автори даного винаходу виявили, що стабільність інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду в присутності матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію можна значно поліпшити у разі якщо застосовують окремо або у комбінації один або більше заходів.

У своєму найширшому розумінні даний винахід стосується гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію й інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду, при цьому композиція на основі сечовини з сульфатом амонію додатково характеризується наявністю однієї або більше із наступних ознак:

а) вона містить 5 мас. % або менше відносно загальної ваги композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію; або

б) інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок; або

с) покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

Стосовно заходів, без обмеження теорією, висувують гіпотезу, що лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука нейтралізує вивільнену фосфорну кислоту, що утворюється під час розкладу інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду, з огляду на той факт, що розклад інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду каталізується кислотами. Відповідно, розклад інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду сповільнюється. Крім того, лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука, яка здатна вступати у реакцію із сульфатом амонію, характеризується здатністю іммобілізувати сульфат амонію та/або перетворити сульфат амонію у форму, що є менш здатною вступати у реакцію із інгібітором уреаз типу фосфорного триаміду. Наприклад, оксид кальцію може вступати у реакцію із сульфатом амонію у присутності води, що завжди присутня у невеликих кількостях у

сечовині з сульфатом амонію, із утворенням сульфату кальцію, який є нерозчинним у водному середовищі, такому як ґрунт.

Крім того, без обмеження теорією, висувають гіпотезу, що поверхня контакту між матеріалом на основі сечовини з сульфатом амонію й інгібітором уреаз типу фосфорного триаміду зведена до мінімуму шляхом вибору твердої форми для інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду замість рідкої форми, яку зазвичай використовують у даній області техніки, або шляхом нанесення покриття на матеріал на основі сечовини з сульфатом амонію, при цьому інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду знаходиться у своїй твердій формі, або за допомогою обох способів.

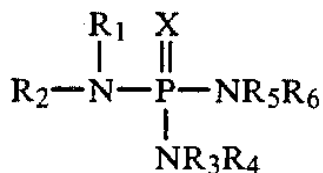
Більш того, без обмеження теорією, висувають гіпотезу, що додавання покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникного покриття сповільнює руйнування nBTPT, у зв'язку з тим фактом, що покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникне покриття діє як захисний шар між nBTPT і сульфатом амонію, а це частково попереджує протікання реакції між nBTPT і сульфатом амонію. Також покриття частково попереджує поглинання води, а оскільки присутність води збільшує швидкість розкладу nBTPT, цей розклад сповільнюють шляхом додавання покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникного покриття.

У результаті застосування окремо або у комбінації одного або більше із даних заходів щодо композиції на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду, значно поліпшувалась стабільність інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду, що приводить, серед іншого, до менших виділень аміаку, навіть якщо інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду додавали до композиції на основі сечовини з сульфатом амонію задовго до її фактичного застосування у полі як добриво.

Заявлені заходи можна застосовувати незалежно один від одного або у будь-якій комбінації, при цьому певні комбінації можуть бути більш переважними, ніж інші у залежності від фактичного середовища композиції згідно із даним винаходом, таких як температура зберігання (низька, висока), клімат під час застосування (тропічний, сухий) тощо. Далі даний винахід буде описаний більш докладно.

Докладний опис винаходу

У своєму найширшому розумінні, даний винахід стосується гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), при цьому інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду являє собою сполуку формули I:



формула I,

де:

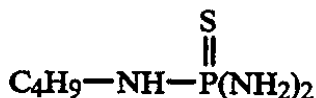
X являє собою кисень або сірку;

R<sub>1</sub> являє собою алкіл, циклоалкеніл, аралкіл, арил, алкеніл, алкініл або циклоалкіл;

R<sub>2</sub> являє собою водень, алкіл, циклоалкеніл, аралкіл, арил, алкеніл, алкініл або циклоалкіл, або R<sub>1</sub> і R<sub>2</sub> разом можуть утворювати алкіленовий або алкеніленовий ланцюг, який необов'язково може містити один або більше гетероатомів двовалентного кисню, азоту або сірки, що утворює 4, 5, 6, 7 або 8-членну кільцеву систему; та

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> і R<sub>6</sub> окремо являють собою водень або алкіл, що містить 1-6 атомів вуглецю. У даному описі та формулі винаходу термін "сполуки на основі фосфорного триаміду" застосовують для позначення сполук формули I.

nBTPT продається як найбільш ефективний відомий інгібітор уреаз та який характеризується наступною хімічною формулою:



Слід розуміти, що термін nBTPT, як застосовується у всьому даному описі, стосується не лише N-(н-бутил)тіофосфорного триаміду у його чистій формі, але також промислових сортів даної сполуки, які можуть містити не більше ніж 50 мас. % домішок, у залежності від способу синтезу та схеми(схем) очищення, за наявності використаних у виготовленні nBTPT.

5 Для того, щоб бути ефективним, інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), присутній у композиції на основі сечовини з сульфатом амонію за рівня вмісту, що становить 0,0001-1 мас. %, переважно 0,02-0,2 мас. %, найбільш переважно 0,04-0,06 мас. %.

10 У варіантах здійснення, де застосовують інгібітор уреазу у його рідкій формі, його переважно застосовують у вигляді 0,1-75 мас. % розчину, переважно у вигляді 15-30 мас. % розчину. Комерційні розчини доступні, наприклад, як Agrotain® Ultra (Koch, США), N Yield™ (Eco Agro, Нідерланди), Rhodia Ag-Rho™ N Protect B (Solvay, Німеччина), Iper N-Protect Liquid (Van Iperen, Нідерланди) і BASF Limus (BASF, Німеччина).

15 Експерименти продемонстрували, що у композиціях згідно із даним винаходом необхідно застосовувати меншу кількість інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорного триаміду (nBTPT), ніж зазвичай використовують у попередньому рівні техніки. Наприклад, найбільш переважно є кількість, що становить 0,05 мас. %, тоді як рекомендовано застосування Agrotain® Ultra у кількості, що становить 0,09 мас. %. Це відкриття можна щонайменше частково пояснити тим фактом, що у композиціях згідно із даним  
20 винаходом інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), є стабілізованим, тоді як у попередньому рівні техніки необхідна надмірна доза для компенсації руйнування інгібітора уреазу та для підвищення його терміну зберігання. Це відкриття також забезпечує введення меншої кількості інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорного триаміду (nBTPT), у середовище.

25 У варіантах здійснення, де застосовують інгібітор уреазу у його твердій формі, його застосовують у вигляді порошку, переважно із чистотою 99 мас. % або більше. Він доступний, наприклад, від Sunfit Chemical Co. (Китай).

Інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), застосовують щодо композиції, що містить частинки сечовини з сульфатом амонію, за  
30 допомогою звичайних методик покриття і змішування, добре відомих фахівцю у даній галузі, таких як покриття розпиленням і покриття із використанням барабану.

Згідно із першим варіантом здійснення даного винаходу гомогенна тверда композиція у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, містить 5 мас. % або менше відносно  
35 загальної ваги композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію [захід а)]. Згідно із одним варіантом здійснення вказана лужна або така, що утворює луг, неорганічна сполука, яка здатна взаємодіяти із сульфатом амонію, вибрана із групи, що складається із оксидів металів, таких як оксид кальцію, оксид магнію, оксид цинку, оксид натрію, оксид алюмінію, оксид барію та оксид  
40 міді; карбонатів, таких як карбонат кальцію, карбонат натрію, карбонат амонію, карбонат барію; гідроксидів, таких як гідроксид алюмінію, гідроксид амонію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид кальцію, гідроксид магнію, гідроксид заліза, гідроксид барію та гідроксиди тетраалкіл/ариламонію; та ацетатів, таких як ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат магнію, ацетат цинку й ацетат барію, та будь-якої їх суміші.

45 Згідно із одним варіантом здійснення даного винаходу вказана лужна або така, що утворює луг, органічна сполука, яка здатна взаємодіяти із сульфатом амонію, вибрана із групи, що складається із органічних основ, таких як аміак; амінів, таких як триетиламін, етаноламін і триетаноламін; амідів, таких як амід натрію і діамід магнію; аденінів; амідинів; гуанідинів; анілінів; карбаматів; тіазолів; триазолів; піридинів; імідазолів; бензімідазолів; гістидинів;  
50 фосфазенів і будь-якої їх суміші.

При включенні 5 мас. % або менше відносно загальної ваги композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, у композицію на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, значно  
55 поліпшується стабільність композиції на основі сульфату амонію, яка містить інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, що приводить, серед іншого, до менших виділень леткого аміаку.

Переважно лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука вибрана із групи, що складається із оксиду кальцію, оксиду цинку, оксиду магнію, карбонату кальцію і будь-якої їх суміші. Переважно дані метали (Ca, Zn і Mg) також можуть виконувати функцію  
60 поживного елемента для рослин у ґрунті.

У контексті даної заявки словосполучення "здатний взаємодіяти" означає, що лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука здатна вступати в реакцію будь-яким чином (шляхом утворення іонних, ковалентних зв'язків, хелатування тощо) із сульфатом амонію та іммобілізувати сульфат амонію та/або перетворити сульфат амонію у форму, яка менш

здатна вступати у реакцію із інгібітором уреаз типу фосфорного триаміду. Це виключає, наприклад, композиції, що містять органічні лужні розчинники як носії для інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду. Композиції, що містять такі органічні лужні розчинники, які діють як носії для інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду, відомі, наприклад, із документа US 2014/0037570 та є комерційно доступними.

Для того, щоб бути ефективною, лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука присутня у композиції за рівня вмісту, що становить 0,0001-5 мас. %, переважно 0,02-1 мас. %, найбільш переважно 0,05-0,25 мас. %.

Лужну або таку, що утворює луг, неорганічну або органічну сполуку застосовують щодо композиції, яка містить частинки сечовини з сульфатом амонію, за допомогою звичайних методик застосування, таких як методики покриття і змішування, добре відомих фахівцю у даній області, таких як покриття розпиленням і покриття із використанням барабану. Переважно, щоб лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука й інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду знаходилися у тісному контакті один із одним, для того, щоб лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука була ефективною. Цього можна досягти, найбільш переважно, шляхом застосування інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду, лужної або такої, що утворює луг, сполуки, яка здатна взаємодіяти із сечовиною з сульфатом амонію (стабілізатор), і покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникного покриття щодо частинок або послідовно, або одночасно, наприклад, у вигляді рідкої композиції, призначеної для покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникного покриття, яка містить інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду та лужну або таку, що утворює луг, сполуку.

Згідно із другим варіантом здійснення даний винахід також стосується гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду, при цьому інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок [захід b)]. Несподівано, спостерігали, що якщо інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду являє собою твердий матеріал у вигляді частинок, його стабільність у присутності матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію додатково поліпшувалась порівняно із його рідкою формою.

Згідно із одним варіантом здійснення вагове співвідношення інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду до однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, у композиціях згідно із даним винаходом знаходиться у діапазоні від 1:20 до 1:1, переважно від 1:15 до 1:1, більш переважно від 1:10 до 1:1. Як приклад застосовували вагове співвідношення nBTP до CaO, що становить приблизно 1/5,5.

Згідно із третім варіантом здійснення даний винахід також стосується гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреаз типу фосфорного триаміду, при цьому вологонепроникне покриття щонайменше нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, при цьому покривний матеріал здатен підвищити вологонепроникність матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію [захід c)]. Крім того, покриття також може бути здатним зменшити утворення пилу. Переважно покривний матеріал являє собою неполярний матеріал, зокрема рідкий органічний матеріал, такий як олія, віск, смола або подібний і будь-яка їх суміш, та він присутній у композиції за рівня вмісту, що становить 0,0001-1 мас. %, переважно 0,02-0,5 мас. %, найбільш переважно 0,1-0,2 мас. %.

Приклади придатних покриттів для запобігання злежуванню та/або вологонепроникних покриттів являють собою рослинну олію (наприклад, ріпакову олію або олію маргози), парафін і засоби для запобігання злежуванню та/або засоби для забезпечення вологонепроникності No voflow (No vochem Fertilizer Additives, Нідерланди).

Переважно вологонепроникне покриття являє собою покриття, розкриті в документі EP 0768993 A1 (Norsk Hydro ASA) для азотомісного добрива, що містить щонайменше віск, олію і смолу, яка є розчинною в олії та змішуваною із воском. Відповідно, документ EP 0768993 включений у даний документ шляхом посилання.

Даний винахід також охоплює варіанти здійснення, де комбінують один або більше із вищевказаних заходів a), b) і c), тобто комбінації a) + b), a) + c), b) + c) і a) + b) + c). Комбінація a)

+ b) + c) є найбільш переважною, при цьому необов'язково включає поміщення у ємність одержаної у результаті композиції згідно із даним винаходом.

Крім того, спостерігали, що за умов зберігання у ємності з відсутністю вільного простору над продуктом, тобто із виключенням вологи, атмосферних газів, таких як кисень, азот тощо, стабільність заявленої композиції, що містить матеріал на основі сечовини з сульфатом амонію та інгібітор уреази типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), була додатково підвищена. Згідно із одним варіантом здійснення гомогенна тверда композиція у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреази типу фосфорного триаміду, де інгібітор уреази типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок, характеризується періодом напіврозпаду для nBTPT не більше ніж 4 місяці у разі зберігання у ємностях за кімнатної температури (20-25 °C) на відміну від еквівалентної композиції, що містить той самий інгібітор уреази у рідкій формі, із періодом напіврозпаду для nBTPT, що становить лише декілька днів у разі зберігання у ємностях за кімнатної температури (20-25 °C). Таким чином, даний винахід, зокрема, направлений на поміщення у ємність композицію на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та твердий інгібітор уреази типу фосфорного триаміду у вигляді частинок, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT). Як застосовується у даній заявці, "поміщений у ємність" означає, що продукт упакований таким чином, що він, по суті, не знаходиться у контакті з вологою та атмосферними газами під час періоду, коли він є упакованим. Таким чином, упаковка може являти собою ємність, контейнер, коробку тощо, які усі у принципі являють собою упаковку із відсутністю вільного простору над продуктом, заповнену атмосферою, такою як повітря.

Сечовина з сульфатом амонію являє собою спільно гранульований матеріал та може бути одержаний декількома шляхами, такими як змішування у розплаві розплавленої сечовини та твердого сульфату амонію у вигляді частинок за допомогою процесу додавання твердого сульфату амонію у вигляді частинок до розплавленої сечовини на стадії гранулювання, наприклад у барабанному або тарілчастому грануляторі, як описано в документі US 3785796 (Tennessee Valley Authority, 1974), або із застосуванням гранулятора з псевдозрідженим шаром, як описано, наприклад, в документі WO 99/65845 (SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 1999), або як використовується Yara на її заводах у Сльойскілі (Нідерланди).

Як альтернатива, сечовину з сульфатом амонію також можна одержувати згідно із документом WO 92/12633 (FMC Corp., США) або аналогічним чином як пресований матеріал, при цьому дисперсні частинки порошку твердої сечовини з сульфатом амонію пресують разом із мікрокристалічною целюлозою із одержанням пастилок, таблеток тощо.

Як альтернатива, сечовину з сульфатом амонію можна одержувати під час хімічного способу одержання сечовини із діоксиду вуглецю й аміаку, де здійснюється нейтралізація аміаку із одержанням сульфату амонію (AS) у розплаві або розчині сечовини для одержання UAS, як розкрито в документі WO 2006/004424 A1 (Yara International ASA, Норвегія), та більш конкретно із використанням трубчастого реактора як кінцевий спосіб на традиційному заводі для одержання сечовини, як розкрито у документі WO 2006/093413 A1, Yara International ASA, Норвегія). У конкретному варіанті здійснення нейтралізація аміаку може бути здійснена у скрубєрі за допомогою сірчаної кислоти та повернення в цикл у розплав сечовини та грануляції.

У будь-якому випадку, даний винахід стосується UAS, гранули яких є гомогенними за складом, тобто кожна гранула містить, по суті, ті самі матеріали.

Незалежно від способу його одержання, UAS може містити від приблизно 0,1 до 60 мас. % сульфату амонію (AS), переважно 1 мас. % або більше, більш переважно 5 мас. % або більше, більш переважно 10 мас. % або більше відносно загальної ваги UAS, залишок ваги якого переважно складає сечовина. Переважні сорти включають від приблизно 23 до приблизно 30 мас. % AS [такого як YaraVera® Amidas™ (40-0-0 5.5 S), Yara International ASA, який являє собою гомогенне гранульоване добриво, що містить сечовину та сульфат амонію із співвідношенням N до S, що становить 7,3:1, та YaraVera® Ureas™ (38-0-0 7.5 S), Yara International ASA, який являє собою гомогенне гранульоване добриво, що містить сечовину та сульфат амонію із співвідношенням N до S, що становить 5:1].

Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію згідно із даним винаходом містить 50-100 мас. %, переважно 75-100 мас. %, більш переважно 90-100 мас. % матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію у формі у вигляді частинок. Переважно для того, щоб служити як добриво, розмір частинок (dp50) становить від 1,0 до 6,0 мм, переважно від 2,0 до 4,0 мм, найбільш переважно від 3,2 до 3,5 мм, як визначено за допомогою просіювання через сито.

Даний винахід додатково стосується способу виготовлення гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом



амонію, 5 мас. % або менше відносно загальної ваги композиції, одну або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT).

5 Зокрема, даний винахід стосується способу виготовлення гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію згідно із даним винаходом, при цьому спосіб передбачає стадії:

1) забезпечення матеріалу на основі сечовини з сульфатом амонію;

10 2) додавання 5 мас. % або менше відносно загальної ваги композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію;

3) додавання інгібітора уреазу у твердій формі у вигляді частинок або у рідкій формі, при цьому переважно інгібітор уреазу являє собою N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT); та

15 4) необов'язково нанесення покриття, яке здатне підвищити щонайменше водонепроникність та/або властивості, пов'язані із запобіганням злежуванню сечовини з сульфатом амонію, при цьому переважно вказане покриття є таким, як розкрито в документі EP 0768993 A1 (який включений у даний документ шляхом посилання);

при цьому стадії 2), 3) і 4) можна взаємозамінювати або при цьому стадії 2), 3) і 4) можна здійснювати одночасно, наприклад, додаванням рідкої композиції, призначеної для покриття 20 для запобігання злежуванню та/або вологонепроникного покриття, що містить інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду та лужну або таку, що утворює луг, сполуку.

У зв'язку з цим, даний винахід також стосується набору із частин, що містить:

25 а) одну або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, при цьому переважно лужна або така, що утворює луг, сполука вибрана з групи, що складається із оксидів металів, таких як оксид кальцію, оксид магнію, оксид цинку, оксид натрію, оксид алюмінію, оксид барію та оксид міді; карбонатів, таких як карбонат кальцію, карбонат натрію, карбонат амонію, карбонат барію; гідроксидів, таких як гідроксид алюмінію, гідроксид амонію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид кальцію, гідроксид магнію, гідроксид заліза, гідроксид барію та гідроксиди тетраалкіл/ариламонію; та 30 ацетатів, таких як ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат магнію, ацетат цинку й ацетат барію, і будь-якої їх суміші;

б) інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду в твердій формі у вигляді частинок або у рідкій формі, при цьому переважно інгібітор уреазу являє собою N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT);

35 с) необов'язково одну або більше сполук для запобігання злежуванню та/або для забезпечення вологонепроникності.

Потім компоненти даного набору із частин можна додавати до твердих сечовини з сульфатом амонію у вигляді частинок у необхідній кількості з одержанням гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з 40 сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, згідно із даним винаходом.

Згідно із одним варіантом здійснення компоненти представлені в окремих одиницях. Згідно із іншим варіантом здійснення компоненти попередньо змішані та представлені в об'єднаній одиниці. Переважно вони попередньо змішані у ваговому співвідношенні інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду до однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних 45 сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, що становить від 1:20 до 1:1, переважно від 1:15 до 1:1, більш переважно від 1:10 до 1:1.

Нарешті, даний винахід стосується способу поліпшення стабільності інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорного триаміду (nBTPT), у композиції на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію і вказаний 50 інгібітор уреазу, за допомогою одного або більше із наступних ознак:

а) додавання до композиції 5 мас. % або менше відносно загальної ваги композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію; або

55 б) здійснення вибору інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду, який знаходиться у твердій форму у вигляді частинок; або

с) нанесення покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникного покриття на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

Детальні варіанти здійснення були описані у даному документі вище та у наступних прикладах.

Переважні варіанти здійснення способу згідно із даним винаходом далі будуть проілюстровані за допомогою наступних необмежувальних прикладів.

Приклади

Опис графічних матеріалів

5 Фігура 1. Стабільність різних рідких складів на основі nBTPT, застосованих щодо сечовини у вигляді частинок, у порівнянні із складами, застосованими щодо UAS у вигляді частинок - % вилучення nBTPT через 28 днів зберігання за умов зберігання у ємності за кімнатної температури (20-25 °C). [A=Agrotain® Ultra (Koch), B=N Yield™ (Eco Agro), C=Rho dia Ag-Rho™ N Protect (Solvay)].

10 Фігура 2. Стабільність Agrotain® Ultra (Koch), застосованого щодо сечовини у вигляді частинок, у порівнянні із застосованим щодо UAS у вигляді частинок, через 5 днів зберігання із доступом повітря за 30 °C/відносною вологістю 60 %.

Фігура 3. Стабільність nBTPT для UAS у вигляді частинок: вплив додавання різних лужних сполук - % вилучення nBTPT через 12 днів зберігання із доступом повітря за 30 °C у печі.

15 A=UAS+500 ppm порошку nBTPT;

B=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2350 ppm ріпакової олії;

C=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2350 ppm ріпакової олії + 2650 ppm CaO;

D=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2350 ppm ріпакової олії + 2650 ppm CaCO<sub>3</sub>;

E=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2350 ppm ріпакової олії + 150 ppm етаноламіну;

20 F=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2350 ppm ріпакової олії + 2650 ppm ZnO.

Фігура 4. Стабільність nBTPT для UAS у вигляді частинок: вплив додавання CaO у різних концентраціях - % вилучення nBTPT через 8 днів зберігання із доступом повітря у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %).

A=UAS+500 ppm порошку nBTPT;

25 B=UAS+500 ppm порошку nBTPT+500 ppm CaO;

C=UAS+500 ppm порошку nBTPT+1000 ppm CaO;

D=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2650 ppm CaO.

Фігура 5. Стабільність різних рідких складів на основі nBTPT, застосованих щодо UAS у вигляді частинок, у порівнянні із nBTPT у твердій формі для UAS у вигляді частинок - % вилучення nBTPT через 28 днів зберігання за умов зберігання у ємності за кімнатної температури (20-25 °C).

A=500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra (Koch) - рідкий,

B=500 ppm nBTPT у вигляді N Yield™ (Eco Agro) - рідкий,

C=500 ppm nBTPT у вигляді Rhodia Ag-Rho™ N Protect (Solvay) - рідкий,

35 D=500 ppm твердого nBTPT (Sunfit Chemical Co.)

Фігура 6. Стабільність твердого nBTPT (500 ppm) для UAS у вигляді частинок: вплив додавання різних покриттів - % вилучення nBTPT через 28 днів зберігання у закритих пластикових контейнерах із вільним простором над продуктом за 20 °C/відносною вологістю 80 %.

40 A = без покриття;

B = покриття No voflow 1029;

C=NH-покриття;

D = парафінове покриття;

E=VHO-покриття.

45 Фігура 7. Стабільність твердого nBTPT (500 ppm) для UAS у вигляді частинок: зберігання у ємності у порівнянні зі зберіганням із доступом повітря - % вилучення nBTPT через 28 днів зберігання за кімнатної температури (20-25 °C).

Фігура 8. Стабільність nBTPT (500 ppm) для UAS у вигляді частинок - % вилучення nBTPT через 16 днів зберігання у ємностях у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %).

50 A=UAS+500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra;

B=UAS+500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra+2650 ppm CaO;

C=UAS+500 ppm порошку nBTPT;

D=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2650 ppm CaO.

55 Фігура 9. Стабільність nBTPT для UAS у вигляді частинок: % вилучення nBTPT через 16 днів зберігання у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %).

A=UAS+500 ppm порошку nBTPT;

B=UAS+500 ppm порошку nBTPT+2650 ppm CaO.

Фігура 10. Стабільність nBTPT для UAS у вигляді частинок: % вилучення nBTPT через 7 днів зберігання у закритих пластикових контейнерах із вільним простором над продуктом за 20 °C/відносна вологість 80 %.

A = непокритий UAS+500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra;

5 B = непокритий UAS+500 ppm порошку nBTPT;

C=UAS, покритий за допомогою 4000 ppm NH-покриття + 500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra;

D=UAS, покритий за допомогою 4000 ppm NH-покриття + 500 ppm порошку nBTPT.

10 Фігура 11. Стабільність nBTPT для UAS у вигляді частинок: % вилучення nBTPT через 28 днів зберігання за кімнатної температури (20-25 °C).

A=UAS+500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain Ultra;

B=UAS+500 ppm порошку nBTPT;

Фігура 12. Стабільність nBTPT для UAS у вигляді частинок - % вилучення nBTPT через 16 днів зберігання у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %).

15 A = непокритий UAS+500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra;

B=UAS, покритий за допомогою 900 ppm NH-покриття + 500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra;

C=UAS, покритий за допомогою 900 ppm NH-покриття + 500 ppm порошку nBTPT;

20 D=UAS, покритий за допомогою 900 ppm NH-покриття + 500 ppm nBTPT у вигляді Agrotain® Ultra+2650 ppm CaO;

E=UAS, покритий 900 ppm NH-покриття +500 ppm порошку nBTPT+2650 ppm CaO.

Фігура 13. Сукупні втрати леткого аміаку (мг N/посудину) у ґрунті із Рейнланду (pH 6,5) та у ґрунті із Паленсії (pH 7,5). Експерименти проводили у трьох повторностях (планки похибок).

A = сечовина;

25 B=UAS;

C=UAS+430 ppm порошку nBTPT;

D=UAS+2350 ppm ріпакової олії + 420 ppm порошку nBTPT+2650 ppm CaO;

E=UAS+2350 ppm NH-покриття + 420 ppm порошку nBTPT+2650 ppm CaO;

F=UAS+2350 ppm ріпакової олії + 350 ppm порошку nBTPT+ZnO (1 % Zn).

30 Експериментальна частина

1. Вимірювання випаровування

Колби Ерленмеєра заповнювали 300 г висушеного на повітрі, орного шару ґрунту, придатного для вирощування, зрошували до необхідного % його WHC (водоутримуюча здатність), перед застосуванням добрив інкубували протягом 6 днів. Застосовували щодо 35 поверхні ґрунту добрива (2,5-3,15 мм розмір гранул) за концентрації 100 мг N/колбу. Встановлювали пастки із борною кислотою для уловлювання леткого аміаку із повітря над орним шаром ґрунту та встановлювали колби Ерленмеєра у камеру із штучним кліматом за 25 °C за вітряних, але не сухих умов.

Вимірювання:

40 титрування пасток із борною кислотою через 3, 7, 10 і 14 днів після застосування добрива;

розрахунок сукупної втрати N і зменшення втрати N у порівнянні з сечовиною;

pH ґрунту на початку випробування;

кількість мінерального N ( $\text{NH}_4$  і  $\text{NO}_3$ ) та загальна кількість розчинного N у кінці випробування;

кількість N для сечовини, розрахована як різниця між загальною кількістю N і кількістю

45 мінерального N.

2. Експерименти щодо nBTPT

Для лабораторних експериментів у лабораторний барабан додавали 1,2 кг твердої речовини, що являє собою добриво. На наступній стадії повільно додавали матеріал на основі nBTPT. Застосовували час утримування, що становив 10 хвилин, і відповідно швидкість 50 обертання барабану була однаковою у кожному експерименті. У випадку якщо додавали вологонепроникне покриття, застосовували розпилювач і в залежності від порядку додавання перед або після додавання матеріалу на основі nBTPT додавали вологонепроникне покриття. Перед застосуванням вологонепроникне покриття попередньо нагрівали до 80 °C. Експерименти у більшому масштабі із кількостями не більше ніж 40 кг речовини, що являє 55 собою добриво, здійснювали у бетонозмішувачі.

Зразки зберігали за декількох умов у залежності від типу зразків:

за 20 °C у закритому пластиковому контейнері із вільним простором над продуктом (кліматична камера, відносна вологість 80 %);

поміщений у ємність за кімнатної температури (20-25 °C) або у хижі Ніссена;

60 із доступом повітря у хижі Ніссена;

тест зразку у формі циліндра у хижі Ніссена;  
зразок у вигляді відкритої купи у хижі Ніссена.

Для деяких зразків здійснювали прискорений тест стабільності із зберіганням даних зразків за підвищених температур:

- 5 у закритому пластиковому контейнері у печі за 30 °C;  
із доступом повітря у печі за 30 °C;  
із доступом повітря за 30 °C/60 % RH;  
у закритому пластиковому контейнері за 70 °C.

- 10 Зазвичай створювали цикл день/ніч у хижі Ніссена із коливаннями температури від 0 до 42 °C та коливаннями відносної вологості від 20 до 90 %, що можна порівняти із реальним зберіганням у сховищах.

3. Аналіз вмісту nBTPT за допомогою HPLC

Аналіз nBTPT за допомогою HPLC проводили як описано у процедурі CEN 15688-2007.

4. Продукти

- 15 Сечовину одержували від Yara у вигляді гранул сечовини YaraVera® 46-0-0 (код продукту PA38M2).

UAS одержували від Yara у вигляді гранул YaraVera® Amidas 40-0-0 (код продукту PA421X). Твердий N-(н-бутил)тіофосфорний триамід одержували від Sunfit Chemical Co. (Китай) (номер згідно із CAS 94317-64-3) у вигляді білої кристалічної твердої речовини із температурою плавлення, що становить 58-60 °C.

- 20 Покриття: вологонепроникне (MR) покриття одержували згідно із документом EP 0768993 A1 (Norsk Hydro ASA) шляхом змішування приблизно 28 мас. % воску, приблизно 68 мас. % олії та приблизно 4 мас. % смоли, застосовували у кількості, що становить приблизно 0,1-0,5 мас. % щодо добрива. Далі в даному документі його будуть називати NH-покриття.

- 25 Приклад 1

У прикладі 1 визначена проблема. На фігурі 1 показана стабільність різних комерційно доступних рідких складів на основі nBTPT, застосованих щодо сечовини, у порівнянні із складами, застосованими щодо UAS. Показаний % вилучення nBTPT через 28 днів зберігання за умов зберігання у ємності за кімнатної температури (20-25 °C). На фігурі 1 явно показано що, на відміну від сечовини, якщо рідкі склади на основі nBTPT застосовують щодо UAS, nBTPT руйнується дуже швидко та рівень вмісту nBTPT зменшується до 0 мас. % лише за декілька днів.

- 35 На фігурі 2 показано підтвердження попередніх спостережень для зберігання із доступом повітря і показана стабільність Agrotain® Ultra (KOCN), застосованого щодо сечовини, у порівнянні з застосованим щодо UAS. Через 5 днів зберігання із доступом повітря за 30 °C/відносної вологості 60 % не змогли виявити жодної кількості nBTPT для UAS. Навпаки, для сечовини все ще присутні 90 % nBTPT.

Приклад 2

- 40 Даний приклад демонструє сприятливий вплив від додавання лужної або такої, що утворює луг, неорганічної або органічної сполуки до UAS на стабільність nBTPT у присутності UAS.

На фігурі 3 показана стабільність nBTPT, нанесеного у вигляді покриття на UAS, без додавання різних лужних неорганічних і органічних сполук або з ним. Показана величина вилучення nBTPT через 12 днів зберігання із доступом повітря за 30 °C у печі.

- 45 На фігурі 3 явно показаний стабілізуючий вплив на nBTPT для UAS додавання оксиду кальцію (твердого), карбонату кальцію (твердого), етаноламіну (рідкого) і оксиду цинку (твердого), при цьому найкращий ефект одержували для оксиду цинку.

- 50 Крім того, на фігурі 4 показана стабільність nBTPT для UAS із додаванням оксиду кальцію за різних концентрацій. Представлена величина вилучення nBTPT через 8 днів зберігання із доступом повітря у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %). На фігурі явно показано, що додавання 500-2350 ppm оксиду кальцію до композиції, що містить UAS і nBTPT, має великий стабілізуючий вплив на nBTPT для UAS, із більшим стабілізуючим впливом із збільшенням концентрації оксиду кальцію. Хоча вже був одержаний великий ефект із 500 ppm, додатково поліпшена стабільність буде одержана із більшими концентраціями, при цьому кількість буде визначена фахівцем у даній галузі у залежності від типу стабілізатора, типу застосування, типу UAS тощо.

- 55 Приклад 3

Даний приклад демонструє сприятливий вплив від додавання nBTPT у твердій формі у вигляді частинок до UAS на стабільність nBTPT для UAS у порівнянні із додаванням nBTPT у рідкій формі до UAS.

На фігурі 5 показана стабільність різних рідких комерційно доступних складів на основі пВТРТ, застосованих щодо UAS, у порівнянні із пВТРТ у твердій формі у вигляді частинок для UAS. Представлена величина вилучення пВТРТ через 28 днів зберігання за умов зберігання у 5  
емності за кімнатної температури (20-25 °C). Результати явно демонструють, що додавання пВТРТ у твердій формі у вигляді частинок до UAS значною мірою підвищує стабільність пВТРТ для UAS (приблизно 80 %) у порівнянні із додаванням пВТРТ у рідкій формі до UAS.

#### Приклад 4

Даний приклад демонструє сприятливий вплив від додавання вологонепроникного покриття до UAS на стабільність пВТРТ для UAS.

10 На фігурі 6 показана стабільність твердого пВТРТ для UAS з додаванням різних вологонепроникних покриттів або без нього. Представлена величина вилучення пВТРТ через 28 днів зберігання у закритих пластикових контейнерах із вільним простором над продуктом за 20 °C/відносної вологості 80 %. Графік явно показує великий стабілізуючий вплив додавання усіх застосованих вологонепроникних покриттів на пВТРТ для UAS.

15 Без покриття: 0 % вилучення пВТРТ.

3 покриттям: 23-41 % вилучення пВТРТ.

#### Приклад 5

Даний приклад демонструє сприятливий вплив від зберігання у ємностях без вільного простору над продуктом у порівнянні із зберіганням із доступом повітря на стабільність пВТРТ 20 для UAS.

На фігурі 7 показана стабільність твердого пВТРТ для UAS під час зберігання у ємностях у порівнянні зі зберіганням із доступом повітря. Представлена величина вилучення пВТРТ через 28 днів зберігання за кімнатної температури (20-25 °C). Графік явно демонструє сприятливий вплив від зберігання у ємності матеріалу на стабільність пВТРТ для UAS на відміну від того, 25 коли зберігання здійснювали із доступом повітря.

#### Приклад 6

Даний приклад демонструє сприятливий вплив від комбінації усіх заходів а), b) і c) на стабільність пВТРТ для UAS.

30 На фігурі 8 показана стабільність пВТРТ для UAS із додаванням лужної неорганічної сполуки, що являє собою оксид кальцію, або без нього та із застосуванням пВТРТ у твердій формі у вигляді частинок або без нього. Представлена величина вилучення пВТРТ через 16 днів зберігання у ємностях у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %). Графік явно демонструє сприятливий вплив на стабільність пВТРТ (рідкого і твердого) для UAS:

35 додавання лужної або такої, що утворює луг, неорганічної або органічної сполуки (А у порівнянні з В, С у порівнянні з D) і

додавання інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду в твердій формі у вигляді частинок (А у порівнянні з С, В у порівнянні з D).

40 На фігурі 9 показана стабільність пВТРТ для UAS із додаванням лужної неорганічної сполуки, що являє собою оксид кальцію, або без нього та із зберіганням у ємностях без вільного простору над продуктом або без нього.

Представлена величина вилучення пВТРТ через 16 днів зберігання у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %).

Графік явно демонструє сприятливий вплив на стабільність пВТРТ для UAS: додавання лужної або такої, що утворює луг, неорганічної або органічної сполуки (А у порівнянні з В) і

45 зберігання матеріалу за умов зберігання у ємності за відсутності вільного простору над продуктом.

На фігурі 10 показана стабільність пВТРТ для UAS із додаванням вологонепроникного покриття або без нього та із застосуванням пВТРТ у твердій формі у вигляді частинок або без нього. Представлена величина вилучення пВТРТ через 7 днів зберігання у закритих 50 пластикових контейнерах із вільним простором над продуктом за 20 °C/відносної вологості 80 %.

Графік явно демонструє сприятливий вплив на стабільність пВТРТ для UAS:

додавання вологонепроникного покриття і

додавання інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду у твердій формі у вигляді частинок.

55 На фігурі 11 показана стабільність пВТРТ для UAS із зберіганням у ємностях без вільного простору над продуктом або без нього та із застосуванням пВТРТ у твердій формі у вигляді частинок або без нього.

Представлена величина вилучення пВТРТ через 28 днів зберігання за кімнатної температури (20-25 °C).

60 Графік явно демонструє сприятливий вплив на стабільність пВТРТ для UAS:

додавання інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду в твердій формі у вигляді частинок; і зберігання матеріалу за умов зберігання у ємності за відсутності вільного простору над продуктом.

На фігурі 12 показана стабільність пВТРТ для UAS із додаванням лужної неорганічної сполуки, що являє собою оксид кальцію, або без нього, та із застосуванням пВТРТ у твердій формі у вигляді частинок або без нього, та з додаванням вологонепроникного покриття або без нього, та із зберіганням у ємностях без вільного простору над продуктом або без нього. Представлена величина вилучення пВТРТ через 16 днів зберігання у хижі Ніссена (цикл день/ніч 16-42 °C/відносна вологість 27-77 %).

Графік явно демонструє сприятливий вплив на стабільність пВТРТ для UAS: додавання лужної або такої, що утворює луг, неорганічної або органічної сполуки; і додавання інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду в твердій формі у вигляді частинок; і додавання вологонепроникного покриття; і зберігання матеріалу за умов зберігання у ємності за відсутності вільного простору над продуктом.

Зокрема, гомогенна тверда композиція у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду: де інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду знаходиться у рідкій формі, характеризується періодом напіврозпаду для пВТРТ, що становить лише декілька днів у разі зберігання у ємностях за кімнатної температури (20-25 °C);

де інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок, характеризується періодом напіврозпаду для пВТРТ, що становить не більше ніж 4 місяці у разі зберігання у ємностях за кімнатної температури (20-25 °C);

де інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок, і вона містить лужну або таку, що утворює луг, неорганічну або органічну сполуку та вологонепроникне покриття, характеризується періодом напіврозпаду для пВТРТ більше ніж 6-12 місяців у разі зберігання у ємностях за кімнатної температури (20-25 °C).

#### Приклад 7

Даний приклад демонструє, що гомогенна тверда композиція у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, де композиція на основі сечовини з сульфатом амонію додатково характеризується тим, що:

а) вона містить одну або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію; та/або

б) інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок; та/або

с) покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію,

характеризується ефективною зниженою величиною втрати леткого аміаку у різних ґрунтах (показано 2 типи) у порівнянні із матеріалом у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію без додавання інгібітора уреазу типу фосфорного триаміду.

На фігурі 13 показані сукупні втрати леткого аміаку (мг N/посудину) у ґрунті із Рейнланду (рН 6,5) та у ґрунті із Паленсії (рН 7,5) для сечовини у порівнянні з UAS з додаванням пВТРТ і без нього та з додаванням оксиду кальцію або оксиду цинку і без нього. Експерименти здійснювали у трьох повторностях.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Гомогенна тверда композиція у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію, що містить сечовину з сульфатом амонію та інгібітор уреазу типу фосфорного триаміду, де композиція на основі сечовини з сульфатом амонію додатково характеризується наявністю однієї або більше із наступних ознак:

а) вона містить від 0,0001 до 5 мас. % відносно загальної маси композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, вибраних із групи, що складається із оксидів металів, таких як оксид кальцію, оксид магнію, оксид цинку, оксид натрію, оксид алюмінію, оксид барію та оксид міді; карбонатів, таких як карбонат кальцію, карбонат натрію, карбонат амонію, карбонат барію; гідроксидів, таких як гідроксид алюмінію, гідроксид амонію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид кальцію, гідроксид магнію, гідроксид заліза, гідроксид барію і гідроксиди

тетраалкіл/ариламонію; та ацетатів, таких як ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат магнію, ацетат цинку й ацетат барію, і будь-якої їх суміші;  
або

вибраних із групи, що складається із органічних основ, таких як аміак; амінів, таких як триетиламін, етаноламін і триетаноламін; амідів, таких як амід натрію та діамід магнію; аденінів; амідинів; гуанідинів; анілінів; карбаматів; тiazолів; триазолів; піридинів; імідазолів; бензімідазолів; гістидинів; фосфазенів і будь-якої їх суміші;

b) інгібітор уреазы типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок;

c) покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

2. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 1, яка **відрізняється** тим, що:

a) вона містить від 0,0001 до 5 мас. % відносно загальної маси композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, вибраних із групи, що складається із оксидів металів, таких як оксид кальцію, оксид магнію, оксид цинку, оксид натрію, оксид алюмінію, оксид барію та оксид міді; карбонатів, таких як карбонат кальцію, карбонат натрію, карбонат амонію, карбонат барію; гідроксидів, таких як гідроксид алюмінію, гідроксид амонію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид кальцію, гідроксид магнію, гідроксид заліза, гідроксид барію і гідроксиди тетраалкіл/ариламонію; та ацетатів, таких як ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат магнію, ацетат цинку й ацетат барію, і будь-якої їх суміші; та

b) інгібітор уреазы типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок.

3. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 1, яка **відрізняється** тим, що:

a) вона містить від 0,0001 до 5 мас. % відносно загальної маси композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, вибраних із групи, що складається із оксидів металів, таких як оксид кальцію, оксид магнію, оксид цинку, оксид натрію, оксид алюмінію, оксид барію та оксид міді; карбонатів, таких як карбонат кальцію, карбонат натрію, карбонат амонію, карбонат барію; гідроксидів, таких як гідроксид алюмінію, гідроксид амонію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид кальцію, гідроксид магнію, гідроксид заліза, гідроксид барію і гідроксиди тетраалкіл/ариламонію; та ацетатів, таких як ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат магнію, ацетат цинку й ацетат барію, і будь-якої їх суміші; та

c) вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

4. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 1, яка **відрізняється** тим, що:

b) інгібітор уреазы типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок; і

c) вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

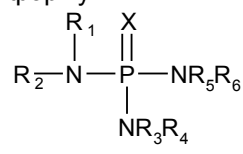
5. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 1, яка **відрізняється** тим, що:

a) вона містить від 0,0001 до 5 мас. % відносно загальної маси композиції однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних або органічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, вибраних із групи, що складається із оксидів металів, таких як оксид кальцію, оксид магнію, оксид цинку, оксид натрію, оксид алюмінію, оксид барію та оксид міді; карбонатів, таких як карбонат кальцію, карбонат натрію, карбонат амонію, карбонат барію; гідроксидів, таких як гідроксид алюмінію, гідроксид амонію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид кальцію, гідроксид магнію, гідроксид заліза, гідроксид барію і гідроксиди тетраалкіл/ариламонію; та ацетатів, таких як ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат магнію, ацетат цинку й ацетат барію, і будь-якої їх суміші; та

b) інгібітор уреазы типу фосфорного триаміду знаходиться у твердій формі у вигляді частинок; і

c) вологонепроникне покриття нанесене на матеріал у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію.

6. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що інгібітор уреазы типу фосфорного триаміду являє собою сполуку формули:



де:

X являє собою кисень або сірку;

R<sub>1</sub> являє собою алкіл, циклоалкеніл, аралкіл, арил, алкеніл, алкініл або циклоалкіл;

R<sub>2</sub> являє собою водень, алкіл, циклоалкеніл, аралкіл, арил, алкеніл, алкініл або циклоалкіл, або R<sub>1</sub> і R<sub>2</sub> разом можуть утворювати алкіленовий або алкеніленовий ланцюг, який необов'язково може містити один або більше гетероатомів, вибраних із двовалентного кисню, азоту або сірки, що утворює 4, 5, 6, 7 або 8-членну кільцеву систему; та R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> і R<sub>6</sub> окремо являють собою водень або алкіл, що містить 1-6 атомів вуглецю.

7. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-6, де інгібітор уреаз являє собою N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT).

8. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-7, де інгібітор уреаз, зокрема N-(н-бутил)тіофосфорний триамід (nBTPT), присутній за рівня вмісту, що становить 0,0001-1 мас. %, переважно 0,02-0,2 мас. %, найбільш переважно 0,04-0,06 мас. %.

9. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-3 або 5-8, де лужна або така, що утворює луг, неорганічна або органічна сполука вибрана із групи, що складається із оксидів металів, карбонатів, гідроксидів, ацетатів та органічних основ і їх сумішей.

10. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 9, де лужна або така, що утворює луг, сполука вибрана із групи, що складається із оксиду кальцію, оксиду цинку, оксиду магнію, карбонату кальцію та їх сумішей.

11. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 9-10, де лужна або така, що утворює луг, сполука присутня у композиції за рівня вмісту, що становить 0,02-1 мас. %, найбільш переважно 0,05-1 мас. %.

12. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 11, де масове співвідношення інгібітора уреаз типу фосфорного триаміду і однієї або більше лужних або таких, що утворюють луг, неорганічних сполук, які здатні взаємодіяти із сульфатом амонію, у композиціях згідно із даним винаходом знаходиться у діапазоні від 1:20 до 1:1, переважно від 1:15 до 1:1, більш переважно від 1:10 до 1:1.

13. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-2 або 4-12, де інгібітор уреаз знаходиться у твердій формі у вигляді частинок.

14. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1 або 3-13, де покриття для запобігання злежуванню та/або вологонепроникне покриття містить щонайменше віск, олію та смолу, яка є розчинною в олії та змішуваною із воском.

15. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-14, де композиція на основі сечовини з сульфатом амонію містить 50-100 мас. % UAS (сульфат амонію з сечовиною).

16. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 15, де UAS являє собою спільно гранульований матеріал, переважно одержаний у результаті змішування у розплав розплавленої сечовини та твердого сульфату амонію у вигляді частинок, у результаті пресування дисперсних порошків твердої сечовини та сульфату амонію або у результаті хімічного процесу одержання сечовини із діоксиду вуглецю та аміаку, де здійснюється нейтралізація аміаку із одержанням сульфату амонію (AS) у розплаві або розчині сечовини для одержання UAS.

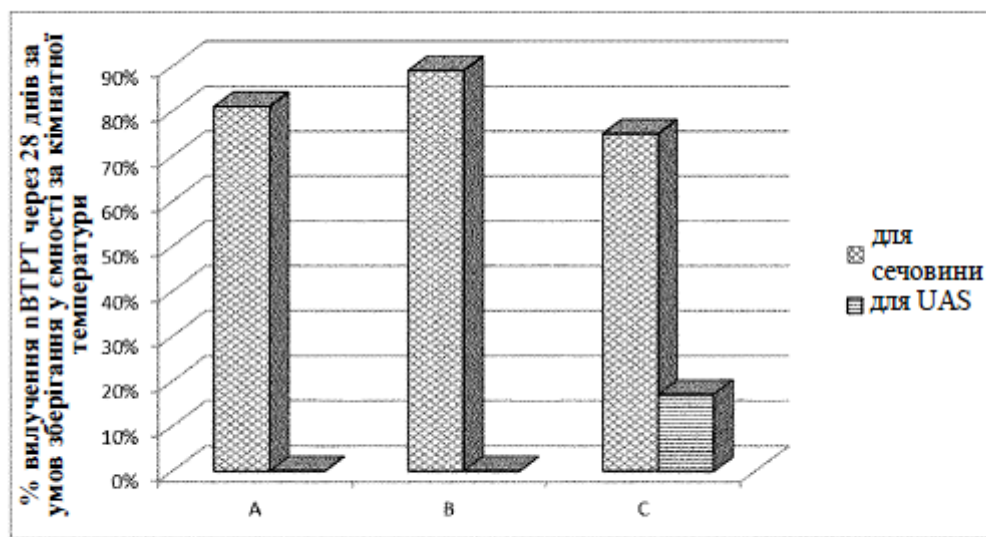
17. Композиція на основі сечовини з сульфатом амонію за п. 16, де композиція може містити від 0,1 до 60 мас. % сульфату амонію.

18. Застосування гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-17 як добрива.

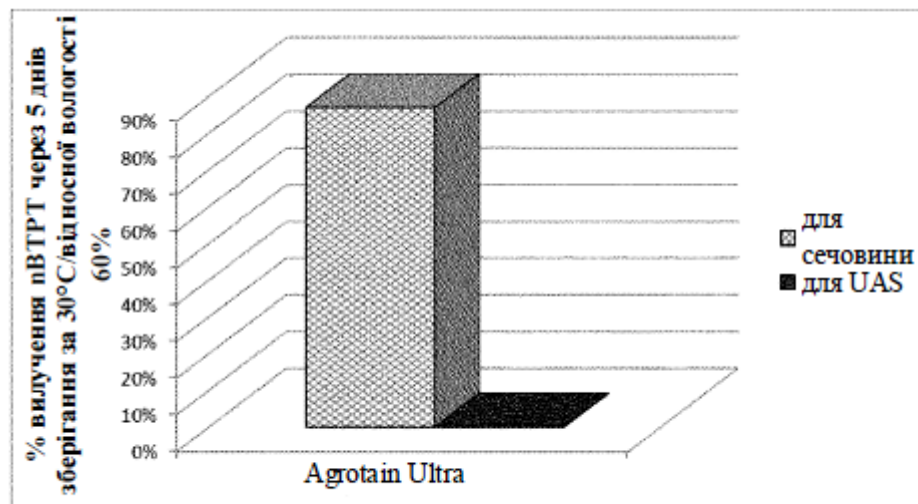
19. Застосування гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-17 для підтримання росту сільськогосподарської продукції на ґрунті з дефіцитом сірки.

20. Застосування гомогенної твердої композиції у вигляді частинок на основі сечовини з сульфатом амонію за будь-яким із пп. 1-17 як корму для тварин.





Фіг. 1



Фіг. 2

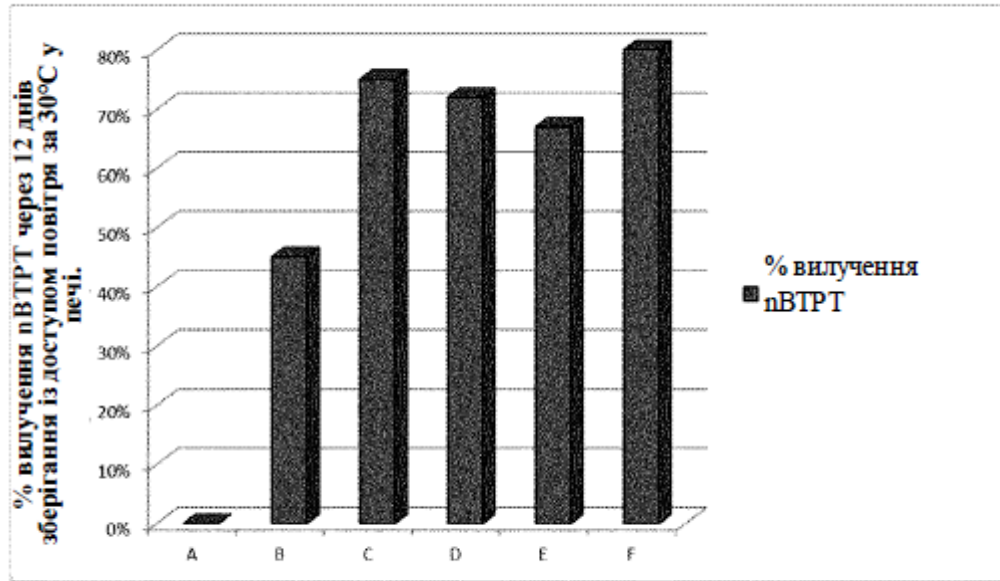


Fig. 3

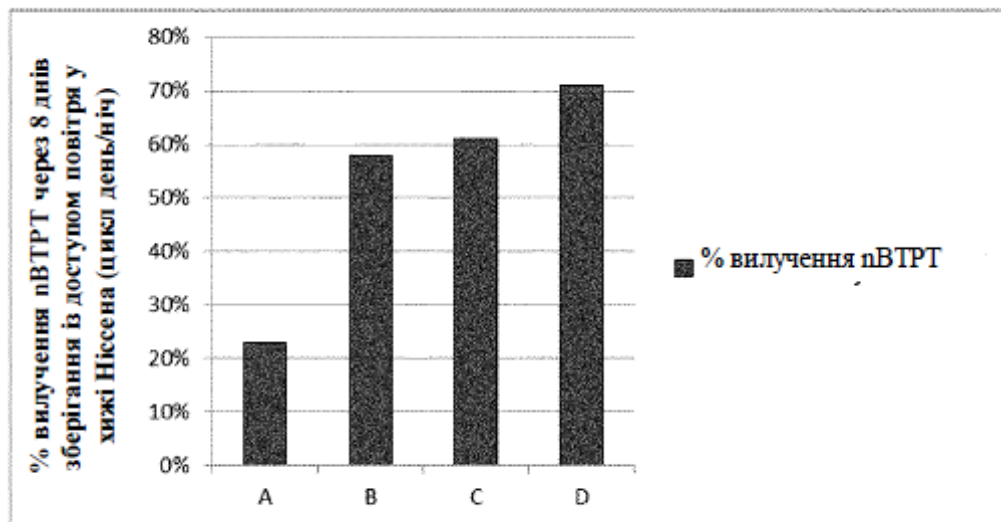
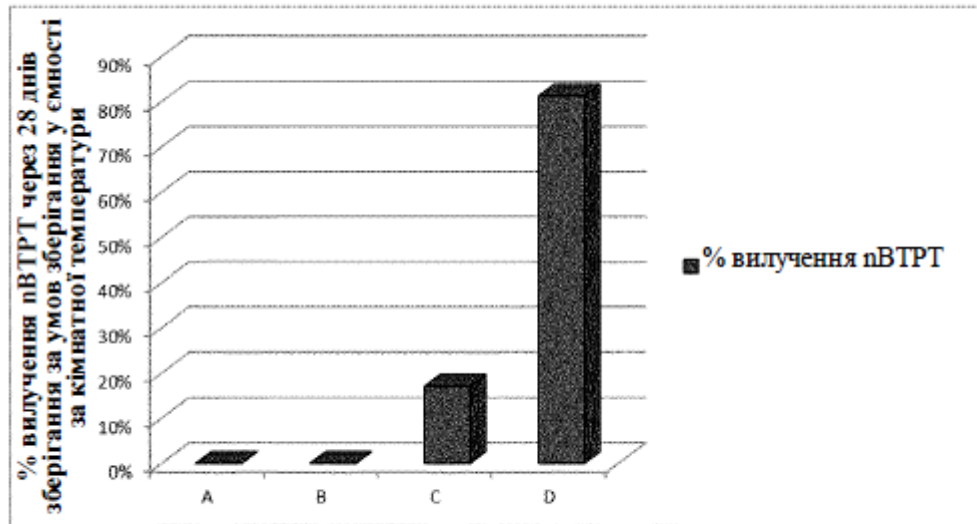
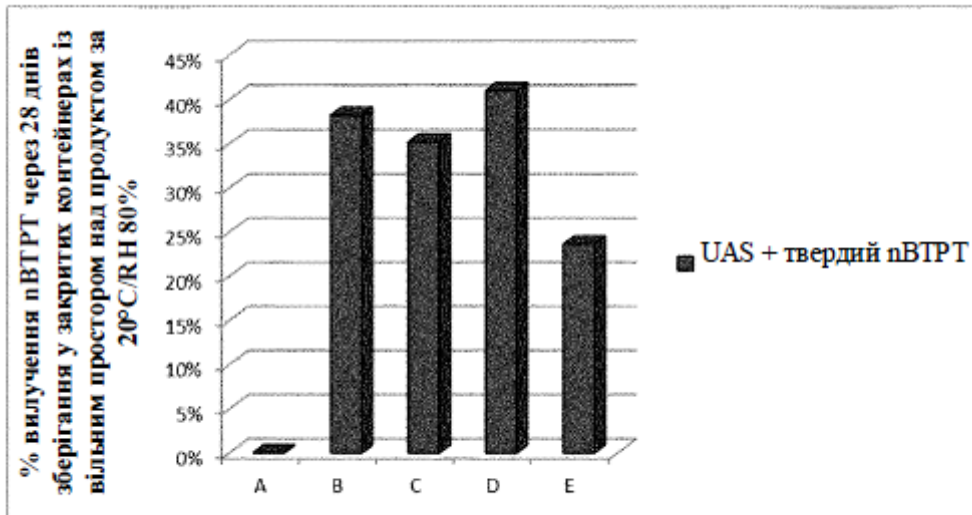


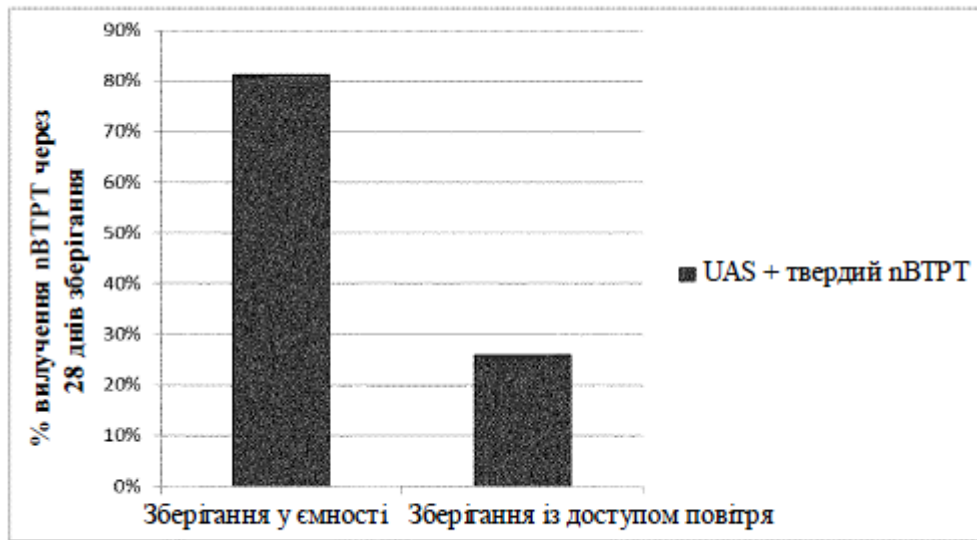
Fig. 4



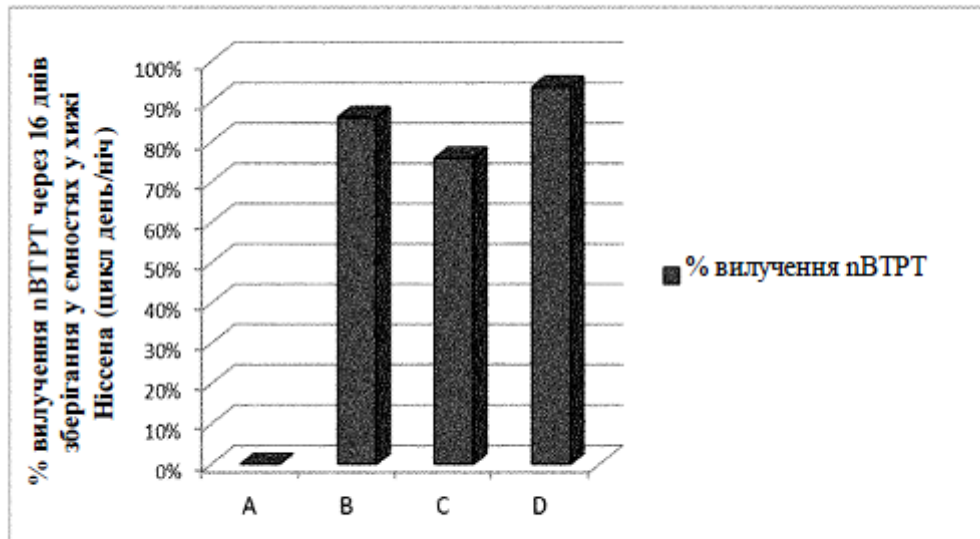
Фіг. 5



Фіг. 6



Фіг. 7



Фіг. 8

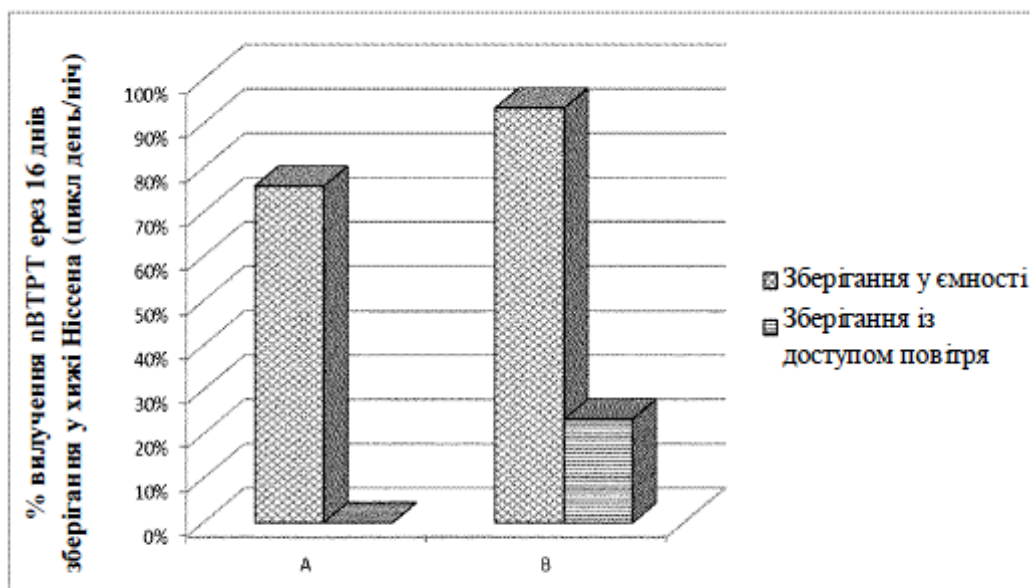


Fig. 9

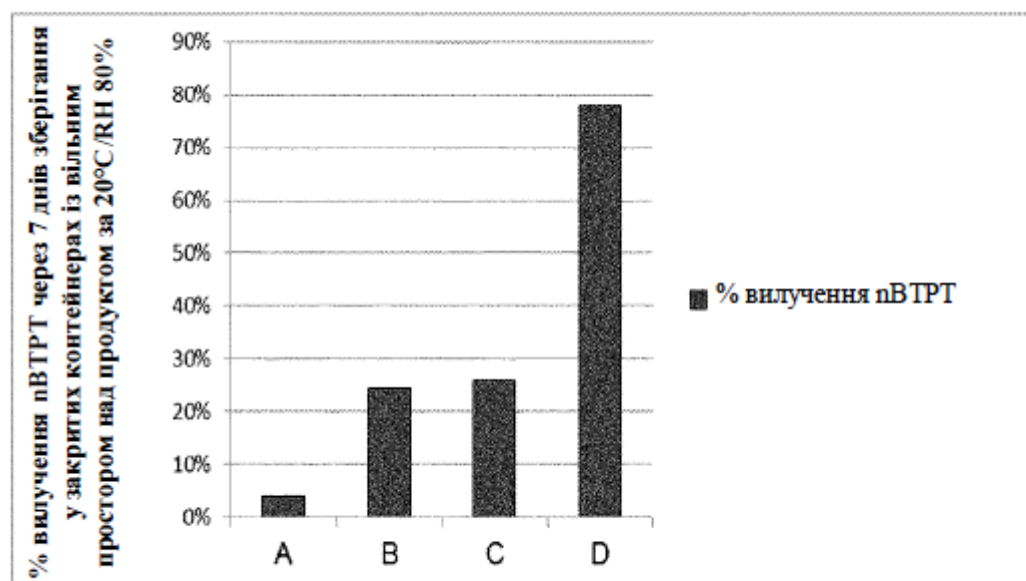
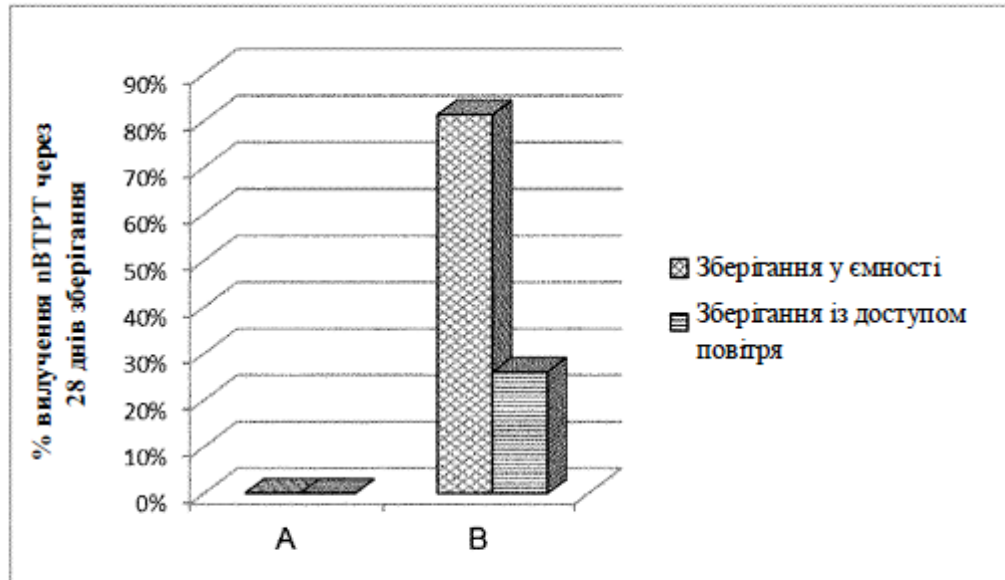
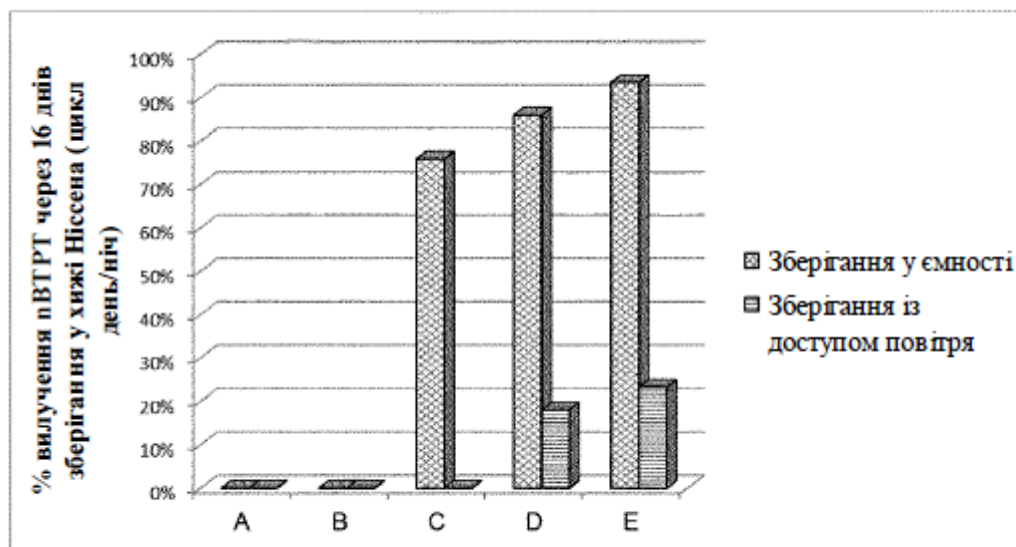


Fig. 10



Фіг. 11



Фіг. 12

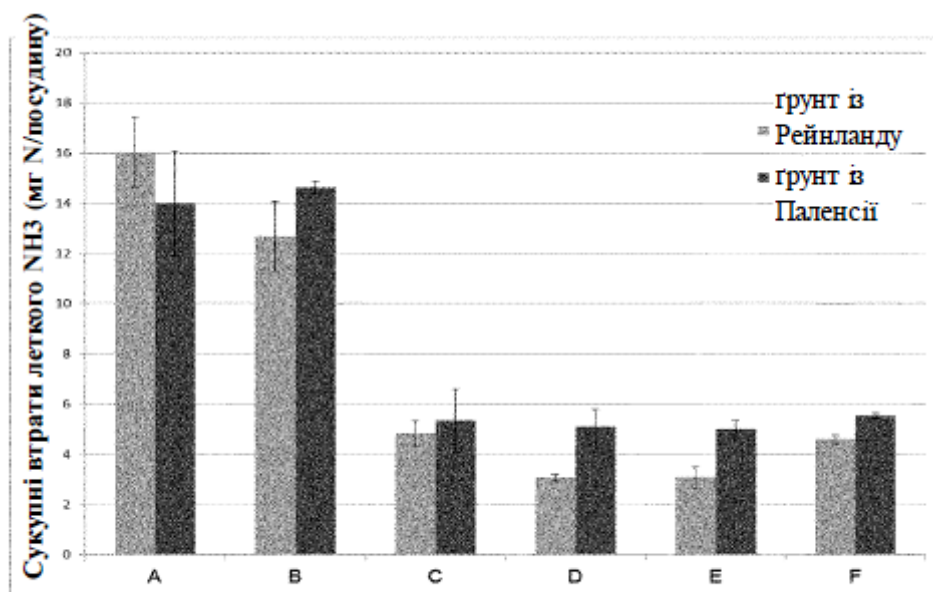


Fig. 13