

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047795**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.09.11**

(51) Int. Cl. **C05C 9/00** (2006.01)  
**C05C 9/02** (2006.01)  
**C05G 3/08** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**202190325**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.08.07**

---

(54) **ПРОДУКТ НА ОСНОВЕ ТИОСУЛЬФАТА-МОЧЕВИНЫ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, КОМПОЗИЦИЯ И СОСТАВНОЙ КОМПЛЕКТ**

---

(31) **62/716,243; 18195470.2**

(56) EP-A1-0376853  
EP-A2-0289757  
WO-A1-2005075602  
CN-A-106673907

(32) **2018.08.08; 2018.09.19**

(33) **US; EP**

(43) **2021.07.12**

(86) **PCT/US2019/045544**

(87) **WO 2020/033575 2020.02.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТЕССЕНДЕРЛО ГРУП НВ (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Ходжджаги Майкл Массуд, Фэйрвезер  
Томас Дэвид, Ван Кауэнберг Ерун,  
Тиммерманс Мартейн, Ван Ден Рюл  
Хейди (US)**

(74) Представитель:  
**Хмара М.В., Осипов К.В., Пантелеев  
А.С., Ильмер Е.Г., Новоселова С.В.,  
Липатова И.И., Дощечкина В.В. (RU)**

---

(57) В изобретении предложен продукт на основе тиосульфата-мочевины для применения в качестве удобрения, содержащий одно или более соединений (а), содержащих мочевину; один или более тиосульфатов (b1), где количество воды (е) в продукте составляет менее 10 мас.%; где соединения (а) выбраны из мочевины (a1), и/или мочевино-альдегидных продуктов (a2), и/или мочевино-триазоновых соединений (a3) и где одно или более соединений (а), содержащих мочевину, и один или более тиосульфатов (b1) распределены по существу равномерно по всему продукту; где количество мочевины в продукте составляет по меньшей мере 1 мас.% и самое большее 99 мас.%, где один или более тиосульфатов (b1) присутствуют в количестве по меньшей мере 2 мас.%; где соотношение одного или более соединений, содержащих мочевину, и одного или более тиосульфатов (b1) составляет от 10:90 до 90:10, причем продукт на основе тиосульфата-мочевины имеет форму твердых частиц, где по меньшей мере соединения (а) и (b1) распределены по существу равномерно внутри твердых частиц; при условии, что если один или более тиосульфатов (b1) представляет собой тиосульфат аммония, то количество мочевины в продукте составляет самое большее 90 мас.%. Преимущество продуктов по изобретению заключается в том, что образуются лишь минимальные количества продуктов разложения соединений (b). Продукты по изобретению могут быть получены разными способами. Продукты по изобретению подходят для применения в удобрениях и хорошо сочетаются со стандартно используемыми твердыми и жидкими удобрениями.

---

**047795 B1**

**047795 B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к композициям удобрений, полученным из сухих (твердых, порошкообразных и т.д.) тиосульфатов, и способам их получения. Продукты по изобретению просты в изготовлении, имеют широкое применение и могут применяться на рынках сбыта жидких и твердых удобрений. Продукты по изобретению позволяют получать простые в употреблении NS-удобрения и/или создавать новый тип стабилизированных удобрений.

### Предшествующий уровень техники

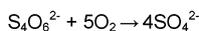
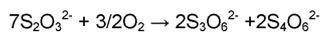
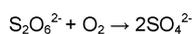
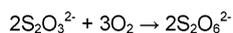
Тиосульфат-ион,  $S_2O_3^{2-}$ , представляет собой структурный аналог сульфат-иона  $SO_4^{2-}$ , в котором один из атомов кислорода заменен атомом S. Однако эти два атома серы в  $S_2O_3^{2-}$  не равноценны. Один из атомов S является сульфидоподобным атомом серы, что определяет восстанавливающие свойства тиосульфата и его способность к комплексообразованию:



Тиосульфаты применяются при дублении кожи, производстве бумаги и текстиля, десульфуризации дымовых газов, в качестве добавок к цементу, при дехлорировании, для гашения озона и перекиси водорода, в составе стабилизаторов для покрытий, в качестве сельскохозяйственных удобрений, в качестве выщелачивающего агента в горнодобывающей промышленности и т.д.

Благодаря своей способности к комплексообразованию с металлами тиосульфатные соединения применяются в промышленном масштабе, например в фотографии, при обработке твердых отходов и при водоочистке.

Тиосульфаты легко окисляются до дитионатов, тритионатов, тетратионатов и, в конечном итоге, до сульфатов:



Благодаря этому превращению тиосульфаты применяются в качестве удобрений в комбинации с такими катионами, как аммоний, калий, магний и кальций. Тиосульфаты аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов растворимы в воде. При этом растворимость тиосульфатов в воде уменьшается от тиосульфата аммония к тиосульфатам щелочных металлов и далее к тиосульфатам щелочноземельных металлов.

Калий (K) является основным питательным веществом растений. Удобрения на основе тиосульфата калия имеют самое высокое процентное содержание калия K в жидкой форме по сравнению с другими его источниками, такими как хлорид калия (KCl), нитрат калия (KNO<sub>3</sub>) и сульфат калия (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Кроме того, тиосульфат калия объединяет в себе калий и серу (17%), также являющуюся важным питательным веществом для растений.

Магний является важным элементом в питании животных и растений. Он входит в состав каждой животной клетки.

Тиосульфат магния представляет собой жидкий источник Mg с концентрацией до 32%. Тиосульфат магния используется в промышленности и при обработке отходов, в пищевой промышленности, фармацевтике и сельском хозяйстве.

Кальций является важным питательным элементом растений. Наличие кальция имеет большое значение для биохимии растений и, как недавно стало известно, для эффективности азотных удобрений при поверхностном внесении мочевины.

Добавление растворимых солей кальция в мочевины позволяет уменьшить испарение азота на 90%. Полисульфид кальция, полисульфид калия, тиосульфат кальция, тиосульфат магния и их смеси являются эффективными ингибиторами каталитического действия уреазы на гидролиз мочевины до аммиака (патентный документ US 7494525 B2). Следовательно, эти соединения эффективны в отношении увеличения скорости доставки или утилизации азота при нитрификации мочевиносодержащих удобрений.

Тиосульфат аммония представляет собой жидкость на основе азота и серы, широко используемую как удобрение марки 12-0-0-26 в сочетании с мочевино-аммониевым нитратом (англ. UAN, urea ammonium nitrate), полифосфатом аммония (англ. APP, ammonium polyphosphate) и другими удобрениями.

Тиосульфат аммония применяется в сочетании с мочевиной и мочевиносодержащими удобрениями для уменьшения потерь азота в результате нитрификации мочевины бактериями или превращения ее в аммиак под действием фермента уреазы. Например, было высказано предположение, что добавление

тиосульфата аммония в раствор удобрения мочевино-аммониевого нитрата (UAN) может замедлить скорость гидролиза мочевины после внесения в почву.

Тиосульфат является важным промежуточным звеном в микробном круговороте серы в почвах и отложениях. Было высказано предположение, что тетратионат может выступать в качестве ингибитора почвенной уреазы, реагируя с группами -SH уреазы канавалии мечевидной следующим образом с образованием S-сульфопроизводного:



Тиосульфаты, подобные тиосульфатам аммония, также являются ингибиторами нитрификации, см., например, работу Sallade и Sims в *Plant & Soil*, декабрь 1992.

Влияние величины pH почвы на испарение аммиака является минимальным при низкой величине pH почвы (приблизительно 3,5), но быстро увеличивается при повышении pH до 8,5 (He et al., *Soil Science*, 164, 750-758, 1999). Полисульфиды кальция и магния, с одной стороны, являются структурообразователями, подкисляющими почву, а с другой - захватывают карбонат аммония, образующийся в результате гидролиза мочевины, плюс образуют соответствующие карбонаты. Осаждение карбонатов и, как следствие, снижение величины pH почвы уменьшают скорость гидролиза добавленной мочевины и соответственно снижают потери аммиака. Помимо структурообразователей почвы, полисульфиды также являются известным источником серных удобрений.

Было показано, что сульфиты и другие восстановленные соединения серы ингибируют уреазную активность ("Inhibition of Urease By Sulfur Compounds (Ингибирование уреазы серосодержащими соединениями)" John Ambrose et al., в Материалах химической лаборатории Гиббса Гарвардского университета (Gibbs Chemical Laboratory of Harvard University), сентябрь, 1949).

Сульфиты и бисульфиты могут реагировать с никелевым сайтом в ферменте и препятствовать его активности (L. Mazzei et al., в *J. of Inorg Biochem.*, Jan 2016). Кроме того, (би)сульфиты предотвращают окисление, индуцируемое кислородом. Будучи восстановителями, они могут также предотвращать окисление NBPT (англ. N-(n-butyl)thiophosphoric triamide - N-(н-бутил)триамида тиофосфорной кислоты) до NBPO (англ. N-(n-butyl)phosphoric triamide - N-(н-бутил)триамида фосфорной кислоты) (который является активной формой NBPT для ингибирования уреазы) и тем самым продлевают ингибирующее действие NBPT в почве. И, как уже говорилось, (би)сульфиты являются известными удобрениями.

Таким образом, известно, что тиосульфаты, полисульфиды и/или (би)сульфиты способны ингибировать уреазу и/или нитрификацию. Кроме того, некоторые из этих соединений также защищают NBPT от окислительного разложения. Также элементарная сера может использоваться в качестве ингибитора азота (Soaud et al., *J. of Australian Crop Science*, May 2011).

Тиосульфаты, полисульфиды и (би)сульфиты часто используются в виде насыщенных растворов соли в воде. Удобрения на основе тиосульфатов кальция и магния, имеющиеся в продаже, содержат приблизительно 75 мас.% воды. Удобрения на основе тиосульфатов аммония и калия обычно содержат приблизительно от 40 до 50 мас.% воды. Например, бисульфит аммония представляет собой от 60 до 67% водный раствор с величиной pH приблизительно от 5 до 5,8. Было обнаружено, что данные соединения сложно сушить при помощи обычно применяемых способов сушки из-за их окисления.

Одна из основных причин заключается в том, что эти соединения и, в частности, тиосульфаты, такие как тиосульфаты кальция, очень чувствительны к термическому и/или окислительному разложению. Для серы наиболее характерна степень окисления [+6] (как, например, в  $\text{SCU}^{2-}$ ). Это означает, что все указанные формы достаточно легко окисляются до  $\text{S}^{+6}$ . Образование элементарной серы может служить еще одним индикатором разложения тиосульфатов.

В патентном документе US 5618658 (Fuji Hunt Photographic chemicals) описаны способы получения не содержащего серы тиосульфата аммония (англ. ATS, от ammonium thiosulfate) с помощью распылительной сушки, исходя из приблизительно 60% раствора ATS в воде, при использовании карбонатных и сульфитных компонентов в качестве стабилизаторов.

Сухие тиосульфаты имеются в продаже (например, для использования в фотографии), однако в качестве удобрений эти продукты часто не совсем подходят. Кроме того, имеющиеся на рынке сухие тиосульфаты зачастую очень гигроскопичны, что может вызвать проблемы при хранении, если продукты не хранятся должным образом без контакта с влагой. Следовательно, хранение продуктов насыпью представляет трудности.

Сублимационная сушка позволяет получать более стабильные продукты, однако является достаточно дорогостоящим методом сушки. Использование сублимационной сушки в промышленности по производству удобрений нецелесообразно с коммерческой точки зрения.

Другая задача состоит в получении продуктов, являющихся не слишком гигроскопичными, хорошо хранящихся и имеющих достаточный срок хранения. Существует потребность в твердых тиосульфатах, имеющих стабильную форму и устойчивых в обращении, а также совместимых с другими стандартными НРК-удобрениями. Кроме того, существует потребность в комплексных удобрениях (NS-удобрениях) в форме премикса, удобной для конечного пользователя и снижающей погрешности дозирования. Также

возрастает потребность в стабилизированных/защищенных удобрениях на основе мочевины. В этом контексте предпочтительными являются материалы, в которых N-защита мочевины обеспечивается с помощью механизмов разного вида.

Авторы изобретения обнаружили, что добавление соединений, содержащих мочевины [и, в частности, мочевины], в жидкие тиосульфаты помогает предотвратить/уменьшить их окисление. Во время процесса сушки образуется меньшее количество продуктов их разложения, таких как сульфитные и/или сульфатные формы; то есть сушка не приводит к существенному разложению продукта. Кроме того, по-видимому, образуется меньше элементарной серы в качестве продукта разложения. Подобный подход оказался полезным для сушки жидких полисульфидов и/или жидких (би)сульфитов с образованием твердых продуктов, пригодных для применения в качестве удобрений.

#### **Краткое описание сущности изобретения**

Принимая во внимание сложившуюся ситуацию, авторы изобретения предлагают твердые удобрения и способы их получения, направленные на решение одной или более из упомянутых выше проблем.

Первый аспект изобретения относится к водным растворам тиосульфатов, в которые добавлены одно или более соединений, содержащих мочевины [и, в частности, мочевины]. При этом могут присутствовать и другие соединения, такие как, например, соединения (с) и/или (d), как описано ниже. В результате сушки таких водных растворов могут быть получены твердые материалы, пригодные для применения в качестве удобрений, без значительных признаков разложения продуктов.

Таким образом, в изобретении предложена водная композиция (I), подходящая для получения твердого продукта на основе тиосульфата-мочевины, при этом водная композиция (I) включает:

одно или более соединений (a), содержащих мочевины, предпочтительно мочевины (a1),  
один или более жидких тиосульфатов (b1'),

необязательно, один или более ингибиторов (c1) уреазы и/или ингибиторов (c2) нитрификации, отличающихся от соединений (b'), и/или

необязательно, одну или более добавок (d), отличных от любой из перечисленных выше, и/или

необязательно, некоторое количество дополнительной воды (e);

где сумма массовых процентов (мас.%) присутствующих соединений от (a) до (e) обычно составляет по меньшей мере приблизительно 80, 81, 82, 83, 84 или 85 мас.%, предпочтительно составляет по меньшей мере приблизительно 86, 87, 88 или 89 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 90, 91, 92, 93 или 94 мас.% или вплоть по меньшей мере приблизительно до 95 мас.%; где водная композиция (I) содержит не более приблизительно 5 мас.% UAN. Массовые проценты (мас.%) в данной работе приведены относительно общей массы водной композиции (I). Обычно количество мочевины в указанной водной композиции (I) составляет по меньшей мере приблизительно 1 мас.% и самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, предпочтительно самое большее приблизительно 85 мас.%. Предпочтительно количество соединений (b) в указанной водной композиции (I) составляет по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 или 4,5 мас.% или по меньшей мере приблизительно 5 мас.%.

Согласно частному варианту осуществления изобретения, количество соединений (b) в указанной водной композиции (I) составляет по меньшей мере приблизительно 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 или 19 мас.%, вплоть по меньшей мере приблизительно до 20 мас.%. Обычно количество соединений (b) в указанной водной композиции (I) составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, предпочтительно самое большее приблизительно 85 мас.%. Разумеется, сумма массовых процентов не превышает 100 мас.%.

Таким образом, в изобретении предложена водная композиция (I), подходящая для получения твердого продукта на основе тиосульфата-мочевины, при этом водная композиция (I) включает:

одно или более соединений (a), содержащих мочевины, предпочтительно мочевины (a1),

один или более жидких тиосульфатов (b1'),

необязательно, один или более ингибиторов (c1) уреазы и/или ингибиторов (c2) нитрификации, отличающихся от соединений (b'), и/или

необязательно, одну или более добавок (d), отличных от любой из перечисленных выше, и/или

необязательно, некоторое количество дополнительной воды (e),

где сумма массовых процентов (мас.%) присутствующих соединений от (a) до (e) обычно составляет по меньшей мере приблизительно 80, 81, 82, 83, 84 или 85 мас.%, предпочтительно составляет по меньшей мере приблизительно 86, 87, 88 или 89 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 90, 91, 92, 93 или 94 мас.%, вплоть по меньшей мере приблизительно до 95 мас.%; где водная композиция (I) содержит не более приблизительно 5 мас.% UAN. Массовые проценты (мас.%) в данной работе приведены относительно общей массы водной композиции (I). Согласно этому варианту осуществления, количество соединений (b) в указанной водной композиции (I) обычно составляет по меньшей мере приблизительно 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 или 14 мас.%. Согласно частному варианту осуществления, это количество составляет по меньшей мере приблизительно 15, 16, 17, 18, 19 или 20 мас.%. Согласно частным вариантам осуществления изобретения, количество соединений (b) составляет по меньшей мере приблизительно 25, 30, 35, 40, 45 или 50 мас.%. Обычно количество соединений (b) составляет самое

большее приблизительно 92, 91 или 90 мас.%. Согласно этому варианту осуществления, количество мочевины (a1) составляет по меньшей мере приблизительно 1, 2, 3 или 4 мас.%, по меньшей мере приблизительно 5, 6, 7, 8 или 9 мас.%, вплоть по меньшей мере приблизительно до 10 мас.%. Разумеется, сумма массовых процентов не превышает 100 мас.%.  
 Соединения (a) могут быть выбраны из мочевины (a1,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , MW приблизительно 60), и/или из мочевино-альдегидных продуктов (a2), и/или мочевино-триазоновых соединений (a3), хотя "мочевина" и, в частности, "сухая" или "твердая" мочевина является предпочтительной. Водные композиции (I) по изобретению обычно по существу не содержат UAN. "По существу не содержат" означает, что они содержат менее приблизительно 1 мас.% UAN. Предпочтительно они содержат менее приблизительно 0,5 мас.%, более предпочтительно менее приблизительно 0,1 мас.% UAN, относительно общей массы водной композиции (I).

Как правило, соотношение соединений (a) и соединений (b) и, в частности, соотношение мочевины (a1) и соединений (b) в водных композициях (I) по изобретению составляет от 1:99 до 99:1, или от 1,5:98,5 до 98,5:1,5, или от 2:98 до 98:2. Кроме того, предпочтительно, в частности, когда соединение (b) содержит или состоит из тиосульфата аммония, соотношение соединений (a) и соединений (b) составляет от 5:95 до 95:5, от 10:90 до 90:10, от 15:85 до 85:10 или от 15:85 до 85:15. Предпочтительным соединением (a) является мочевина (a1,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , MW приблизительно 60). Предпочтительно соотношение мочевины и соединений (b) составляет от 5:95 до 95:5, от 10:90 до 90:10, от 15:85 до 85:10 или от 15:85 до 85:15. Согласно некоторым вариантам осуществления изобретения, это соотношение будет составлять от 1:4 до 4:1, предпочтительно от 1:3 до 3:1 или от 2:3 до 3:2. Согласно частному варианту осуществления изобретения, это соотношение составляет от 1:2 до 2:1. Согласно наиболее частному варианту осуществления изобретения, соединения (a) и (b) присутствуют в равных количествах.

Водные композиции (I) по изобретению можно легко получить с помощью приведения в контакт и смешивания различных соединений. Обычно количество воды, присутствующей в жидких тиосульфатах, позволяет полностью смешивать различные соединения. При использовании больших количеств соединений (a) и/или соединений (b) может быть полезно добавить немного дополнительной воды.

Как правило, общее количество воды, присутствующей в водных композициях (I) по изобретению, составляет приблизительно от 5 до 75 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 10 до 70 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 15 до 65 мас.%.

Подвергая водные композиции (I) по изобретению процессу сушки (например, выпариванием воды), можно получить твердые продукты со сроком хранения по меньшей мере приблизительно 6 месяцев, вплоть до 1 года. Кроме того, полученные продукты как таковые были весьма пригодны для применения в качестве удобрений.

Второй аспект изобретения относится к "сухим", "высушенным" или "твердым" продуктам/композициям, которые могут быть получены в соответствии с изобретением, получаемым при помощи данного способа или любого другого подходящего способа.

В частности, в изобретении предложен продукт (IIa) на основе тиосульфата-мочевины, содержащий:

одно или более соединений (a), содержащих мочевины, одно или более соединений (b), необязательно, один или более ингибиторов (c1) уреазы и/или ингибиторов (c2) нитрификации, отличающихся от соединений (b1), и/или

необязательно, одну или более добавок (d), отличающихся от любого из перечисленных выше соединений;

где количество воды (e) в продукте (II) составляет менее приблизительно 10 мас.%, предпочтительно менее приблизительно 5 мас.%;

где соединения (a) выбраны из мочевины (a1) и/или мочевино-альдегидных продуктов (a2) и/или мочевино-триазоновых соединений (a3); и

где соединения (b) выбраны из тиосульфатов (b1);

при этом указанный продукт (II) содержит, относительно его общей массы, по меньшей мере приблизительно 1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2 мас.% мочевины и самое большее приблизительно 99, 98, 97 или 96 мас.% мочевины. Предпочтительно количество мочевины составляет самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%. Согласно частному варианту осуществления, в частности, когда соединение (b) содержит или представляет собой тиосульфат аммония, количество мочевины, присутствующей в продуктах (II), составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, вплоть до самое большее приблизительно 85 мас.%. Предпочтительно соединения (b) присутствуют здесь в количестве по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 или 4,5 мас.%, по меньшей мере приблизительно 5 мас.%. Предпочтительно соединения (b) присутствуют здесь в количестве самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%. Предпочтительно соединения (b) присутствуют в количестве самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87, 86 или самое большее приблизительно 85 мас.%. Массовые проценты в данной работе приведены относительно общей массы продукта (II), и, разумеется, сумма массовых процентов не превышает 100 мас.%.

В частности, в изобретении также предложен продукт (IIa) на основе тиосульфата-мочевины, со-

держаций:

одно или более соединений (а), содержащих мочевины, одно или более соединений (b), необязательно, один или более ингибиторов (с1) уреазы и/или ингибиторов (с2) нитрификации, отличающихся от соединений (b), и/или

необязательно, одну или более добавок (d), отличающихся от любого из перечисленных выше соединений;

где количество воды (е) в продукте (II) составляет менее приблизительно 10 мас.%, предпочтительно менее приблизительно 5 мас.%;

где соединения (а) выбраны из мочевины (а1) и/или мочевино-альдегидных продуктов (а2) и/или мочевино-триазиновых соединений (а3); и

где соединения (b) выбраны из тиосульфатов (b1);

при этом указанный продукт (II) содержит по меньшей мере приблизительно 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5 или 10 мас.% соединений (b). Предпочтительно количество соединений (b) составляет самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%. Более предпочтительно количество соединений (b) составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 85 мас.%. Предпочтительно количество мочевины в этом случае составляет по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 или 4,5 мас.%, вплоть по меньшей мере приблизительно до 5 мас.%. Предпочтительно мочевины присутствует в количестве самое большее приблизительно 94, 93, 92 или 91 мас.%. Согласно частному варианту осуществления, в частности, когда соединение (b) содержит или представляет собой тиосульфат аммония, количество мочевины, присутствующей в продуктах (II), составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, вплоть самое большее приблизительно до 85 мас.%. Массовые проценты в данной работе приведены относительно общей массы продукта (II) и, разумеется, сумма массовых процентов не превышает 100 мас.%.  
В частности, в изобретении предложен продукт (IIa) на основе тиосульфата-мочевины, содержащий:

одно или более соединений (а), содержащих мочевины, одно или более соединений (b),

необязательно, один или более ингибиторов (с1) уреазы и/или ингибиторов (с2) нитрификации, отличающихся от соединений (b), и/или

необязательно, одну или более добавок (d), отличающихся от любого из перечисленных выше соединений;

где количество воды (е) в продукте (II) составляет менее приблизительно 10 мас.%, предпочтительно менее приблизительно 5 мас.%;

где соединения (а) выбраны из мочевины (а1) и/или мочевино-альдегидных продуктов (а2) и/или мочевино-триазиновых соединений (а3); и

где соединения (b) выбраны из тиосульфатов (b1);

где соединения (а) и (b) распределены по существу равномерно по всему продукту (II); где в целом количество мочевины в продукте (II) составляет по меньшей мере приблизительно 1 мас.% и самое большее приблизительно 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%. Однако обычно, когда соединение (b) содержит или представляет собой тиосульфат аммония, количество мочевины в продукте (II) составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87, 86 мас.% или вплоть до самое большее приблизительно 85 мас.%. Предпочтительно соединения (а) и (b) в продуктах (II) по изобретению распределены по существу равномерно по всему продукту (II). Кроме того, предпочтительно, когда соединение (b) представляет собой тиосульфат аммония, указанный продукт (II) содержит по меньшей мере приблизительно 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5, или 15 мас.% соединения (b). Кроме того, предпочтительно, когда соединение (b) представляет собой тиосульфат аммония, указанный продукт (II) содержит самое большее 90, 89,5, 89, 88,5, 88, 87,5, 87, 86,5, 86, 85,5 или 85 мас.% мочевины. Когда соединение (b1) представляет собой тиосульфат аммония, соотношение соединений (а) и соединений (b) обычно составляет от 10:90 до 90:10, от 15:85 до 85:15 или от 20:80 до 80:20.

Во всех указанных выше случаях соединения (а), содержащее мочевины, предпочтительно выбирают из самой мочевины (а1,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , MW приблизительно 60) и/или из мочевино-альдегидных продуктов (а2) и/или из мочевино-триазиновых соединений (а3). Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, соединение, содержащее мочевины, включает в себя или представляет собой мочевины (а1). Предпочтительно соединение, содержащее мочевины, является мочевиной (а1).

Использование мочевины (а1) имеет различные преимущества: (1) мочевины служит источником азотных питательных веществ, поэтому продукты находят применение в качестве удобрений, (2) мочевины является дешевой и легкодоступной, (3) как ни странно, мочевины помогает предотвращать окисление/разложение жидких удобрений, и (4) неожиданно оказалось, что мочевины также играет роль технологической добавки во время процесса сушки. Неожиданно оказалось, что образуется меньше побочных продуктов окисления при сушке соединений (b) в присутствии соединений, содержащих мочевины, в частности, в присутствии самой "мочевины".

Во всех указанных выше случаях термин "тиосульфаты" относится к активному ингредиенту как таковому, а не к его водному раствору. При этом включены примеси, возможно, присутствующие в "тио-

сульфате". Тиосульфаты (b1) обычно получают в виде раствора или суспензии в воде. Такие растворы чаще всего представляют собой насыщенные растворы, это означает, что активный ингредиент присутствует в них в растворенном или диспергированном виде в максимально возможном количестве. Водные растворы тиосульфатов обозначены как соединения (b1') соответственно. Удаление воды, содержащейся в таких соединениях (b') и, возможно, в других присутствующих соединениях, приведет к "высушенным" или "сухим" или "твердым" продуктам/композициям по изобретению.

Как правило, соотношение соединений (a) и соединений (b) и, в частности, соотношение мочевины (a1) и соединений (b), в продуктах (II) по изобретению составляет от 1:99 до 99:1, от 1,5:98,5 до 98,5:1,5, или от 2:98 до 98:2. Кроме того, предпочтительно, в частности, когда соединение (b) содержит или представляет собой тиосульфат аммония, чтобы соотношение соединений (a) и соединений (b) составляло от 5:95 до 95:5, от 10:90 до 90:10, от 15:85 до 85:10 или от 15:85 до 85:15 или от 20:80 до 80:20. Согласно некоторым вариантам осуществления изобретения, это соотношение будет составлять от 1:4 до 4:1, предпочтительно от 1:3 до 3:1 или от 2:3 до 3:2. Согласно частному варианту осуществления изобретения, это соотношение составляет от 1:2 до 2:1. Согласно наиболее частному варианту осуществления изобретения, соединения (a) и (b) присутствуют в равных количествах.

Третий аспект изобретения относится к возможным процессам сушки, позволяющим получить твердые продукты по изобретению. В широком смысле, предложен способ получения продукта на основе тиосульфата-мочевины (IIIa) с низким содержанием воды, при этом указанный способ включает в себя стадии:

(i) обеспечение смеси одного или более соединений (a), содержащих мочевины, с одним или более соединениями (b), причем указанная смесь содержит воду (e),

(ii) необязательно, добавление одного или более соединений (c) и/или (d), как указано,

(iii) необязательно, добавление дополнительного количества воды (e), (iv) получения по существу гомогенной смеси,

(v) удаление из этой смеси воды до получения продукта (III) с содержанием воды самое большее приблизительно 10 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 5 мас.%;

где соединения (a) выбирают из мочевины (a1), и/или мочевино-альдегидных продуктов (a2), и/или мочевино-триазиновых соединений (a3); и

где соединения (b) выбирают из тиосульфатов (b1);

указанный продукт (III) содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2 мас.% мочевины и самое большее приблизительно 99, 98, 97 или 96 мас.% мочевины. Предпочтительно количество мочевины составляет самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%. Согласно частному варианту осуществления, количество мочевины, присутствующей в продуктах (III), составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, вплоть до самого большого приблизительно до 85 мас.%. Предпочтительно соединения (b) присутствуют здесь в количестве по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 или 4,5 мас.%, вплоть до меньшей мере приблизительно до 5 мас.%. Предпочтительно соединения (b) присутствуют здесь в количестве самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%.

Предпочтительно соединения (b) присутствуют в количестве самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, вплоть до самого большого приблизительно до 85 мас.%. Массовые проценты в данной работе приведены относительно общей массы продукта (III) и, разумеется, сумма массовых процентов не превышает 100 мас.%.

В широком смысле, предложен также способ получения продукта на основе тиосульфата-мочевины (IIIa) с низким содержанием воды, при этом указанный способ включает в себя стадии:

(i) обеспечение смеси одного или более соединений (a), содержащих мочевины, с одним или более соединениями (b), причем указанная смесь содержит воду (e),

(ii) необязательно, добавление одного или более соединений (c) и/или (d), как указано в данном документе,

(iii) необязательно, добавление дополнительного количества воды (e),

(iv) получение по существу гомогенной смеси,

(v) удаление из этой смеси воды до получения продукта (III) с содержанием воды самое большее приблизительно 10 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 5 мас.%,

где соединения (a) выбирают из мочевины (a1), и/или мочевино-альдегидных продуктов (a2), и/или мочевино-триазиновых соединений (a3); и

где соединения (b) выбирают из тиосульфатов (b1);

указанный продукт (III) содержит по меньшей мере приблизительно 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5 или 10 мас.% соединений (b). Предпочтительно количество соединений (b) составляет самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%. Более предпочтительно количество соединений (b) составляет самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 85 мас.%. Предпочтительно количество мочевины в этом случае составляет по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 или 4,5 мас.%, вплоть до меньшей мере приблизительно до 5 мас.%. Предпочтительно мочевина присутствует в количестве самое большее приблизительно 93, 92

или 91 мас.%. Предпочтительно соединения (b) присутствуют в количестве самое большое приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, вплоть самое большое приблизительно до 85 мас.%. Массовые проценты в данной работе приведены относительно общей массы продукта (III) и, разумеется, сумма массовых процентов не превышает 100 мас.%.

Способы по изобретению часто также содержат одну или более из следующих стадий: стадию измельчения, стадию дробления, стадию гранулирования, стадию просеивания, стадию досушивания, стадию тонкой очистки, стадию охлаждения и/или стадию упаковки. Термин "гранулирование" не следует толковать ограничительно, он может включать в себя процесс приллирования, пеллетирования, компаундирования, гранулирования в псевдооживленном слое, барабанного гранулирования, гранулирования с падающей завесой, гранулирования агломерацией, гранулирования в сферодайзере, распылительной сушки и уплотнения, вихревого гранулирования или любой другой подходящий способ или средство гранулирования, используемые в данной области техники для получения твердого удобрения в форме гранул, прилл, пеллет, таблеток и т.д.

Согласно частному варианту осуществления, предложена водная композиция (I) по изобретению, из которой удаляют воду выпариванием в вакууме или без вакуума. Благодаря вакуумированию водного раствора (I) по изобретению можно поддерживать температуру ниже приблизительно 100, 95 или 90°C. При отсутствии вакуума для получения твердого продукта в виде частиц будет достаточно температуры самое большое приблизительно 130, 120, 115 или 110°C. Даже при таких температурах были получены продукты с хорошим сроком хранения. Более высокие температуры не приводили к существенному обесцвечиванию и/или разложению соединений (b). Во многих случаях твердые вещества, остающиеся после выпаривания, дополнительно сушили при комнатной температуре для удаления последних капель воды. При необходимости после этого полученные продукты в виде частиц могут быть измельчены и/или просеяны для получения гранул определенного размера.

Альтернативный способ получения продуктов (II) и (III) по изобретению заключается в добавлении соединений (b) в расплав мочевины (температура плавления мочевины составляет приблизительно 133°C). Это можно сделать различными способами, соединения (b) можно добавлять в твердой форме. Твердое соединение (b), согласно предпочтительному варианту осуществления, представляет собой соединение (II) и/или (III) по изобретению. Можно также добавлять в расплав мочевины жидкие соединения (b'). Можно осуществлять частичную или полную сушку жидких соединений (b') для добавления в расплав мочевины. Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, в расплав мочевины добавляют водную композицию (I) согласно изобретению. В случае, когда в расплав мочевины добавляют жидкие соединения (b') и/или водную композицию (I) согласно изобретению, перед гранулированием может возникнуть необходимость удаления части воды из расплава мочевины, содержащего соединения (a) и, возможно, соединения (c) и/или (d). Это позволит получить продукты, в которых по меньшей мере соединения (a) и (b) распределены более или менее равномерно по полученному твердому продукту. В качестве альтернативы, это позволит получить твердые продукты, в которых соединения (a) присутствуют главным образом во внешних слоях продукта, например, в покрытии.

Еще один способ получения продуктов (II) и (III) по изобретению заключается в добавлении твердых соединений (b), жидких соединений (b') и/или водного раствора (I) по изобретению в жидкую мочевину при температуре, например, по меньшей мере приблизительно 130, 135, 140 или 145°C и в переработке их в грануляты посредством нанесения покрытия при помощи барабана и/или нанесения покрытия при помощи барабана с нагревом, достаточным для удаления воды. Благодаря их высокой повторной растворимости в воде твердые продукты (II) или (III) по изобретению можно добавлять с помощью распылительной сушки. Это позволит получить твердые продукты, в которых соединения (a) присутствуют главным образом во внешних слоях продукта, или в которых соединения (a) присутствуют в составе покрытия, нанесенного на гранулы мочевины.

Еще один способ получения соединений (II) или (III) по изобретению заключается в добавлении материалов по изобретению в жидкую мочевину, например, в барабанном грануляторе, предпочтительно оборудованном распылительной сушилкой.

В случае, если соединения (b) добавляют в горячую мочевину (расплавленную или жидкую), можно рекомендовать сократить время выдерживания и/или использовать добавки, снижающие температуру плавления мочевины. Предпочтительно время между добавлением соединений (b) в горячую мочевину и гранулированием составляет менее приблизительно 60, 30 или 15 мин. Еще более предпочтительно, чтобы время выдерживания составляло самое большое приблизительно 60, 50, 40, 30, 20 или вплоть до 15 с.

Предпочтительно, чтобы температура смеси, содержащей соединения (a) и (b), не превышала приблизительно 250, 245, 240, 235 или приблизительно 230°C, предпочтительно не превышала приблизительно 220, 210, 205 или приблизительно 200°C.

Предпочтительно температура горячей мочевины (расплавленной или жидкой) при добавлении соединений (b) ниже приблизительно 230°C, более предпочтительно ниже приблизительно 200°C. Предпочтительно эта температура составляет самое большое приблизительно 195, 190, 185, 180 или вплоть самое большое приблизительно до 175°C. Примером добавки, которую можно использовать для снижения температуры плавления мочевины, является, например, мочевино-формальдегидный кондиционер

UF80 (смесь мочевины/формальдегида/воды в соотношении 23/57/20, от компании Dyupea).

Преимущество способов по изобретению заключается в том, что они позволяют гибко использовать рабочие температуры, варьирующиеся от низких (самое большое приблизительно 115°C, в вакууме - еще ниже) для минимизации разложения продукта до высоких (предпочтительно приблизительно 250°C, более предпочтительно максимально приблизительно 230°C) для оптимизации энергетической эффективности и расчета размеров оборудования при низком уровне разложения продукта.

Кроме того, NBPT чувствителен к изменению температуры и для него могут быть благоприятными перечисленные выше рекомендации.

Еще один способ получения продуктов (II) или (III) по изобретению заключается в сублимационной сушке. Альтернативные способы сушки, которые могут использоваться в зависимости от количества присутствующей воды, включают, не ограничиваясь перечнем, сушку в грануляционном барабане, сушку во вращающемся барабане, сушку в псевдооживленном слое, распылительную сушку или сушку во время гранулирования.

Продукты (II) и (III) по изобретению могут широко варьироваться по составу и имеют различное применение:

(1) продукты с высоким содержанием мочевины (предпочтительно продукты с содержанием  $N \geq 40$  мас.%) могут применяться непосредственно в качестве удобрения на основе мочевины. При необходимости их можно смешивать со стандартной мочевиной. Такие материалы подходят для смешивания со стандартными NPK-удобрениями;

(2) продукты с низким содержанием мочевины и низким содержанием тиосульфатов могут применяться в качестве материалов-носителей для стабилизаторов азота, таких как NBPT и/или DCD (от англ. dicyandiamide - дициандиамид). Будучи повторно растворены в воде, они могут добавляться в стандартные жидкие удобрения, как, например, UAN (мочевине-аммониевый нитрат), или они могут применяться в качестве промежуточного продукта для добавления в расплав мочевины (см. ниже);

(3) продукты с высоким содержанием мочевины, высоким содержанием тиосульфата могут применяться как таковые в качестве твердых удобрений, или они могут быть скомбинированы с некоторыми другими твердыми удобрениями. Благодаря высокой растворимости в воде, их также можно смешивать с жидкими удобрениями.

Твердые продукты (II) или (III) могут быть представлены во множестве различных форм и размеров от гидрата до кристаллов, порошка, капсул, гранул, прилл, пеллет, пастилок, в таблетированной форме гранул, прилл, пеллет, таблеток и т.д. Твердые продукты (II) или (III) можно хранить или транспортировать россыпью, либо они могут быть упакованы в мешки, контейнеры, боксы и т.д. различного размера, предпочтительно хорошо укупленные. Хотя твердые продукты по изобретению по своей природе менее гигроскопичны, чем продукты, продаваемые для фотографических целей, рекомендуется избегать их контакта с влагой и/или атмосферными газами, такими как кислород, азот и т.д., или обеспечить подходящее влагоотталкивающее покрытие. Для дополнительного улучшения срока хранения продуктов оптимально добавлять осушители или поглотители влаги, такие как силикагель, или антислеживающие агенты. Предпочтительно продукты (II) и (III) по изобретению должным образом упаковываются в герметичные контейнеры, мешки и т.д., практически не имеющие свободного пространства над продуктом (например, свободное пространство над продуктом составляет менее приблизительно 1%).

Продукты (II) и (III) по изобретению также могут широко варьироваться по составу. Согласно варианту осуществления изобретения (любому из перечисленных выше), эти продукты содержат соединения (с). Поскольку соединения (b) могут оказывать ингибирующее действие на уреазу и/или нитрификацию, добавление соединений (с) является необязательным. И если целью не является получение стабилизированной мочевины, то соединения (с) в любом случае необязательны. Согласно частному варианту осуществления изобретения, продукты (II) и (III) по изобретению не содержат NBPT и предпочтительно также не содержат DCD.

Было обнаружено, что продукты (II) и (III) практически не содержат продуктов разложения соединений (b). В большинстве случаев продукты (II) и (III) по изобретению содержат менее приблизительно 5 мас.% побочных продуктов окисления соединений (b), таких как соответствующие сульфаты и/или сульфиты, или таких как элементарная сера.

Продукты (II) и (III) по изобретению имеют широкое применение и, в частности, хорошо подходят для применения в удобрениях или в качестве удобрений. Как правило, они совместимы со стандартными жидкими и/или твердыми удобрениями или ингредиентами удобрений.

Таким образом, четвертый аспект изобретения относится к удобрению (IV), содержащему продукт (II) или (III) по изобретению. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, удобрение представляет собой жидкое удобрение. Согласно другому варианту осуществления изобретения, удобрение представляет собой твердое удобрение.

Пятый аспект изобретения: продукты (II) и (III) по изобретению могут служить в качестве жидких носителей или в качестве твердых носителей ингибиторов азота, таких как NBPT и/или DCD. Такие материалы-носители NBPT и/или DCD могут добавляться в жидкие и/или твердые удобрения. Преимущество материалов по изобретению заключается в том, что для них требуется меньшее количество либо

вообще не требуется органических растворителей, таких как NMP (N-метил-2-пирролидон), ДМСО (диметилсульфоксид, англ. DMSO) и т.д.

Предпочтительно продукты (II) и (III) по изобретению повторно растворяют в воде или любой другой подходящей жидкости, возможно, UAN, перед их добавлением в жидкое удобрение.

Шестой аспект изобретения относится к защищенной мочеvine, содержащей по меньшей мере один тиосульфат (b1) в количестве, в котором они оказывают ингибирующее действие на уреазу и/или нитрификацию. Авторы изобретения также обнаружили, что материал, содержащий мочеvinу (в частности, мочеvinу), является хорошим носителем для ингибиторов азота, таких как NBPT (N-(н-бутил)триамид тиофосфорной кислоты) и/или DCD (дициандиаמיד). Так что они вполне могут быть добавлены при необходимости. Присутствие мочеvinосодержащих соединений (в частности, мочеvinы) позволяет значительно уменьшить количество органических растворителей, обычно используемых в качестве жидких материалов-носителей для NBPT и/или DCD, или даже обойтись без них.

Еще один аспект изобретения относится к применению водной композиции (I) по изобретению и/или применению продукта (II) или (III) по изобретению для добавления в горячую мочеvinу, такую как расплав мочеvinы. Предпочтительно полученные гранулы мочеvinы, как таковые, также содержат NBPT и/или DCD, хотя присутствие последних является необязательным, поскольку соединения (b) могут оказывать достаточное ингибирующее действие на уреазу и/или нитрификацию. Еще один аспект изобретения заключается в применении водной композиции (I) по изобретению и/или применении продукта (II) или (III) по изобретению в покрытии гранулированной мочеvinы.

Последний аспект относится к составному комплексу, включающему в себя продукт (II) и/или (III) вместе со стабилизирующей азот композицией, содержащей NBPT и/или DCD, и необязательно какие-либо инструкции по смешиванию и применению этих материалов в качестве жидкого или твердого удобрения. При этом соединения (II) и/или (III) обычно не содержат соединений (c). В этом случае для контроля дозирования может быть удобным добавление красителя в различные продукты и/или растворы.

### Подробное описание изобретения

Добавление мочеvinы в тиосульфаты, и наоборот.

Первый аспект изобретения относится к водной композиции (I), включающей в себя соединение (a), содержащее мочеvinу, добавленное к жидкому тиосульфату (b1'). Водная композиция (I) по изобретению может также содержать ингибиторы (c1) уреазы и/или ингибиторы (c2) нитрификации и/или добавки (d), такие как красители, пигменты, буферы, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы и т.д. Водные композиции (I) по изобретению представляют собой простые и недорогие материалы, которые могут применяться для получения твердых тиосульфатов и для получения защищенной мочеvinы, а также могут служить в качестве материалов-носителей для ингибиторов азота, таких как NBPT и/или DCD. Ниже описаны водные композиции (I) по изобретению и их компоненты.

Второй аспект изобретения относится к продуктам (II) или (III), таким как кратко описанные выше, и способам их получения.

Во всем описании изобретения, если не указано иное, используются следующие соединения, такие как описаны, и в количествах, таких как указано. Если не указано иное, массовые проценты (мас.%) всегда даны относительно общей массы рассматриваемого продукта/композиции. Для соединений (c1) и, в частности, NBPT, массовые проценты (мас.%) даны относительно общего количества азота мочеvinы, присутствующего в продукте/композиции. Для соединений (c2) и, в частности, DCD массовые проценты (мас.%) даны относительно общего количества азота мочеvinы и аммония, присутствующего в продукте/композиции.

Соединения (a).

"Соединение, содержащее мочеvinу" (a) в данном контексте означает соединение, содержащее определенное количество свободной мочеvinы или производного мочеvinы. Этот термин, в частности, относится к самой мочеvine (a1,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , MW приблизительно 60), и/или к мочеvino-альдегидному продукту (a2), и/или к мочеvino-триазоновому соединению (a3). Предпочтительной в контексте изобретения является мочеvина ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , MW приблизительно 60). В зависимости от способа получения продуктов по изобретению "мочеvина" может быть "сухой мочеvиной" (a11), "жидкой мочеvиной" (a12) и/или "расплавом мочеvины" (a13). Использование "сухой" или "твердой" мочеvины часто является предпочтительным. Может использоваться сухая мочеvина любого типа, включая, но не ограничиваясь перечнем, мочеvinу в гранулах, приллах, пеллетах, пастилках, таблетках, капсулах, порошке, кристаллах и т.д., поскольку все эти формы мочеvины хорошо растворимы в воде. Термин "жидкая мочеvина" при использовании в данном контексте относится к растворам мочеvины в воде. Жидкие продукты мочеvины, представленные на рынке, обычно содержат приблизительно от 40 до 60 мас.% мочеvины в воде. Термин "жидкая мочеvина" в контексте настоящего изобретения не охватывает "расплавленную мочеvinу" или "расплав мочеvины", содержащие мочеvinу в расплавленной форме при повышенных температурах (обычно выше приблизительно 130°C).

Предпочтительно используют "мочеvinу" с чистотой по меньшей мере приблизительно 50%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 70%, более предпочтительно по меньшей мере приблизи-

тельно 90% и наиболее предпочтительно по меньшей мере приблизительно 95%. Предпочтительно мочевины имеет чистоту по меньшей мере приблизительно 99, 99,1, 99,2, 99,3, 99,4, 99,5, или 99,6, или приблизительно до 99,7%. Сухая мочевина может содержать приблизительно до 1 мас.% биурета.

Соединения (b) и (b').

Соединения (b) в контексте изобретения могут быть тиосульфатами. Согласно другому варианту осуществления изобретения, соединения (b) включают в себя или являются тиосульфатами. Наиболее предпочтительными являются соединения, включающие в себя или являющиеся тиосульфатами. Соединения (b) обычно представлены в виде растворов или дисперсий в воде. Последние в данном описании называются соединениями (b').

Тиосульфаты.

Тиосульфаты обычно представлены на рынке в виде жидких тиосульфатов (b1'), содержащих активное соединение (b1) в воде. Согласно изобретению, растворы тиосульфатов предпочтительно используют при их максимальных концентрациях. Тиосульфаты в растворах тиосульфатов обычно представляют собой соли щелочных металлов, щелочноземельных металлов и переходных металлов, таких как цинк, железо, марганец и/или медь. Предпочтительными согласно изобретению являются тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты магния, и/или тиосульфаты марганца, и/или тиосульфаты железа. Предпочтительными для использования в изобретении являются тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты магния. Более предпочтительными являются тиосульфаты аммония и/или тиосульфаты магния и/или тиосульфаты кальция. Тиосульфаты магния и/или тиосульфаты кальция обладают самым сильным ингибирующим действием в отношении уреазы. Таким образом, наиболее предпочтительными являются тиосульфаты магния и/или тиосульфаты кальция. Может использоваться тиосульфат калия, но предпочтительно в сочетании с соединениями (c). Тиосульфат аммония также может использоваться, но предпочтительно вместе с некоторым дополнительным количеством железа и/или молибдена для повышения его эффективности.

Жидкие удобрения на основе тиосульфатов (b1') хорошо известны и включают, например:

тиосульфат калия, представляющий собой 50% водный раствор (марка 0-0-25-17S);

тиосульфат магния, представляющий собой от 5 до 25% водный раствор (марка 0-0-0-10S-4Mg);

тиосульфат кальция, представляющий собой от 5 до 25% водный раствор (марка 0-0-0-10S-6Ca);

тиосульфат аммония, представляющий собой от 50 до 60% водный раствор (марка 12-0-0-26S).

Согласно варианту осуществления изобретения, соединения (b), включают в себя или выбраны из тиосульфатов (b1). Можно также использовать любую их смесь. Согласно частному варианту осуществления изобретения, присутствуют по меньшей мере два соединения (b).

Необязательные соединения (c).

Необязательно, ингибиторы (c1) уреазы, такие как NBPT, и/или ингибиторы (c2) нитрификации, такие как DCD, могут быть добавлены в продукты по изобретению без отрицательного воздействия на стабильность во время сушки. Они могут помочь защитить и стабилизировать мочевины, присутствующую в продуктах (I), (II) и (III) по изобретению.

N-(н-Бутил)триамид тиофосфорной кислоты (NBPT) и фенилфосфодиамидат (PPD) являются двумя примерами широко изучаемых и/или используемых ингибиторов уреазы. NBPT имеется в продаже под товарным знаком Agrotain® и доступен от компании Agrotain International, Сент-Луис, МО (Koch). Недавно компания KOCH запустила технологию DUROMIDE™, основанную на новых мощных ингибиторах уреазы, таких как ANVOL™.

Дициандиамида (DCD) и 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин (Nitrapyrin) являются двумя примерами широко используемых ингибиторов нитрификации.

Ингибитор (c1) уреазы может быть жидкостью при комнатной температуре, жидкостью при повышенной температуре или твердым веществом, растворенным, диспергированным либо суспендированным в жидком носителе. То же самое относится и к ингибитору (c2) нитрификации.

Преимущество системы и материалов по изобретению заключается в том, что ингибиторы (c1) уреазы и/или ингибиторы (c2) нитрификации могут добавляться как таковые. "Как таковые" означает, что их добавляют в сухой или твердой форме, не будучи растворенными или разбавленными подходящим жидким или твердым носителем, как это принято в данной области техники. В изобретении требуется меньшее количество или вообще не требуется органических растворителей. Предпочтительный NBPT имеет чистоту по меньшей мере приблизительно 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 95, 96, 97, 98 или 99 мас.%. Доступны марки с высокой чистотой, например, в виде порошка от компании Sunfit Chemical Co. (Китай).

Согласно варианту осуществления изобретения, используют ингибитор (c1) уреазы, включающий в себя или представляющий собой NBPT. Согласно этому же или другому варианту осуществления, используют ингибитор (c2) нитрификации, включающий в себя или представляющий собой DCD. В качестве альтернативы или в дополнение к этому, при желании также могут быть добавлены другие типы ингибиторов уреазы и/или ингибиторов нитрификации, такие как описаны в данной области техники.

В изобретении соединения (c1) и (c2) отличаются друг от друга и отличаются от используемых/присутствующих соединений (b).

Необязательные соединения (d).

Добавки или дополнительные соединения (d), которые необязательно могут присутствовать в продуктах и композициях по изобретению, включают, не ограничиваясь перечнем, красители, пигменты, маскирующие запах агенты, агенты для повышения текучести, технологические добавки (такие как, например, гранулирующее связующее), кондиционирующие агенты (как, например, минеральное масло), антислеживающие агенты (такие как, например, известь, гипс, диоксид углерода, каолинит и/или PVA (англ. Polyvinyl alcohol - поливиниловый спирт)), отверждающие агенты (такие как, например, UF85), поверхностно-активные вещества, диоксид кремния, загустители, модификаторы вязкости, регуляторы pH, буферы, медь, молибден, элементарная сера, добавки для снижения температуры плавления мочевины, бактерициды и т.д. Соединения (d) по изобретению отличаются от любого из соединений (a), (b), (c) и (e).

Способы получения продуктов (II) и (III) по изобретению.

Способы по изобретению получения соединений (II) или (III) по изобретению предпочтительно включают в себя по меньшей мере следующие стадии:

(i) обеспечение смеси одного или более соединений (a), содержащих мочевины, с одним или более соединениями (b), причем указанная смесь содержит воду (e),

(ii) необязательно, добавление одного или более соединений (c) и/или (d), как указано,

(iii) необязательно, добавление дополнительной воды (e), (iv) получение по существу гомогенной смеси и

(v) удаление из этой смеси воды до получения продукта (II) или (III) с содержанием воды самое большее приблизительно 10 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 5 мас.%

Способы по изобретению часто дополнительно содержат одну или более из следующих дополнительных стадий: стадию измельчения, стадию дробления, стадию гранулирования, стадию просеивания, стадию досушивания, стадию тонкой очистки, стадию охлаждения и/или стадию упаковки.

Согласно частному варианту осуществления, предложена водная композиция (I) по изобретению, из которой затем удаляют воду выпариванием в вакууме или без него. Вакуумируя водный раствор (I) по изобретению, можно поддерживать температуру ниже приблизительно 100°C, что является благоприятным для стабильности продукта, ниже приблизительно 95°C, ниже приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86°C, или ниже приблизительно 85, 84, 83, 82 или 81°C, или вплоть ниже приблизительно до 80°C. При отсутствии вакуума для получения твердого продукта в виде частиц достаточно температуры самое большее приблизительно 130°C, самое большее приблизительно 120°C, вплоть самое большее приблизительно до 115, 114, 113, 112, 110 или 110°C. Даже при таких температурах были получены продукты с очень хорошим сроком хранения. Более высокие температуры не приводили к существенному обесцвечиванию и/или разложению соединений (b). Как правило, твердые частицы, остающиеся после выпаривания, дополнительно сушили при комнатной температуре для удаления последних капель воды. При необходимости полученные продукты в виде частиц могут быть измельчены и/или просеяны для получения гранул определенного размера.

Согласно этому варианту осуществления, мочевины предпочтительно добавляют в жидкие тиосульфаты (b1'). Для облегчения растворения мочевины жидкие соединения (b') предпочтительно предварительно нагревают до температуры по меньшей мере приблизительно 40, 45 или 50°C. При этом могут быть необязательно добавлены одно или более соединений (c1), и/или (c2), и/или (d).

Согласно этому варианту осуществления, предпочтительно используют "сухую" мочевины, хотя в некоторых случаях использование жидкой мочевины, при наличии ее в продаже, также может быть удобным. Это актуально, например, при использовании больших количеств соединений (a) и/или соединений (b). В качестве альтернативы можно использовать "сухую" мочевины и добавлять минимальное количество дополнительной воды, позволяющее обеспечить надлежащее перемешивание присутствующих соединений.

Альтернативный способ получения продуктов (II) и (III) по изобретению заключается в добавлении соединения (b) в расплав мочевины (температура плавления мочевины составляет приблизительно 133°C). Это можно сделать различными способами, соединения (b) можно добавлять в твердой форме. Твердое соединение (b) согласно предпочтительному варианту осуществления представляет собой соединение (II) и/или (III) по изобретению. Можно также добавлять жидкие соединения (b') в расплав мочевины. Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, водную композицию (I) согласно изобретению добавляют в расплав мочевины. В случаях, когда в расплав мочевины добавляют жидкие соединения (b') и/или водную композицию (I) согласно изобретению, может возникнуть необходимость удаления по меньшей мере части воды перед гранулированием. Это позволит получить продукты, в которых по меньшей мере части (a) и (b) по существу равномерно распределены внутри получаемых твердых частиц. В качестве альтернативы, это позволит получить продукты, в которых соединения (b) присутствуют в основном во внешних слоях получаемых твердых частиц, например, в покрытии.

Еще один способ получения продуктов (II) и (III) по изобретению заключается в добавлении твер-

дых соединений (b), жидких соединений (b') и/или водного раствора (I) по изобретению в жидкую мочевины при температуре, например, по меньшей мере приблизительно 130, 135, 140 или 145°C, и в переработке их в грануляты посредством нанесения покрытия при помощи барабана и/или нанесения покрытия при помощи барабана с нагревом, достаточным для удаления воды. Благодаря их высокой растворимости в воде, можно добавлять твердые продукты (II) или (III) по изобретению с помощью расплывательной сушки. Это позволит получить твердые продукты, в которых соединения (a) присутствуют главным образом во внешних слоях продукта или в которых соединения (a) присутствуют в составе покрытия, нанесенного на гранулы мочевины.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, любая гранула мочевины, полученная таким способом, также имеет покрытие, обеспечивающее влагоотталкивающие и/или антислеживающие свойства. Примерами таких антислеживающих и/или влагоотталкивающих покрытий являются растительное масло (рапсовое масло или масло семян маргозы), парафин и антислеживающие и/или влагоотталкивающие агенты Novoflow (Novochem Fertilizer Additives, Нидерланды).

Если NBPT присутствует вместе с элементарной серой, может быть целесообразным наличие некоторых стабилизаторов, таких как щелочные или щелочеобразующие неорганические или органические соединения, раскрытые в патентном документе WO 2018/069486. В противном случае использования стабилизаторов в действительности не требуется.

В некоторых случаях может потребоваться добавление дополнительной воды, например, если используются большие количества соединений (a) и/или (b), благодаря чему смесь становится вязкой или липкой. Гомогенную смесь обычно получают при помощи надлежащего смешивания или перемешивания. Время, необходимое для получения гомогенной смеси, может варьироваться в зависимости от продукта.

Предпочтительно смесь нагревают до температуры, например, в диапазоне приблизительно от 40 до 70°C для облегчения растворения добавленного соединения, содержащего мочевины (в частности, мочевины). Соединение, содержащее мочевины (в частности, мочевины), предпочтительно добавляют медленно, непрерывно или постепенно. Как правило, нагревания до температуры по меньшей мере приблизительно 40°C, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 45°C (температура масла или нагревающей жидкости) достаточно для растворения соединений (a).

После этого плавно увеличивают нагрев, чтобы начать удаление воды, в частности, ее выпаривание.

Удаление воды (например, выпариванием) может осуществляться при атмосферном давлении и/или в вакууме (по меньшей мере, частично). Также возможна сушка на воздухе (например, в конце процесса сушки) или с использованием оборудования для сушки в псевдооживленном слое. Преимущество способов по изобретению заключается в том, что для сушки продуктов может быть достаточно нагревания до температуры самое большее приблизительно 150, 149, 148, 147, 146 или 145°C, часто самое большее приблизительно 140, 139, 138, 137, 136, 135, 134, 133, 132 или 131°C, предпочтительно самое большее приблизительно 130, 129, 128, 127, 126 или 125°C, часто самое большее 120, 119, 118, 117 или 116°C, вплоть до самое большее приблизительно 115°C. При вакуумировании возможно использование еще более низких температур сушки (например, самое большее приблизительно 110°C), и это положительно сказывается на стабильности продукта, поскольку жидкие тиосульфаты, как правило, подвержены термическому и/или окислительному разложению. Кроме того, NBPT (необязательное соединение c1) в некоторой степени подвержен разложению под действием высоких температур.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, во время по меньшей мере части стадии сушки используют вакуум.

Необязательно, могут быть добавлены дополнительные соединения (c) и/или (d). Их можно использовать на стадии (i) или на более поздней стадии в зависимости от их природы и функции. Например, технологические добавки, такие как связующее для гранулирования (d), могут быть добавлены на более поздней стадии.

При использовании жидких соединений (b') в способе по изобретению в некоторых случаях может быть удобно удалить по меньшей мере часть воды перед их смешиванием с мочевиносодержащими соединениями (a), например, путем выпаривания. Это применимо в целом, но является полезным, в частности, в следующих вариантах осуществления.

Согласно альтернативному варианту осуществления изобретения, материалы (I), (II) и/или (III) по изобретению добавляют в стандартный процесс получения мочевины, либо в расплавленную мочевины в установке для синтеза мочевины, либо в башню приллирования. Материалы (I), (II) и/или (III) по изобретению предпочтительно добавляют в расплавленную мочевины непосредственно перед выходом мочевины из установки для синтеза или сразу после выхода мочевины из установки для синтеза до ее поступления на гранулирование. При таком способе время пребывания, то есть время между добавлением этих продуктов/композиции в расплав мочевины и поступлением смеси на гранулирование, будет коротким (менее приблизительно 30 мин, менее приблизительно 15, 10, 5 мин, менее приблизительно 60, 50, 40, 30 с или вплоть до 20 с). В качестве альтернативы можно поддерживать низкую температуру расплава мочевины с помощью использования добавки, позволяющей понизить температуры плавления мочевины, такой как, например, UF80.

Согласно варианту осуществления изобретения, твердый продукт (II) и/или (III) добавляют в расплавленную мочевины в установке для синтеза мочевины или в грануляционной колонне. Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, жидкий тиосульфат добавляют в расплавленную мочевины в установке для синтеза мочевины или в грануляционной колонне. В качестве альтернативы, материалы (I), (II) и/или (III) по изобретению могут быть добавлены в нагретую жидкую мочевины, находящуюся в грануляционном барабане, предпочтительно в барабане, оборудованном распылительной сушилкой.

Согласно любому из способов, способ часто включает в себя одну или более из следующих стадий: стадию уплотнения, стадию гранулирования, стадию просеивания, стадию измельчения и/или стадию упаковки.

Согласно любому из перечисленных выше способов, соединения (b) обычно используют в таких количествах, чтобы конечный продукт (III) содержал соединения (b) в количестве приблизительно от 1, 1,5, 2, 2,3 или 2,5 мас.%. Предпочтительно это количество составляет по меньшей мере приблизительно 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 мас.%. Согласно частному варианту осуществления изобретения, количество соединений (b) составляет по меньшей мере приблизительно 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 15 мас.%. Как правило, количество соединений (b) в конечном продукте (III) составляет самое большее приблизительно 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 34, 33, 32 или 31 мас.%. Согласно другим частным вариантам осуществления изобретения, количество соединений (b) составляет самое большее приблизительно 30, 29, 28, 27, 26, или 25 мас.%, или составляет самое большее приблизительно 24, 23, 22, 21, 20, 19, 18, 17, 16, 15 мас.%, или составляет вплоть самое большее приблизительно до 14, 13, 12, 11, или 10 мас.%.

Согласно любому из перечисленных выше способов, соединения (a) обычно используют в таких количествах, чтобы конечный продукт (III) содержал соединения (a) в количестве приблизительно от 1, 1,5, 2 или 2,5 мас.%. Предпочтительно это количество составляет по меньшей мере приблизительно 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 мас.%. Согласно частному варианту осуществления изобретения, количество соединений (a) составляет по меньшей мере приблизительно 15, 20, 25, 30 или 35 мас.%. Согласно другому частному варианту осуществления изобретения, количество соединений (a) составляет по меньшей мере приблизительно 60, 65, 66, 67, 68, 69 или 70 мас.%. Часто количество соединений (a) составляет самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92, 91, или 90 мас.%, или самое большее приблизительно 89, 88, 87, 87 или 86 мас.%, или вплоть самое большее приблизительно до 85 мас.%. Предпочтительным продуктом (a) является мочевины (a1).

Характеристики продуктов (II) и (III) по изобретению.

Предпочтительными в контексте изобретения являются продукты (II) и (III), в которых соединения (a) и (b) по существу равномерно распределены внутри получаемых твердых частиц. При наличии соединений (c) и (d) предпочтительно, чтобы они также были распределены по существу равномерно по всему продукту. В случае, когда последние добавляют на более поздних стадиях, например, путем распыления соединений поверх твердых гранул во время процесса сушки (процесса нанесения покрытия), может быть получен продукт со структурой типа ядро-оболочка, в котором соединения (c) и/или (d) и/или (e) присутствуют во внешних слоях образованных твердых частиц, например, гранулы мочевины.

Ниже дано представление о различных типах продуктов (II) и (III), возможных в соответствии с изобретением.

Согласно варианту осуществления изобретения, продукт (II) или (III) представляет собой твердый продукт на основе тиосульфата-мочевины. Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, продукт (II) или (III) может содержать смесь соединений (b1) Информацию относительно предпочтительных соединений (b1) можно найти выше.

В своей простейшей форме продукты (II) и (III) по изобретению содержат только воду (e), мочевиносодержащие соединения (a) и соединения (b). Предпочтительные соотношения соединений (a) и соединений (b) представлены выше.

Как правило, количество соединений (a) по отношению к сумме a+b составляет по меньшей мере приблизительно 2, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7 или 3 мас.%. Обычно это количество составляет самое большее приблизительно 98, 97, 96, 96, 95, 94, 93, 92, 91 или 90 мас.%. Более предпочтительно количество соединений (a) составляет по меньшей мере приблизительно 4 мас.% по отношению к сумме a+b. Согласно частному варианту осуществления, это количество составляет по меньшей мере приблизительно 20, 30 или 40 мас.% относительно общей массы a+b.

Как правило, количество соединений (b) по отношению к сумме a+b составляет по меньшей мере приблизительно 2, 2, 1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7 или 3 мас.%. Обычно это количество составляет самое большее приблизительно 98, 97, 96, 96, 95, 94, 93, 92, 91 или 90 мас.%. Более предпочтительно количество соединений (b) составляет по меньшей мере приблизительно 4 мас.% по отношению к сумме a+b. Согласно частному варианту осуществления, это количество составляет по меньшей мере приблизительно 20, 30 или 40 мас.% относительно общей массы a+b.

Согласно частному варианту осуществления изобретения соединения (a) присутствуют в продукте (II) или (III) по изобретению в количестве по меньшей мере приблизительно 3, 4, 5 или 6 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 7, 8, 9 или 10 мас.% или более предпочтительно по

меньшей мере приблизительно 11, 12, 13, 14 или 15 мас.% и более.

Согласно частным вариантам осуществления изобретения, соединения (а) присутствуют в этих продуктах в количестве по меньшей мере приблизительно 85, 86, 87, 88 или 89 мас.% или вплоть по меньшей мере приблизительно до 90 мас.%.

Согласно другому частному варианту осуществления изобретения, соединения (а) присутствуют в количестве самое большее приблизительно 15, 14, 13, 12, 11 или 10 мас.% или вплоть самое большее приблизительно до 9, 8, 7, 6 или 5 мас.%. Соединения (b) обычно присутствуют в продуктах (II) или (III) по изобретению в количестве приблизительно от 1 до 99 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 2 до 98 мас.% и наиболее предпочтительно приблизительно от 2,3 до 97,7 мас.%, приблизительно от 2,4 до 97,6 мас.% или приблизительно от 2,5 до 97,5 мас.%. Предпочтительно это количество составляет самое большее приблизительно 95, 94, 93, 92 или 91 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 90, 89, 88, 87 или 86 мас.%, еще более предпочтительно самое большее приблизительно 85, 84, 83, 82 или 81 мас.% и наиболее предпочтительно самое большее приблизительно 80 мас.%.

При высоких концентрациях (выше приблизительно 85 мас.% и, в частности, выше приблизительно 90 мас.%) продукты целесообразно досушивать в вакууме для удаления лишней воды. Это улучшает их стойкость при хранении. Использование осушителей, поглотителей влаги, хранение в закрытых боксах и/или хранение в вакууме или другие способы, позволяющие избежать контакта с воздухом (кислородом) и/или влажностью, могут помочь уменьшить распывание за счет атмосферной влаги, которое может начаться через пару дней или обычно через пару недель. Было обнаружено, что при хранении в плотно закрытой упаковке продукты сохраняли стабильность до одного года.

Согласно частному варианту осуществления изобретения, количество соединений (b) в этих продуктах составляет по меньшей мере приблизительно 2, 3, 4 или 5 мас.%, вплоть по меньшей мере приблизительно до 10, 11, 12, 13, 14, 15 мас.%, самое большее приблизительно до 25 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 20 мас.%. Предпочтительно соединения (b) согласно этому варианту осуществления выбирают из соединений, обладающих устойчивым ингибирующим действием в отношении уреазы/нитрификации, так что необходимость в соединениях (c) отсутствует.

Согласно другому частному варианту осуществления изобретения, количество соединений (b) в этих продуктах составляет самое большее приблизительно 15, 14, 13, 12 или 11 мас.%, более предпочтительно самое большее приблизительно 10, 9 или 8 мас.%. Согласно этому варианту осуществления, количество соединений (b) часто составляет по меньшей мере приблизительно 1, 2, 3, 4 или 5 мас.%.

При наличии ингибиторов (c1) уреазы они обычно присутствуют в количестве приблизительно от 0,001 до 85 мас.%. Предпочтительно это количество составляет самое большее приблизительно 80, 75, 70, 60 или 50 мас.%. Обычно это количество составляет по меньшей мере приблизительно 0,01, 0,02, 0,03 или 0,04 мас.%. Обычно это количество составляет самое большее приблизительно 40, 39, 38, 37 или 36 мас.%, чаще всего, самое большее приблизительно 35, 34, 33, 32, 31 или 30 мас.%. Специалист в данной области сумеет адаптировать количество NBPT с учетом способа получения и области применения твердых продуктов по изобретению таким образом, чтобы количество добавленного NBPT составляло приблизительно 900 мкг/кг мочевины.

Согласно одному из конкретных вариантов осуществления изобретения, количество соединений (c1), присутствующих в продуктах (II) и (III) по изобретению, составляет приблизительно от 0,001 до 1,5 мас.%, предпочтительно приблизительно от 0,01 до 1 мас.%. Концентрация NBPT в гранулах мочевины обычно составляет приблизительно от 0,04 до 0,1 мас.%. В случае, когда NBPT присутствует только во внешних слоях, его количество может составлять самое большее приблизительно 0,5, 0,4, 0,3 или 0,2 мас.%, вплоть самое большее приблизительно до 0,1, 0,09, 0,08, 0,07 или 0,06 мас.%. Часто присутствует по меньшей мере приблизительно 0,0001, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 0,02, 0,03 или 0,04 мас.% NBPT. Могут использоваться большие количества, например, в материалах-носителях для соединений (c1). Эти материалы могут содержать приблизительно от 0,1 до 85, 80, 75, 70, 65, 60 или 55 мас.% или предпочтительно до 50, 45, 40, 39, 38, 36, 37, 35, 34, 33, 32, 31 или 30 мас.% соединений (c1). Соединения (c1) в этом случае предпочтительно присутствуют в количестве по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 мас.%.

При наличии ингибиторов (c2) нитрификации они обычно присутствуют в количестве приблизительно от 0,01 до 85 мас.%, часто до 80 мас.%. Предпочтительно это количество составляет самое большее приблизительно 75, 70, 65, 60, 55 или 50 мас.%. Часто соединения (c) присутствуют в количестве приблизительно от 0,04 до 40 мас.%. Предпочтительно это количество составляет по меньшей мере приблизительно 0,1 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 0,2 мас.%. Обычно это количество составляет самое большее приблизительно 39, 38, 37 или 36 мас.%, чаще всего, самое большее приблизительно 35, 34, 33, 32, 31 или 30 мас.%.

В гранулах мочевины количество соединений (c2) часто составляет от 0,01 до 4 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 0,1 до 3 мас.%. Если соединение (c2) присутствует только во внешних слоях, его количество может быть меньше. Могут присутствовать большие количества, например, в материалах-носителях для соединений (c2). Эти материалы могут содержать приблизительно от 0,5 до 85, 80, 75, 70, 65, 60 или 55 мас.%, предпочтительно до 50, 45, 40, 39, 38, 36, 37, 35, 34, 33, 32, 31 или

30 мас.% соединений (с2). Согласно частному варианту осуществления изобретения, это количество составляет по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 мас.%.

Как правило, общее количество соединений (с) составляет самое большее приблизительно 85, 80, 75, 70, 65, 60 или 55 мас.%. Чаще всего, это количество составляет самое большее приблизительно 50, 45, 40, 35, 30 или вплоть до 25 мас.%. Однако согласно частному варианту осуществления изобретения соединения (с) присутствуют в количестве приблизительно от 15 до 50 мас.%, приблизительно от 20 до 50 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 25 до 40 мас.%.

Согласно частному варианту осуществления изобретения, соединения (с1) и/или соединения (с2) присутствуют в количестве приблизительно от 0,01 до 20 мас.%.

Во всех указанных выше случаях предпочтительным соединением (с1) является NBPT, а предпочтительным соединением (с2) является DCD. В контексте изобретения термин "NBPT" использован для обозначения не только N-(н-бутил)триамида тиофосфорной кислоты в его чистой форме, но также и для промышленных сортов, которые могут содержать определенное количество примесей. То же самое касается и "DCD".

Частный вариант осуществления изобретения относится к продуктам (II) или (III) по изобретению, содержащим NBPT, но не содержащим DCD. Другой частный вариант осуществления изобретения относится к продуктам (II) или (III), содержащим DCD, но не содержащим NBPT. Еще один частный вариант осуществления изобретения относится к продуктам (II) или (III), содержащим и NBPT и DCD.

Другой вариант осуществления изобретения относится к продуктам (II) или (III), не содержащим ни NBPT, ни DCD. Частный вариант осуществления изобретения относится к продуктам (II) или (III), в которых отсутствуют соединения (с). Но даже если соединения (с) присутствуют, возможны и предпочтительны продукты, по существу не содержащие органических растворителей, в том числе имеющих температуру кипения выше приблизительно 150°C. Предпочтительно продукты также по существу не содержат органических растворителей, в том числе имеющих температуру кипения выше приблизительно 125°C.

Согласно другому частному варианту осуществления изобретения, соединения (с1) и/или соединения (с2) присутствуют в количестве приблизительно от 2,5 до 50 мас.%. Предпочтительно соединения (с1) и/или соединения (с2) присутствуют в количестве по меньшей мере приблизительно 10, 11, 12, 13 или 14 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 15, 16, 17, 19, 19 или 20 мас.%, часто по меньшей мере приблизительно 25 мас.%. Согласно этому варианту осуществления, количество соединений (а) обычно составляет приблизительно от 1 до самое большее 15, 14, 13, 12, 11 или 10 мас.%. Согласно этому варианту осуществления, количество соединений (b) обычно составляет приблизительно от 1 до самое большее 15, 14, 13, 12, 11 или 10 мас.%. Сумма массовых процентов, разумеется, не превышает 100 мас.%.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, соединения (b) присутствуют в количестве по меньшей мере приблизительно 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 или приблизительно 5 мас.%. Наибольшее количество соединения (b) в продуктах (II) или (III) по изобретению составляет приблизительно от 2 до 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 34, 33, 32 или 31 мас.%. Количество соединений (b) часто составляет самое большее приблизительно 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, 21, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11 или 10 мас.%. Согласно частному варианту осуществления изобретения, количество соединения (b) составляет приблизительно от 2 до 90, 85 или 80 мас.%. Продукты (II) и (III), подлежащие использованию в качестве N&S удобрения, часто содержат самое большее приблизительно 85, 84, 83, 82 или 81 мас.%, вплоть до самое большее приблизительно до 80, 79, 78, 77, 76 или 75 мас.% мочевины. Часто используемым N&S удобрением является, например, удобрение 25-0-0-6S. Согласно этому варианту осуществления, соединения (с1) и/или соединения (с2) также могут присутствовать, хотя в этом нет необходимости. Соединения (с1), если они имеются, обычно присутствуют в количестве приблизительно от 0,01 до 0,1 мас.%. Соединения (с2), если они имеются, обычно присутствуют в количестве приблизительно от 0,1 до 4 мас.%. Сумма массовых процентов, разумеется, не превышает 100 мас.%.

Частный вариант осуществления изобретения относится к гранулам мочевины, содержащим соединения (b) и соединения (с1) и/или соединения (с2). Предпочтительно гранула мочевины по изобретению имеет содержание N (азота) по меньшей мере приблизительно 35, 36 или 37 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 38 или 39 мас.% или более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 40, 41 или 42 мас.%.

Количество воды (е) в продуктах (II) или (III) по изобретению после сушки обычно составляет приблизительно от 0,01 до 10 мас.%, предпочтительно приблизительно от 0,02 до 8 мас.%. Конечное содержание воды в продуктах (II) или (III) предпочтительно составляет менее приблизительно 8 мас.%, предпочтительно менее приблизительно 7, 6, 5, 4 или 3 мас.%. Более предпочтительно содержание воды составляет менее приблизительно 2, 1,5 или 1 мас.%. Согласно частному варианту осуществления, содержание воды составляет менее приблизительно 0,5, 0,4, 0,3 или вплоть до 0,2 мас.%. Термин "содержание воды" относится в данном контексте к содержанию свободной воды, определяемой при помощи метода Карла Фишера.

Согласно частному варианту осуществления изобретения, вода и соединения (а)+(b) являются ос-

новными компонентами продуктов (II) или (III) по изобретению. Предпочтительно сумма их массовых процентов ( $a+b+e$ ) составляет по меньшей мере приблизительно 80 мас.%, чаще всего по меньшей мере приблизительно 85 мас.%. Обычно эта сумма составляет по меньшей мере приблизительно 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или 99 мас.%, и, в частности, эта сумма может быть равной 100 мас.%. Разумеется, сумма массовых процентов  $a+b+c+d+e$  не будет превышать 100 мас.%.  
Продукты (II) или (III) по изобретению имеют множество различных применений и могут широко варьироваться по составу. Однако обычно сумма массовых процентов  $a+b+c+d+e$  составляет по меньшей мере приблизительно 80, 85, 90 или вплоть до 95%. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, например, сумма массовых процентов  $a+b+c+d+e=100\%$ , тогда как в других вариантах осуществления сумма  $a+b+c+e=100\%$ , сумма  $a+b+d+e=100\%$ , сумма  $a+b+c+e=100\%$ , сумма  $a+b+e=100\%$  (сюда включены возможные примеси и возможные побочные продукты разложения).

Продукты (II) или (III) по изобретению обычно содержат менее приблизительно 5 мас.% побочных продуктов окисления соединений (b). Примеры побочных продуктов окисления включают соответствующие сульфаты и/или сульфиты, а также элементарную серу. Предпочтительно менее приблизительно 3 мас.%, более предпочтительно менее приблизительно 2 мас.% или даже, более предпочтительно менее приблизительно 1 мас.% таких побочных продуктов окисления соединений (a) образуется во время процесса сушки. Хотя продукты (II) и (III) по изобретению можно легко комбинировать с UAN, сами продукты обычно практически не содержат UAN. Сами по себе они являются достаточно устойчивыми. Как правило, они содержат менее приблизительно 1 мас.% UAN. Предпочтительно они содержат менее приблизительно 0,5 мас.%, более предпочтительно менее приблизительно 0,1 мас.% UAN относительно общей массы продукта [в случае продукта (I), (II) или (III)].

Продукты (II) или (III) по изобретению, как правило, имеют более высокое содержание N и S. В любом случае в конечных продуктах будет повышенное количество питательных веществ (N, S, Ca, Mg и K) из-за выпаривания и концентрации.  
Согласно другому частному варианту осуществления, продукты по изобретению представляют собой твердые тиосульфаты, в зависимости от типа присутствующих соединений (b). В таких продуктах содержание соединений (a) и, если присутствуют, соединений (c) и/или (d) обычно является низким.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, по меньшей мере соединения (a) и (b) распределены по существу гомогенно в продуктах (II) или (III) по изобретению. Кроме того, соединения (c) и/или (d), если они присутствуют, могут быть распределены по существу гомогенно в продуктах (II) или (III). В качестве альтернативы соединения (c) и/или (d) могут присутствовать в основном во внешних слоях образующихся твердых частиц и/или они могут присутствовать в покрытии, нанесенном на образующиеся твердые частицы, например на гранулу мочевины. В качестве альтернативы все соединения (a) и (b) и, если они присутствуют, (c) и/или (d) могут присутствовать в основном во внешних слоях образующихся твердых частиц и/или они могут присутствовать в покрытии, нанесенном на образующиеся твердые частицы, например на гранулу мочевины.

Таким образом, возможны различные формы и варианты, в зависимости от того, как и в какой момент были добавлены различные соединения.

Широкий диапазон конечного применения.  
Удобрения.  
Продукты (I), (II) и (III) по изобретению имеют широкое применение и, в частности, хорошо подходят для применения в композициях удобрений или в качестве композиций удобрений. Было обнаружено, что они хорошо совместимы со стандартными жидкими и твердыми NPK-удобрениями или ингредиентами удобрений.  
Вследствие этого также предложена композиция удобрения, жидкая или твердая, включающая водную композицию (I) и/или продукт (II) или (III) по изобретению. Как правило, такая композиция удобрения содержит по меньшей мере одно дополнительное удобряющее соединение, отличное от соединений (I), (II) и (III) по изобретению. Это другое удобрение может быть стандартным NPK-удобрением, жидким или твердым. Подходящие удобрения, с которыми могут быть смешаны продукты по изобретению, указаны выше.

В частности, в изобретении предложена жидкая композиция удобрения, включающая материалы (I), (II) или (III) по изобретению. Продукты (I), (II) или (III) по изобретению при добавлении их в жидкое удобрение перед добавлением предпочтительно повторно растворяют в воде или другой подходящей жидкости, возможно, UAN (удобрении на мочевино-аммониевом нитрате). Жидкая композиция удобрения по изобретению может содержать дополнительные стандартные ингредиенты, такие как UAN (например, UAN 28, UAN 32 и т.д.). Другими жидкими удобрениями, с которыми совместимы продукты по изобретению, являются жидкие полифосфаты аммония (APP), моноаммонийфосфаты (MAP), диаммонийфосфаты (DAP), мочевино-триазоновые жидкие удобрения, такие как N-SURE® и т.д. Возможно, жидкое удобрение также может содержать некоторое количество твердых удобрений, таких как дополнительная мочевина, твердый сульфат аммония, твердый сульфат магния, твердый сульфат калия, твердый нитрат аммония, твердый нитрат кальция, твердый нитрат калия и т.д.

В изобретении также предложена твердая композиция удобрения, включающая материалы по изобретению.

В частности, в изобретении предложена жидкая композиция удобрения, включающая материалы (I), (II) или (III) по изобретению. Продукты (I), (II) или (III) по изобретению при добавлении их в жидкое удобрение перед добавлением предпочтительно повторно растворяют в воде или другой подходящей жидкости, возможно, UAN (удобрении на мочевино-аммониевом нитрате). Жидкая композиция удобрения по изобретению может содержать дополнительные стандартные ингредиенты, такие как UAN (например, UAN 28, UAN 32 и т.д.). Другими жидкими удобрениями, с которыми совместимы продукты по изобретению, являются жидкие полифосфаты аммония (APP), моноаммонийфосфаты (MAP), диаммонийфосфаты (DAP), мочевино-триазоновые жидкие удобрения, такие как N-SURE® и т.д. Возможно, жидкое удобрение также может содержать некоторое количество твердых удобрений, таких как дополнительная мочевина, твердый сульфат аммония, твердый сульфат магния, твердый сульфат калия, твердый нитрат аммония, твердый нитрат кальция, твердый нитрат калия и т.д.

В изобретении также предложена жидкая композиция удобрения, включающая материалы по изобретению.

В изобретении также предложена твердая композиция удобрения, включающая материалы по изобретению.

бретению, в частности продукты (II) или (III) по изобретению. Такие материалы могут легко смешиваться со стандартными твердыми удобрениями, такими как сухая мочевины, твердый сульфат аммония, твердый сульфат магния, твердый сульфат калия, твердый нитрат аммония, твердый нитрат кальция, твердый нитрат калия и т.д.

Частным случаем удобрения по изобретению является защищенная мочевины, содержащая по меньшей мере один тиосульфат (b1) в количестве, в котором они оказывают ингибирующее действие на уреазу и/или нитрификацию. Такой вид удобрения на основе мочевины обычно имеет форму гранул мочевины. Такая гранула мочевины необязательно может также содержать NBPT и/или DCD. Согласно варианту осуществления изобретения, гранула мочевины содержит NBPT, DCD или их смесь. Согласно частному варианту осуществления изобретения, гранула мочевины содержит NBPT. Согласно еще одному частному варианту осуществления изобретения, гранула мочевины по существу не содержит NBPT, предпочтительно не содержит NBPT. Согласно другому частному варианту осуществления изобретения, гранула мочевины не содержит ни NBPT, ни DCD.

Частный вариант осуществления изобретения относится к продуктам (I), (II) или (III) по изобретению, которые можно охарактеризовать как жидкие или твердые носители для ингибиторов азота, таких как NBPT и/или DCD. Эти материалы-носители могут быть включены в жидкие и/или в твердые удобрения. Преимущество продуктов по изобретению заключается в том, что для них требуется меньше органических растворителей, таких как NMP, ДМСО и т.д. Для получения материалов по изобретению возможно и предпочтительно использовать "сухой" NBPT и/или сухой DCD, без какого-либо жидкого или твердого носителя.

Далее изобретение будет пояснено с помощью следующих примеров, не ограничиваясь ими.

### **Описание примеров осуществления изобретения**

Общий план.

В дальнейшем определенное количество сухой мочевины смешивали с соответствующим тиосульфатом, таким как тиосульфат аммония, тиосульфат калия, тиосульфат кальция, тиосульфат магния. Добавляли DCD и NBPT в сухой форме. Были приготовлены твердые продукты с различными количествами соединений (a), (b) и (c), и было установлено, что все они имеют хорошую сохраняемость при хранении в герметизированном контейнере.

На всех этапах изобретения и в разделе "Примеры" использовались следующие методы.

Определение азота в удобрениях по Кьельдалю осуществляли в соответствии с методом АОАС 978.02 (стандарт, разработанный Международной Ассоциацией Официальных Сельскохозяйственных Химиков - АОАС International).

Количество серы (S) определяли с помощью гравиметрического метода АОАС № 980.02.

Если не указано иное, количество тиосульфатов определяли с помощью ионной хроматографии с использованием колонки AS11 4×250 мм с защитной колонкой AG11 4×50 мм. Подвижная фаза: 20 мМ КОН (изократический). Скорость потока: 1 мл/мин. Детектирование: проводимость.

Количество калия (K) определяли методом ААС (англ. Atomic Absorption Spectroscopy - атомно-абсорбционная спектроскопия).

Содержание воды измеряли в соответствии с методом Карла Фишера.

Пример 1.

40 г 24% водного раствора тиосульфата кальция смешивали с 60 г сухой мочевины (содержащей самое большее приблизительно 1 мас.% биурета). Полученную смесь нагревали. При температуре приблизительно 60°C вся мочевины растворялась. Нагревание продолжали и смесь нагревали до температуры приблизительно 100°C, пока в ней не начинали образовываться твердые частицы. Анализ методом ионной хроматографии показал приблизительно 14 мас.% тиосульфата кальция в твердом продукте. Общее содержание азота в полученном твердом продукте составило приблизительно 39 мас.%.

Повторяли то же самое, но при использовании вакуума приблизительно 0,7 бар (22 мм рт.ст.). Вакуумирование позволило снизить температуру нагревания приблизительно до 80°C.

Пример 2.

40 г 24 мас.% водного раствора тиосульфата кальция смешивали с 55 г сухой мочевины, 1 г твердого NBPT и 4 г твердого DCD. Смесь нагревали в вакууме или без вакуума, как указано выше, и удаляли воду. Полученное твердое вещество дополнительно сушили на воздухе и упаковывали как таковое. Твердый продукт содержит приблизительно 14 мас.% тиосульфата кальция.

Пример 3.

Смешивали 80 г 50 мас.% тиосульфата аммония и 20 г сухой мочевины, и удаляли воду нагреванием при температуре приблизительно 100-105°C. Полученное твердое вещество дополнительно сушили на воздухе и упаковывали как таковое. Твердый продукт содержит приблизительно 67 мас.% тиосульфата аммония.

Пример 4.

Смешивали 197,6 г мочевины, 199,46 г воды, 0,999 г NBPT, 3,95 г DCD и 52,4 г 50 мас.% тиосульфата аммония. Общий объем составил 400 мл. Теоретически это обеспечивает смесь 20-0-0-3S-1 мас.% NBPT - 4 мас.% DC в жидком состоянии. Смесь нагревали при температуре приблизительно 100-110°C.

Объем уменьшали от 400 до приблизительно 180 мл. Смесь становилась мутной, в растворе образовывались твердые частицы. Нагревание прекращали, смесь охлаждали при комнатной температуре. Полученное твердое вещество дополнительно сушили на воздухе и упаковывали как таковое. Твердый продукт содержит приблизительно 11,6 мас.% тиосульфата аммония.

Пример 5.

Крупномасштабные образцы получали с использованием сушилки-реактора Kemutec емкостью 400 л. Твердое перемешивающее устройство выскребает продукт из внутренней части реактора и измельчает его. Сушилка может быть вакуумирована для сушки, что позволяет понизить температуру сушки до 70°C.

Сначала в реактор загружают тиосульфат, мочевины и некоторое количество дополнительной воды. При температуре приблизительно 60°C, когда все содержимое находится в растворе, воду выпаривают в вакууме при перемешивании с низкой скоростью. После выпаривания реактор охлаждают до температуры приблизительно 25°C и стравливают вакуум потоком N<sub>2</sub>. Во избежание получения более крупных комков продукт просеивают (через сито 5 мм).

Таким способом получали продукты на основе тиосульфата кальция-мочевины, содержащие соответственно 4, 6 и 8 мас.% CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Готовили один образец, содержащий 6 мас.% CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1 мас.% NBPT. Аналогичным образом таким же способом получали продукты на основе тиосульфата аммония-мочевины, содержащие соответственно 5, 10 и 15 мас.% (NH<sub>4</sub>). Все они были стабильными после сушки: не наблюдалось ни разложения, ни обесцвечивания. Количество остаточной свободной воды варьировалось от 0,4 до 0,1 мас.%.

Жидкие и твердые конечные удобрения.

Пример 8. Смесь мочевины, CaTs®, NBPT и DCD: 15-0-0+4Ca+0,0375 NBPT и 0,75 DCD.

| <u>Продукт</u>   | <u>фунт/т</u> |
|------------------|---------------|
| Мочевина         | 643           |
| CaTs®            | 1333          |
| NBPT             | 0,75          |
| DCD              | 15,0          |
| Добавленная вода | 8,25          |

Пример 9. Смесь мочевины, KTS®, NBPT, DCD: 21-0-10+0,0525 NBPT+0,75 DCD.

| <u>Продукт</u>   | <u>фунт/т</u> |
|------------------|---------------|
| Мочевина         | 867,4         |
| KTS®             | 800           |
| NBPT             | 1,0           |
| DCD              | 21,0          |
| Добавленная вода | 310,6         |

Пример 10. Смесь мочевины, MagThio®, NBPT и DCD: 15-0-0+2,0Mg+0,037 NBPT+1,15 DCD.

| <u>Продукт</u>   | <u>фунт/т</u> |
|------------------|---------------|
| Мочевина         | 630           |
| MagThio®         | 1000          |
| NBPT             | 0,75          |
| DCD              | 15,0          |
| Добавленная вода | 354,25        |

Пример 11. Смесь мочевины, Thio-Sul®, NBPT и DCD: 20-0-0+8S+0,037NBPT+1,0 DCD.

| <u>Продукт</u>   | <u>фунт/т</u> |
|------------------|---------------|
| Мочевина         | 680           |
| Thio-Sul®        | 615           |
| NBPT             | 0,78          |
| DCD              | 20            |
| Добавленная вода | 684,4         |

В соответствии с правилами по внесению удобрений все проценты для NBPT и DCD в примерах 8-11 выражены относительно общей массы продукта. Удаление воды из жидких смесей, описанных в данной работе, приводит к образованию твердых частиц согласно изобретению.

Количество соединений (b) в пересчете на сухой вес составляет приблизительно 16,7 мас.% в примере 8; приблизительно 20 мас.% в примере 9, приблизительно 9,5 мас.% в примере 10 и приблизительно 17,8 мас.% в примере 11.

Выше "CaTs®" относится к торговому наименованию коммерческого 24-25 мас.% тиосульфата кальция; "KTS®" относится к торговому наименованию коммерческого 50 мас.% раствора тиосульфата калия; "MagThio®" относится к торговому наименованию коммерческого 24 мас.% раствора тиосульфата магния; и "Thio-Sul®" относится к коммерческому 57-60 мас.% раствору тиосульфата аммония.

## Пример 12. Стабильность тиосульфата.

В соответствии с примером 5 были получены следующие продукты на основе тиосульфата кальция-мочевины:

продукты на основе тиосульфата кальция-мочевины, содержащие 2 мас.%  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ;

продукты на основе тиосульфата кальция-мочевины, содержащие 4 мас.%  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ;

продукты на основе тиосульфата кальция-мочевины, содержащие 6 мас.%  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ .

В соответствии с методикой, аналогичной описанной в примере 3, были получены следующие продукты на основе тиосульфата аммония-мочевины:

продукт на основе тиосульфата аммония-мочевины, содержащий 10 мас.%  $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

продукт на основе тиосульфата аммония-мочевины, содержащий 15 мас.%  $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

продукт на основе тиосульфата аммония-мочевины, содержащий 20 мас.%  $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Измеряли стойкость продуктов при хранении применительно к стабильности содержания  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  или  $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$  в продукте. Измерения проводили через 0 месяцев после получения (т.е. начальное содержание  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  или  $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), через 2 месяца после получения, через 4 месяца после получения. Образцы хранили при комнатной температуре (приблизительно от 18 до 25°C) в закрытых контейнерах из полиэтилена.

Количество тиосульфатов измеряли в соответствии со следующим методом Американского национального института стандартизации: Технические характеристики для раствора тиосульфата аммония фотографического класса; Процедура No. ANSI-PH4.252-1980; 1980.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

| Образец             |   | 0 месяцев | 2 месяца | 4 месяца |
|---------------------|---|-----------|----------|----------|
| CaTs® 2%            | $\text{CaS}_2\text{O}_3$                      | 2,1       | 2,0      | 2,0      |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 0,8       | 0,2      | 0,2      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |
| CaTs® 4%            | $\text{CaS}_2\text{O}_3$                      | 3,7       | 3,7      | 3,6      |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 0,8       | 0,2      | 0,3      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |
| CaTs® 6%            | $\text{CaS}_2\text{O}_3$                      | 6,2       | 6,0      | 5,9      |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 0,8       | 0,2      | 0,2      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |
| Thio-Sul® 10%       | $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$         | 9,8       | 9,7      | 9,5      |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 2,1       | 1,9      | 1,6      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |
| Thio-Sul® 15%       | $\text{C}(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 15,1      | 15,1     | 15,0     |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 2,7       | 2,3      | 2,3      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |
| Thio-Sul® 20%       | $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$         | 18,6      | 18,9     | 18,5     |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 3,1       | 2,8      | 2,7      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |
| Thi-Sul® 20% + NBPT | $(\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$         | 18,1      | 17,8     | 18,0     |
|                     | $\text{H}_2\text{O}$                          | 2,8       | 2,4      | 2,3      |
|                     | Цвет  | белый     | белый    | белый    |

## Пример 13. Стабильность тиосульфата.

Оценивали продукты на основе тиосульфата кальция-мочевины, чтобы определить, образуется ли при хранении элементарная сера.

Образцы получали растворением 12,5, 25 и 50 г сухого продукта на основе тиосульфата кальция/мочевины с различными соотношениями CaTs®/мочевина (см. табл. 2) в 87,5, 75 и 50 г воды соответственно с получением 12,5, 25 и 50% раствора соответственно. После растворения все образцы были прозрачными, без каких-либо видимых частиц. Образцы хранили в закрытых контейнерах из стекла в течение 5 месяцев. Через 5 месяцев образцы исследовали на наличие в них элементарной серы. При наличии элементарная сера видна невооруженным глазом в виде осажденных частиц. Прозрачный раствор означает, что элементарная сера практически не образуется. Результаты представлены в табл. 2.

Количество тиосульфатов измеряли в соответствии со следующим методом Американского национального института стандартизации; Технические характеристики для раствора тиосульфата аммония фотографического класса; Процедура No. ANSI-PH4.252-1980; 1980 (American National Standards Institute; SPECIFICATION FOR PHOTOGRAPHIC GRADE AMMONIUM THIOSULFATE SOLUTION; Procedure # ANSI-PH4.252-1980; 1980).

Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Образец                           | 12,5% раствор                       | 25% раствор                         | 50% раствор                         |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| CaTs®/мочевина,<br>2/98 мас./мас. | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор |
| CaTs®/мочевина,<br>4/96 мас./мас. | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор |
| CaTs®/мочевина,<br>6/94 мас./мас. | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор | Прозрачный<br>бесцветный<br>раствор |

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Продукт, представляющий собой удобрение на основе тиосульфата-мочевины, содержащий:
  - одно или более соединений (а), содержащих мочевины,
  - один или более тиосульфатов (b1), где количество воды (е) в продукте составляет менее 10 мас.%;
  - где соединения (а) выбраны из мочевины (a1), и/или мочевино-альдегидных продуктов (a2), и/или мочевино-триазоновых соединений (a3); и
  - где одно или более соединений (а), содержащих мочевины, и один или более тиосульфатов (b1) распределены по существу равномерно по всему продукту;
  - где количество мочевины в продукте составляет по меньшей мере 1 мас.% и самое большее 99 мас.%;
  - где один или более тиосульфатов (b1) присутствуют в количестве по меньшей мере 2 мас.%;
  - где соотношение одного или более соединений, содержащих мочевины, и одного или более тиосульфатов (b1) составляет от 10:90 до 90:10,
  - причем продукт на основе тиосульфата-мочевины имеет форму твердых частиц, где по меньшей мере соединения (а) и (b1) распределены по существу равномерно внутри твердых частиц;
  - при условии, что если один или более тиосульфатов (b1) представляет собой тиосульфат аммония, то количество мочевины в продукте составляет самое большее 90 мас.%.
    2. Продукт по п.1, где если один или более тиосульфатов (b1) представляет собой тиосульфат аммония, то количество мочевины в продукте составляет самое большее 85 мас.%.
      3. Продукт по любому из п.1 или 2, дополнительно содержащий один или более ингибиторов (с1) уреазы и/или ингибиторов (с2) нитрификации, отличающихся от одного или более тиосульфатов (b1).
      4. Продукт по любому из предшествующих пунктов, где количество воды (е) в продукте составляет менее 5 мас.%.
        5. Продукт по любому из предшествующих пунктов, где соотношение мочевины (a1) и одного или более тиосульфатов (b1) соответственно составляет от 15:85 до 85:15.
        6. Продукт по любому из предшествующих пунктов, где сумма массовых процентов соединений (а)+(b)+(е) составляет по меньшей мере 90 мас.%.
          7. Продукт по любому из предшествующих пунктов, не содержащий ни NBPT (N-(н-бутил)триамид тиофосфорной кислоты), ни DCD (дициандиаמיד).
          8. Продукт по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащий менее 3 мас.% побочных продуктов окисления одного или более тиосульфатов (b1).
          9. Продукт по любому из предшествующих пунктов, представленный в виде гранулы мочевины, содержащей N (азот) в количестве по меньшей мере 35 мас.%.
            10. Продукт по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий нанесенное на него покрытие, где в составе покрытия присутствуют одно или более соединений (а), содержащих мочевины, и/или один или более тиосульфатов (b1).
            11. Способ получения продукта на основе тиосульфата-мочевины по любому из предшествующих пунктов, при этом указанный способ включает стадии:
              - (i) обеспечение смеси одного или более соединений (а), содержащих мочевины, с одним или более соединениями (b1), причем указанная смесь содержит воду (е),
              - (iv) получение по существу гомогенной смеси,
              - (v) удаление из этой смеси воды до получения продукта с содержанием воды самое большее 10 мас.%;
              - где соединения (а) выбраны из мочевины (a1), и/или мочевино-альдегидных продуктов (a2), и/или мочевино-триазоновых соединений (a3);
              - где полученный продукт содержит мочевины в количестве по меньшей мере 1 мас.% и самое большее 90 мас.%;
              - при условии, что если один или более тиосульфатов (b1) представляет собой тиосульфат аммония, то количество мочевины в продукте составляет по меньшей мере 1 мас.%.
                12. Способ по п.11, где количество воды (е) в продукте составляет менее 5 мас.%.
                  13. Способ по п.11 или 12, где на стадии (i) один или более тиосульфатов (b1) представлены в виде

раствора в воде и/или где на стадии (i) один или более тиосульфатов (b1) представлены в твердой форме, и при этом на стадии (i) один или более тиосульфатов (b1) добавляют в жидкую мочевины.

14. Способ по любому из пп.11-13, где температура смеси, содержащей одно или более соединений (a), содержащих мочевины, и/или один или более тиосульфатов (b1), не превышает 250°C.

15. Способ по п.14, где температура смеси, содержащей одно или более соединений (a), содержащих мочевины, и/или один или более тиосульфатов (b1), не превышает 85°C.

16. Способ по любому из пп.11-15, дополнительно включающий стадию гранулирования.

17. Композиция удобрения, включающая продукт по любому из пп.1-10 и по меньшей мере одно другое удобрение, отличное от этого продукта, выбранное из группы, включающей стандартные NPK (азотно-фосфорно-калийные) удобрения, полифосфаты аммония (APP), моноаммонийфосфаты (MAP), диаммонийфосфаты (DAP), мочевино-триазоновые жидкие удобрения, выбранные из N-SURE®, твердого сульфата аммония, твердого сульфата магния, твердого сульфата калия, твердого нитрата аммония, твердого нитрата кальция, твердого нитрата калия.

18. Композиция удобрения, включающая продукт, полученный способом в соответствии с любым из пп.11-16, и по меньшей мере одно другое удобрение, отличное от этого продукта, выбранное из группы, включающей стандартные NPK (азотно-фосфорно-калийные) удобрения, полифосфаты аммония (APP), моноаммонийфосфаты (MAP), диаммонийфосфаты (DAP), мочевино-триазоновые жидкие удобрения, выбранные из N-SURE®, твердого сульфата аммония, твердого сульфата магния, твердого сульфата калия, твердого нитрата аммония, твердого нитрата кальция, твердого нитрата калия.

19. Составной комплект, представляющий собой удобрение, включающий продукт по любому из пп.1-10 вместе со стабилизирующей азот композицией, содержащей NBPT (N-(н-бутил)триамид тиофосфорной кислоты) и/или DCD (дициандиамида), и дополнительно включающий инструкции по смешиванию и применению этих материалов в качестве жидкого или твердого удобрения.

20. Составной комплект, представляющий собой удобрение, включающий продукт, полученный способом в соответствии с любым из пп.11-16, вместе со стабилизирующей азот композицией, содержащей NBPT (N-(н-бутил)триамид тиофосфорной кислоты) и/или DCD (дициандиамида), и инструкцию по смешиванию и применению этих материалов в качестве жидкого или твердого удобрения.

