



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I662011 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：107132279

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl. : **C05G5/00 (2006.01)** **B05D1/02 (2006.01)**
B01J8/24 (2006.01) **C09D123/00 (2006.01)**
C09D7/65 (2018.01) **C08G81/00 (2006.01)**
C09D7/61 (2018.01)

(30)優先權：2017/09/13 南韓 10-2017-0117392

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓(72)發明人：金美喜 KIM, MIHEE (KR)；朱孝叔 JOO, HYO SOOK (KR)；朴恩敬 PARK, EUN
KYOUNG (KR)；崔賢 CHOI, HYEON (KR)；尹基烈 YOON, KI YOUL (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 105636922A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

包括三嵌段共聚物之具有降低的漂浮性的控釋型肥料及其製備方法

CONTROLLED-RELEASE TYPE FERTILIZER WITH DECREASED FLOATING PROPERTY
COMPRISING TRI-BLOCK COPOLYMER AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(57)摘要

本發明是關於一種具有顯著降低的漂浮性的控釋型肥料，包括：粒狀肥料核心；塗層（殼），形成於粒狀肥料核心的表面上，且包括烯烴類樹脂；以及添加劑，附著於塗層上，且包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷（EO-PO-EO）或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷（PO-EO-PO）三嵌段共聚物。

The present invention relates to a controlled-release type fertilizer with outstandingly decreased floating property, comprising a granular fertilize core; a coating layer(shell) formed on the surface of the granular fertilizer core, and comprising olefin-based resin; and additives attached on the coating layer, and comprising ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide(EO-PO-EO) or propylene oxide-ethylene oxide-propylene oxide(PO-EO-PO) tri-block copolymer.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 包括三嵌段共聚物之具有降低的漂浮性的控釋型肥料及其製備方法

【英文發明名稱】 CONTROLLED-RELEASE TYPE FERTILIZER WITH DECREASED FLOATING PROPERTY COMPRISING TRIBLOCK COPOLYMER AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

【技術領域】

【0001】 相關申請案的交叉參考

【0002】 本申請案主張 2017 年 9 月 13 日在韓國智慧財產局申請的韓國專利申請案第 10-2017-0117392 號的權益，所述申請案的揭露內容以全文引用的方式併入本文中。

【0003】 本發明是關於一種具有降低的漂浮性的控釋型肥料及一種用於製備其的方法。更特定言之，本發明是關於一種控釋型肥料，其中藉由短暫且簡單混合來降低現有控釋型肥料的漂浮性，以及用於製備所述控釋型肥料的方法。

【先前技術】

【0004】 為了節省施肥的勞力或根據植物的生長及發育顯現肥料的效果，已開發出各種控釋型肥料。

【0005】 代表性控釋型肥料包含表面塗佈有各種樹脂或無機物質的經塗佈肥料，且例如，經塗佈肥料意謂其中肥料組分的溶解速度

藉由使用諸如丙烯酸樹脂、聚胺基甲酸酯、聚烯烴樹脂等特定聚合物樹脂塗佈常見速效肥料的表面達一定厚度而受控制，且因此，在農作物的整個生長及發育週期期間肥料組分以所需量緩慢釋放的肥料。由於經塗佈粒狀肥料在農作物的整個生長及發育週期期間可持續肥料效率，故施肥的次數減少且施肥勞動力減少，且農作物的肥料利用效率增加至最大，因此減少肥料養分對河流或地下水的污染，且因此，視為迄今為止所開發的肥料當中的最佳肥料。然而，這類控釋型肥料的塗料大部分由不具有親水性的樹脂組成，且因此，存在在施肥期間肥料漂浮在雨水或水中的問題。

【0006】 為了解決所述問題，在先前技術中，開發了藉由將諸如親水性界面活性劑、陰離子界面活性劑等添加劑或諸如 SiO_2 等無機粉末附著在肥料表面上來防止漂浮的技術。

【0007】 然而，由於具有高 HLB 的界面活性劑是親水性的，仍存在肥料漂浮或界面活性劑溶於水中的可能性，且無機粉末可能不充分地附著至肥料表面且粉末可能在製程期間或在使用肥料時脫落。

【發明內容】

【0008】 [技術問題]

【0009】 本發明的目標在於提供一種控釋型肥料，所述控釋型肥料實現控釋型肥料中需要的釋放可控性和生產率，且同時，由於肥料在施肥之後幾乎不漂浮而具有降低的漂浮性。

[技術解決方案]

【0010】 為實現所述目標，本發明的一個態樣是關於一種控釋型

肥料，包括：粒狀肥料核心；塗層（殼），形成於粒狀肥料核心的表面上，且包括烯烴類樹脂；以及添加劑，附著於塗層上，且包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷（EO-PO-EO）或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷（PO-EO-PO）三嵌段共聚物。

【0011】 本發明的另一態樣是關於一種用於製備控釋型肥料的方法，所述控釋型肥料具有包括三嵌段共聚物的添加劑。

【0012】 在下文中，將詳細闡述本發明。

【0013】 特定言之，根據本發明的控釋型肥料包括依序在粒狀肥料核心的表面上的塗層以及添加劑附著層，所述塗層包括烯烴類樹脂，所述添加劑附著層包括 EO-PO-EO 或 PO-EO-PO 三嵌段共聚物。

【0014】 在本發明中，肥料可以是各種已知肥料，例如，尿素或複合肥料。

【0015】 烯烴類樹脂可以是聚烯烴或烯烴與乙烯-乙酸乙烯酯的共聚物，但不限於此。較佳地，聚烯烴可以是高密度或低密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚丁烯、丁烯-乙烯共聚物、丁烯-丙烯共聚物。在本發明中，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物是包括乙烯及乙酸乙烯酯的共聚物，且乙酸乙烯酯的含量及分子量不受特定限制。

【0016】 根據較佳實施例，按肥料的總重量計，包括烯烴類樹脂的塗層的量是 1 重量%至 20 重量%，較佳 2 重量%至 15 重量%。根據特定實施例，烯烴類樹脂塗佈在粒狀肥料核心上以形成膜（殼），且因此，肥料包含於所述膜中。

【0017】 在本發明中，在其中粒狀肥料核心包含於包括烯烴類樹

脂的膜中的肥料的表面上，另外塗佈有包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷(EO-PO-EO)或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷(PO-EO-PO)三嵌段共聚物的添加劑。

【0018】 在 EO-PO-EO 或 PO-EO-PO 三嵌段共聚物中，對應於疏水性基團的 PO 的重量平均分子量較佳為 950 至 4000，且三嵌段共聚物的 HLB 值較佳為 1 至 10。並且，較佳的是，按三嵌段共聚物的總重量計，EO 的含量為 5 重量%至 50 重量%。

【0019】 在先前文獻中，為降低粒狀肥料的漂浮性，已提出一種在肥料的表面上附著或混合 HLB 為 6 至 16 或大於 16 的親水性界面活性劑的方法。然而，EO-PO-EO 或 PO-EO-PO 三嵌段共聚物（用於本發明中的界面活性劑）的 HLB 為 1 至 10，更佳 1 或大於 1 以及 5 或小於 5，且對應於疏水性基團的 PO 的重量平均分子量較佳為 950 至 4,000，更佳 1500 或大於 1500 以及 4000 或小於 4000。較佳的是，按三嵌段共聚物的總重量計，疏水性基團的含量為 50 重量%至 95 重量%。並且，較佳的是，親水性基團 EO 的重量平均分子量為 50 至 2000，且較佳的是，按三嵌段共聚物的總重量計，親水性基團的含量為 5 重量%至 50 重量%。若疏水性基團的長度太短，則至肥料表面的附著並不佳，且因此，其不適用於在短時間內混合，且若長度太長，則與水的親和力可降低，且因此降低漂浮性的效果可能較低。

【0020】 此外，確認在以上重量範圍下包含親水性基團的情況下，即使藉由短時間的弱混合，添加劑亦極有效地附著於肥料的表面上。並且，若親水性基團 EO 的量大於 50 重量%，則至疏水性肥料表面的附著相當弱，且若其小於 5 重量%，則不存在降低漂浮性

的效果。因此，需要疏水性肥料表面的附著力與降低漂浮的親水性之間的合適平衡。根據本發明的一個實施例，確認不同於先前報導，即使 HLB 值較高，在不滿足定義於本發明中的疏水性基團及親水性基團的性質情況下，粒狀肥料漂浮的預防效果較低。

【0021】 並且，按控釋型肥料的總重量計，EO-PO-EO 或 PO-EO-PO 三嵌段共聚物的引入量為 0.025 重量%至 0.5 重量%。並且，若其小於 0.025 重量%，則量並不足夠，且因此，難以促進肥料表面上的親水性，且若引入的量大於 0.5 重量%，則即使漂浮性降低，但可能引起肥料的固結，且由於界面活性劑自身相對昂貴，超出必要引入所述界面活性劑是不合適的。

【0022】 根據較佳實施例，為了更有效地降低控釋型肥料的漂浮性，塗層可更包括無機粉末。此類無機粉末較佳可為在表面上具有羥基的親水性無機粉末，且更佳為沈澱矽石。在根據本發明的特定實例中，使用贏創公司（Evonik company）的 Sipernat 22S。較佳地，無機粉末具有 100 平方公尺/公克至 500 平方公尺/公克的比表面積及 1 微米至 500 微米的顆粒大小。若無機粉末的比表面積小於 100 平方公尺/公克，則表面上暴露的親水性部分可能並不足夠，且因此，與水的親和力可能較低且漂浮性降低效果可能降低，且若所述比表面積大於 500 平方公尺/公克，則比重通常較低，因此導致處理困難。若顆粒大小小於 1 微米，則精細粉末可被吹動，且因此，可處理性可能降低，且若顆粒大小大於 100 微米，則可能難以充分地附著於肥料表面上。按控釋型肥料的總重量計，無機粉末的引入量較佳為 0.01 重量%至 1 重量%。並且，若其小於 0.01 重量%，則量並不足夠，且因此，與水的親和力降低，且漂浮性降低效

果較低，且若其大於 1 重量%，則即使漂浮性降低，但引起超出必要附著的無機粉末的連續脫離，且因此，製程粉塵被吹動，或可引起施肥機器的故障。

【0023】 根據較佳實施例，本發明的控釋型肥料包括附著於表面上的液體添加劑，包括 EO-PO-EO 或 PO-EO-PO 三嵌段共聚物和/或無機粉末。若添加劑是液體，則可混合性極佳，且因此，可甚至藉由簡單混合均勻地附著至粒狀肥料，因此顯著地降低漂浮性。

【0024】 根據另一態樣，本發明是關於一種用於製備控釋型肥料的方法，包括以下步驟：

i) 用包括烯烴類樹脂的塗料組成物塗佈粒狀肥料核心的表面；以及

ii) 用包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷 (EO-PO-EO) 或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷 (PO-EO-PO) 三嵌段共聚物的添加劑塗佈第一塗層。

【0025】 在本發明的製備方法中，步驟 i) 及步驟 ii) 可藉由已知塗佈方法進行而無特定限制。較佳地，用於步驟 ii) 的添加劑是液體。

【0026】 在本發明中，具有降低的漂浮性的控釋型肥料可藉由簡單混合方法（諸如球磨機）在短時間內製備。

[有利效果]

【0027】 根據本發明的控釋型肥料顯著地降低在現有控釋型肥料中成為問題的漂浮性，由此防止在施肥之後漂浮在水表面上，且明顯地減少粉塵產生的量。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0028】 下文中，將經由實例及實驗實例詳細解釋本發明，但這些實例及實驗實例僅呈現為本發明的說明，且本發明的範疇不限於此。

實例 1 至實例 13 以及比較實例 1 至比較實例 3：製備控釋型肥料

【0029】 為了確認根據控釋型肥料的組成物的漂浮性，使用對應於下表 1 的條件的添加劑及無機粉末來製備控釋型肥料。

[表 1]

	添加劑 (EO-PO- EO 或 PO-EO- PO)	添加劑的性質	添加劑的引入量 (wt%)	添加劑中的 EO 的 重量比 (%)	添加劑中的疏水性基 團的分子量	添加劑 HLB	無機粉末	無機粉末的比 表面積 (m ² /g)	無機粉末的引入量 (wt%)	可混合性	漂浮率 (%)
實例 1	Pluronic L 121	液體	0.5	10	4,000	2	-	-	-	○	0
實例 2	Pluronic L 61	液體	0.5	10	1,750	3	-	-	-	○	0
實例 3	Pluronic L31R1	液體	0.5	5	3,124	1	-	-	-	○	0
實例 4	Pluronic L 31	液體	0.5	10	950	3	-	-	-	○	42
實例 5	Pluronic L 35	液體	0.5	50	950	10	-	-	-	○	50
實例 6	Pluronic L 64	液體	0.5	40	1,750	8	-	-	-	○	88
實例 7	Pluronic L 10R5	液體	0.5	50	1,070	9	-	-	-	○	93
實例 8	Pluronic L 121	液體	0.1	10	4,000	2	-	-	-	○	2
實例	Pluronic	液體	0.1	10	1,750	3	-	-	-	○	2

9	L 61										
實例 10	Pluronic L 31R1	液體	0.1	5	3,124	1	-	-	-	○	4
實例 11	Pluronic L31R1	液體	0.025	5	3,124	1	-	-	-	○	15
實例 12	Pluronic L 121	液體	0.025	10	4,000	2	Sipernat 22S	190	0.1	○	0
實例 13	Pluronic L 31R1	液體	0.025	5	3,124	1	Sipernat 22S	190	0.1	○	0
比較實例 1	無	-	0	0	0	-	-	-	-	-	100
比較實例 2	Pluronic F 127	固體	0.5	70	4,000	14	-	-	-	X	100
比較實例 3	Pluronic E 87 Prill	固體	0.5	70	2,332	14	-	-	-	X	100
比較實例 4	Pluronic F 68	固體	0.5	80	1,750	16	-	-	-	X	100

【0030】 特定言之，首先，使用流體化床型製備設備來製備塗佈有烯烴類樹脂的粒狀肥料。特定言之，在流體化床型製備設備的下部部分處應用熱空氣以使肥料顆粒漂浮在氣流中，且接著，經由安裝在側面上的入口噴塗塗料溶液。進行以上製程直至最終塗佈量變成 10 重量%為止，且溶劑經由冷凝器凝結及回收。在溶液的噴塗完成之後，僅噴塗熱空氣以進行乾燥，因此製備具有包括烯烴類樹脂的塗層的粒狀肥料。將如上文所描述製備的粒徑為約 4 毫米的 45 公克粒狀肥料填充在 70 毫升小瓶中，且接著，引入按肥料的總重量計呈 0.025 重量%至 0.5 重量%的量的表 1 中所描述的添加劑（界面活性劑），且引入按肥料的總重量計呈 0.1 重量%的量的無機粉末。在以 60 轉/分鐘旋轉的輥式混合器上將其混合 1 分鐘以製備控釋型肥料。

實驗實例 1：檢驗控釋型肥料的漂浮性

【0031】 為了檢驗根據實例 1 至實例 13 以及比較實例 1 至比較實例 3 製備的控釋型肥料的漂浮性，量測漂浮率。特定言之，將約 300 個經塗佈肥料分散在 600 毫升燒杯中以免重疊，且接著，沿燒杯的壁表面緩慢引入 50 毫升水。漂浮率經計算為在引入水之後漂浮在水表面上的顆粒的數目相比於顆粒的總數目的百分比。若漂浮率小於 100%，則判定存在漂浮預防效果，且所計算的漂浮率在表 1 中示出。

【0032】 特定言之，由於確認實例 1 至實例 13 以及比較實例 1 至比較實例 3 的漂浮性，確認以下內容。

1) 在添加劑的性質為液體的情況下，可混合性極佳，且因此，其僅藉由 60 轉/分鐘的輥混合 1 分鐘而均勻地附著至粒狀肥料。結果，當添加劑以 0.5 重量%的量引入時，顯現降低肥料的漂浮性的效果。

2) 實例 1 至實例 7 為具有 HLB 為 1 或大於 1 及為 10 或小於 10 的添加劑，其中親水性基團 EO 的比率為 5 重量%至 50 重量%，且疏水性基團的分子量為 950 或大於 950 及 4,000 或小於 4,000。當以 0.5 重量%的量引入對應添加劑時，降低漂浮性的效果得以確認。

3) 當添加劑的引入量相同 (0.5 重量%) 時，在 EO 的比率為 40 重量%或大於 40 重量%的情況下，漂浮率為 40%或大於 40% (關於實例 5 至實例 7，參見表 1)。並且，在其中疏水性基團分子量相同且僅 EO 的比率不同的實例 2 及實例 6 以及比較實例 4 的情況下，由於 EO 比率增加，HLB 增加，且與水的相互作用大於與肥料塗料表面的相互作用，且因此降低了漂浮性降低效果。因

此，可以看出，親水性基團 EO 的比率為 5 重量%至 40 重量%且 HLB 為 1 或大於 1 及 5 或小於 5 的添加劑呈現最佳的控釋型肥料特性的性質。

4) 類似於實例 1 及實例 2，實例 4 具有 10%的 EO 比率，且具有 3 的低 HLB，但漂浮性降低效果較低。判定疏水性基團的分子量相對較小，且因此藉由短時間的弱混合添加劑未充分地附著至粒狀肥料的表面。因此，可以看出，當添加劑的分子量為 1,500 或大於 1,500 時及 4,000 或小於 4,000 時，其為最佳的。

5) 如在實例 11 中所見，將添加劑引入量減少至 0.025 重量%亦產生漂浮性預防效果。因此，可以看出，按肥料的重量計，當添加劑的引入量為 0.025 重量%或大於 0.025 重量%且為 0.5 重量%或小於 0.5 重量%時，其為較佳的。

6) 實例 12 及實例 13 將無機粉末及界面活性劑附著在一起，且可以看出，當界面活性劑的引入量為 0.025 重量%時，在引入的無機粉末呈 0.1 重量%的量的情況下，與僅使用界面活性劑相比較，漂浮性進一步降低。

7) 在其中未引入添加劑的比較實例 1 的情況下，漂浮率為 100%。

8) 在其中添加劑的性質為固體的比較實例 2 至比較實例 4 中，可混合性並不佳，且因此，藉由 60 轉/分鐘的輥混合 1 分鐘添加劑並未均勻地附著至粒狀肥料。結果，當添加劑以 0.5 重量%的量引入時，肥料的漂浮率為 100%，且因此，漂浮性完全未降低。

9) 即使添加劑中的 EO 比率小於 40%，在疏水性基團的分子量為 1,500 或小於 1,500 的情況下，藉由弱混合 1 分鐘添加劑未充

分地附著至粒狀肥料的表面。

【0033】 如上文所解釋，在本發明中，具有特性性質的三嵌段共聚物附著至粒狀肥料且塗佈於粒狀肥料上，由此呈現極佳的漂浮性降低效果。

【符號說明】

無



I662011

【發明摘要】

【中文發明名稱】 包括三嵌段共聚物之具有降低的漂浮性的控釋型肥料及其製備方法

【英文發明名稱】 CONTROLLED-RELEASE TYPE FERTILIZER WITH DECREASED FLOATING PROPERTY COMPRISING TRIBLOCK COPOLYMER AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

【中文】本發明是關於一種具有顯著降低的漂浮性的控釋型肥料，包括：粒狀肥料核心；塗層（殼），形成於粒狀肥料核心的表面上，且包括烯烴類樹脂；以及添加劑，附著於塗層上，且包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷（EO-PO-EO）或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷（PO-EO-PO）三嵌段共聚物。

【英文】 The present invention relates to a controlled-release type fertilizer with outstandingly decreased floating property, comprising a granular fertilize core; a coating layer(shell) formed on the surface of the granular fertilizer core, and comprising olefin-based resin; and additives attached on the coating layer, and comprising ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide(EO-PO-EO) or propylene oxide-ethylene oxide-propylene oxide(PO-EO-PO) tri-block copolymer.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種控釋型肥料，包括：粒狀肥料核心；塗層（殼），形成於所述粒狀肥料核心的表面上，且包括烯烴類樹脂；以及添加劑，附著於所述塗層上，且包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷（EO-PO-EO）或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷（PO-EO-PO）三嵌段共聚物。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中所述烯烴類樹脂為聚烯烴或烯烴與乙烯-乙酸乙烯酯的共聚物。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中所述環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷（EO-PO-EO）或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷（PO-EO-PO）三嵌段共聚物的 HLB 值是 1 至 10。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中所述三嵌段共聚物中的所述環氧丙烷的重量平均分子量是 950 至 4,000。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中按所述三嵌段共聚物的總重量計，所述三嵌段共聚物中的所述環氧丙烷的含量為 50 重量%至 95 重量%。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中所述三嵌段共聚物中的所述環氧乙烷的重量平均分子量是 50 至 2,000。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中按所述三嵌段共聚物的總重量計，所述三嵌段共聚物中的所述環氧乙烷的含量為 5 重量%至 50 重量%。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中按所述控釋型肥料的重量計，所述添加劑的引入量是 0.025 重量%至 0.5 重量%。

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項所述的控釋型肥料，其中所述添加劑更包括無機粉末。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述的控釋型肥料，其中所述無機粉末的比表面積為 100 平方公尺/公克至 500 平方公尺/公克。

【第11項】 如申請專利範圍第 9 項所述的控釋型肥料，其中所述無機粉末的顆粒大小為 1 微米至 500 微米。

【第12項】 如申請專利範圍第 9 項所述的控釋型肥料，其中所述無機粉末是具有羥基的親水性無機粉末。

【第13項】 如申請專利範圍第 9 項所述的控釋型肥料，其中按所述控釋型肥料的重量計，所述無機粉末的含量為 0.01 重量%至 1 重量%。

【第14項】 一種用於製備控釋型肥料的方法，包括以下步驟：

i) 用包括烯烴類樹脂的塗料組成物塗佈粒狀肥料核心的表面；以及

ii) 用包括環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷 (EO-PO-EO) 或環氧丙烷-環氧乙烷-環氧丙烷 (PO-EO-PO) 三嵌段共聚物的添加劑塗佈第一塗層。