

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C05C 9/00

C05G 3/10

C05G 5/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95190939.8

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1072196C

[22] 申请日 1995. 9. 22

[21] 申请号 95190939.8

[30] 优先权

[32] 1994. 9. 23 [33] US [31] 311,672

[86] 国际申请 PCT/US95/12060 1995. 9. 22

[87] 国际公布 WO96/09267 英 1996. 3. 28

[85] 进入国家阶段日期 1996. 5. 23

[73] 专利权人 阿冶乐西技术有限公司

地址 美国阿拉巴马

[72] 发明人 约翰·德粹客

[56] 参考文献

DE4127459 1993. 2. 25 B29B9/16

US5219465 1993. 6. 15 C05C9/00

审查员 靖 瑞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事

务所

代理人 全 菁

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 用以制备改进的涂硫尿素缓释性肥料的方法

[57] 摘要

本发明叙述一种涂硫尿素缓释性颗粒肥料,其在硫涂层上加以均匀与耐久的聚合物涂层,该聚合物涂层由二甘醇—三乙醇胺多元醇及二异氰酸酯在涂硫尿素颗粒表面上就地直接进行共聚合作用而形成,此聚合物涂层能使经复合涂覆的颗粒具有改良的耐冲击性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种制备涂硫尿素颗粒肥料产品的方法，含有以下步骤：
 - 1) 用熔融硫涂覆经预热的尿素颗粒，以获得一涂层，其具有预定公称厚度；
 - 2) 以反应性单体涂覆步骤 1) 中的涂硫尿素颗粒，并使该单体在涂硫尿素颗粒表面上聚合，以形成耐冲击性聚合物密封剂涂层，该单体为二异氰酸酯及二甘醇与三乙醇胺的多元醇混合物；以及
 - 3) 使步骤 2) 中的经聚合物涂覆的涂硫尿素颗粒产品冷却。
2. 如权利要求 1 的方法，其中二异氰酸酯由 4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯构成。
3. 如权利要求 1 的方法，其中二甘醇与三乙醇胺的重量比为 2.5: 1 至 4.5:1。
4. 如权利要求 3 的方法，其中二甘醇与三乙醇胺的重量比为 3.5:1。
5. 如权利要求 3 的方法，其中液态多元醇对二异氰酸酯的重量比在 0.33:1 至 0.45:1 的范围内。
6. 如权利要求 5 的方法，其中多元醇对二异氰酸酯的重量比为 0.39:1。
7. 一种由如权利要求 1 至 6 中任一项的方法所制备的涂硫尿素颗粒肥料。

说明书

用以制备改进的涂硫尿素缓释性肥料的方法

本发明涉及一种改进的涂硫尿素肥料。更具体地说,本发明涉及一种涂硫缓释性肥料的改良制造方法,即将涂有硫的尿素再涂以液态单体,然后使尿素上的单体进行聚合,从而产生尤其具有改良耐冲击性的均匀涂层。该特定单体为二甘醇—三乙醇胺多元醇及二异氰酸酯,例如 4,4—二苯基甲烷二异氰酸酯。

涂硫尿素(SCU)的缓释性肥料是已知的。在制造涂硫尿素的常规方法中,具有 1.7—2.9mm 的公称尺寸范围的粒状尿素已先于流化床加热器中预热至 160°F—180°F,再被加入旋转水平圆筒形转筒(其长度为 12 英尺,直径为 5 1/2 英尺)的前端中。此时固定于转筒内壁且均匀位于其圆周上的提升用刮板或纵向突出板在转筒旋转时将尿素颗粒提起与降下。当下降的颗粒通过转筒时,将熔融(290°F)的硫由均匀位于转筒纵向上的一系列喷嘴喷至尿素颗粒上。当熔融硫小滴接触颗粒时,即会迅速固化;而当充分数目的熔融硫已接触颗粒时,可在尿素颗粒上形成连续的硫涂层。在此种无规则涂覆方法中,颗粒被涂覆成具有 40 微米(μ)的平均目标厚度,或在尿素颗粒上具有约 13%—14%重量的硫涂层。然而,由转筒出来的各种无规则比例颗粒具有薄的($<30\mu$)、中等的($30\mu-50\mu$)及厚的($>50\mu$)硫涂层厚度。

由于在颗粒上形成的晶状固体硫涂层的固有脆性，以及在许多颗粒上有薄或甚至不连续的涂层，故常在硫涂层表面上喷涂某种类型的第二外涂层或密封剂。通常此步骤是在一个与涂硫用转筒串联的第二水平旋转筒中进行。传统上使用聚合烃、以石油为主的蜡、或高粘度聚合石蜡油加聚乙烯的组合物作为密封剂，将其以热熔融液体形式喷涂至热的但呈固态的硫涂层表面上。由于密封剂熔体在温度 160—180°F 的涂硫尿素颗粒上不会固化，所以液态密封剂通过从一个颗粒向下一个颗粒流动或转移而相当均匀地分布在所有涂硫颗粒上，同时颗粒下降通过旋转的第二密封剂涂覆用转筒。这些经密封剂涂覆的涂硫尿素颗粒在由密封剂转筒中出来后，通过一个流化床冷却器，使密封剂在其内固化成坚固但稍微发粘的聚合物涂层。

该种粘性特征为这些类型的密封剂所常见，可通过涂上粉末物质来抵销。这些粉末物质常被称为调节剂，其可为例如滑石、粘土、硅石或硅藻土。通常是在一个与涂硫用转筒及涂密封剂用转筒串联的第三旋转筒中对已冷却且涂有聚合物的涂硫尿素 (PCSCU) 进行调节剂的涂覆。上述类型的产品已叙述于美国专利第 3,295,950; 3,342,577; 3,877,415; 3,903,333; 3,991,225 及 5,219,465 号之中。

虽然这些涂硫尿素产品一般于被制成后具有良好的缓释特性，但涂层的耐冲击性及耐磨蚀性低。在经过处理、运输、掺合及涂覆操作后，涂层会发生机械降解现象，从而导致缓释性质的显著恶化，因此仍需要有加以改良的产品。

本发明提供一种具有改良性质的涂硫缓释性肥料的制造方法。依照本发明的方法，以特定液态单体来代替传统方法中所使用的热熔聚合物液态密封剂，当该单体顺序涂覆至热的涂硫尿素颗粒的表

面后，会共聚合而形成坚固、无粘性且水不溶性的聚合物密封剂涂层。这种无粘性密封剂方法不需进行涂覆调节剂的步骤。该液态单体为二异氰酸酯类，例如 MDI(4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯)及 DEG(二甘醇)与 TEA(三乙醇胺)的多元醇混合物。TEA 同时作为反应性多元醇及催化剂。

令人惊讶地发现，DEG-TEA 多元醇当与二异氰酸酯共聚合时，产生的结果比传统热熔融聚合物密封剂或其他二异氰酸酯-多元醇反应聚合物(例如 Goertz 等人的美国专利第 5,219,465 号中所述)或较低分子量 EG(乙二醇)-TEA 多元醇混合物显著较佳。多元醇的 DEG:TEA 混合物以 2.5:1.0 至 4.5:1.0, 优选 3.5:1.0 的比例预混合，然后由一个贮存槽经单独的泵而泵至单独的固定涂覆喷嘴位置，这些喷嘴于密封剂转筒纵向上均等地间隔开。喷嘴位置的数目依尿素产率及待涂覆至 SCU 上的反应聚合物密封剂的百分比而定。MDI 由贮存槽经单独的泵而泵至位在每个多元醇喷嘴位置旁的固定喷嘴位置上。通常对最高每一百分比的被涂覆至涂疏尿素颗粒的聚合物而言，需要一个喷嘴组位置。被泵至每个喷嘴组位置的液态多元醇(P)与 MDI(M)的量为化学计算量之比(P):(M)，其与为达到无粘性、持久且耐冲击性表面的聚合物密封剂特性的最佳聚合反应相符合。此(P):(M)比例在 0.33:1 至 0.45:1 范围内，优选为 0.39:1。

同时发现使用单一 DEG 多元醇或 DEG 多元醇以相当高浓度与其他各自含有所规定的 TEA 的较高当量的多元醇的混合物会产生比使用传统热熔融聚合物密封剂或其他 MDI-多元醇反应聚合物(例如上述 Goertz 等人的美国专利第 5,219,465 号中所述)显著较佳

的质量性能。这种比较于大致相等的密封剂重量百分率及硫涂层重量百分率下进行,一般在相似大小的颗粒上密封剂为 2%,而硫涂层为 13%。

本发明方法的流程图示于附图中。参阅附图,将在 1.7 至 2.9mm 范围内公称尺寸为 2.3mm 的尿素颗粒供入一个流化床预热器 10 中,以使尿素颗粒被热空气加热。接着将此温度为 160—180°F 的经预热的尿素颗粒供入一个旋转筒 20 中,使其被一系列喷嘴喷以温度约 280—310°F 的熔融硫而喷涂,该温度高于硫的固化温度 (235°F)。然后将涂有硫的尿素颗粒由转筒 20 转移入第二转筒 30,其含有多个固定的喷嘴组位置,可同时涂覆 SCU 颗粒,以使其分别被涂上二甘醇—三乙胺多元醇及二异氰酸酯,例如 MDI。液态 DEG—TEA 多元醇混合物与液态二异氰酸酯混合物在转筒 30 中下降的涂硫尿素颗粒表面上反应和/或聚合。聚合后,温度约为 170°F 的涂有该聚合物的涂硫尿素颗粒被供入一个流化床冷却器 40 中,以冷空气冷却至 95°F 至 115°F 的温度范围。冷却后,使颗粒通过筛 50 进行筛分,然后由传送机 60 转移至贮存处。

用于可施用于草皮的市售肥料掺合物所用最普通尺寸颗粒的反应聚合物涂覆的 SCU(PCSCU)产品,其被称为“正规尺寸”,即尺寸为在 1.7mm 至 3.0mm 范围内的 2.4mm,其较佳组成如下:

表 1

组分	百分率	
	A	B
颗粒状尿素(基质)	85.000	85.000
硫(涂层)	12.800	12.800
多元醇(P)(反应物)		

a. 1DEG(低当量)	0.394	0.197
a. 2 聚酯多元醇(高当量)	-	0.421
b. TEA	0.112	0.102
c. 颜料(任选)	0.030	0.030
MDI(M)(反应物)	1.364	1.150
增塑剂(任选)	0.300	0.300
PCSCU 总产物	100.000	100.000

如表 1 所示, 最佳配方 A 含有作为多元醇的 DEG 与 TEA 混合物, 配方 B 中有部分配方 A 中的多元醇混合物被含有适量 TEA 的高当量聚酯多元醇所代替。

多元醇混合物(P)对二异氰酸酯(M)的比值, 及 DEG 或 DEG 加聚酯多元醇对 TEA 催化剂多元醇的比值示于表 2。

表 2

比值	A	B
a. $\frac{P}{M}$ (反应化学计算量)	$\frac{0.393}{1.000}$	$\frac{0.625}{1.000}$
b. $\frac{\text{多元醇}}{\text{TEA}}$ (混合物)	$\frac{3.5}{1}$	$\frac{6}{1}$

本发明 PCSCU 产品的耐冲击性的改进通过测量在如下条件中尿素释放百分率的减少而得知: 1) PCSCU 颗粒的 2 小时 20°C 水中浸渍试验, 其已先进行 25 英尺降落冲击试验, 及 2) 然后继续如 1) 中所述的水浸渍试验, 于 30°C 水中保持 7 天。在下表中, 将较佳配方的这种质量性能特征与大致具有与本发明相同的硫和密封剂重量百分率组成的其他方法配方进行比较:

表 3

成套设备生产的产品,含硫 13%、密封剂 2%

密封剂类型 在水浸渍中(25 英尺降落后)

(涂于 SCU 上) 释放的累积%尿素

20°C 中 2 小时 30°C 中 7 天

MDI 与 DEG/TEA

反应聚合物	6	38
聚合蜡(含调节剂)	24	61
分散在溶剂中的聚合物	28	66

由表 3 明显可知,本发明的密封剂比聚合蜡密封剂或分散在溶剂中的密封剂产生了实质的改良。据信此种改良的耐冲击性明显是由于 DEG 与 TEA 分子的独特小分子尺寸及形状加上其高官能度在与高官能度 MDI 依上述平衡反应时,产生高度交联的刚性聚氨酯密封剂涂层,其具有高冲击强度及表面硬度性质。尤其 TEA 为一种三官能基、以胺为基础的自催化性多元醇,当与 DEG 适当平衡并再与 MDI 聚合后,产生此非凡的结果。

此外,多元醇与 MDI 单体的聚合反应在表面上充分地延迟,以使这些未反应的液体能流遍所有涂硫颗粒。此液体流至在旋转筒中下降的所有颗粒上,能使单体反应物间有紧密的接触及混合,这对于设计好的化学计算量的聚合反应的发生是必要的,而该聚合反应可导致耐冲击性聚合物密封剂。再者,此反应的延迟使得液体分布开而在所有颗粒上形成均匀的聚合物密封剂厚度,此与任何颗粒上硫涂层的厚度无关。因此,所有涂硫颗粒在表面上有保护性聚合物密封剂。

本技术领域熟练技术人员将明白,可对上述范畴内的涂硫尿素

肥料作各种修正。这些在本技术领域熟练技术人员的能力范围内的修正形成本发明的一部分,且包含有所附权利要求书中。

说明书附图

