[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C05G 3/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194738.1

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1100027C

[22] 申请日 1996.6.3 [21] 申请号 96194738.1
[30] 优先权
[32] 1995.6.13 [33] DE [31] 19521502.8
[86] 国际申请 PCT/EP96/02390 1996.6.3
[87] 国际公布 WO96/41779 德 1996.12.27
[85] 进入国家阶段日期 1997.12.12
[71] 专利权人 K+S 股份公司
地址 德国卡塞尔
[72] 发明人 K·霍奇勒·冯·洛克奎吉恩
K·恩格尔哈特 E·克莱恩巴克
M·W·默勒
[56] 参考文献
EP-A-0337298 1989.10.18 B01J2/30
WO9214690 1992.09.03 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 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 带涂层的肥料颗粒及其制备方法

[57] 摘要

带涂层的肥料颗粒，它涂有带羧基的乙烯共聚物，其中羧基可以是它的盐形式，带羧基的乙烯共聚物由 a)75-90wt%的乙烯和 b)10-25wt%的 α-烯属不饱和 C_3-C_8链烷羧酸，组成，但含有植物保护活性成分的那些带涂层肥料颗粒除外。

ISSN1008-4274

1. 带涂层的肥料颗粒，它涂有带羧基的乙烯共聚物，其中羧基可以是其盐的形式，带羧基的乙烯共聚物由

a) 75－90wt%的乙烯和

b) 10－25wt%的α-烯属不饱和C_3-C_4链烷羧酸，

组成，但含有植物保护活性成分的那些带涂层肥料颗粒除外。

2. 根据权利要求 1 所要求的带涂层肥料颗粒，其中带羧基的乙烯共聚物由丙烯酸和/或甲基丙烯酸作为单体（b）构成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的带涂层肥料颗粒，其中带羧基的乙烯共聚物具有的熔体流动指数为 1－25g/分钟。

4. 根据权利要求 1 或 2 所要求的带涂层肥料颗粒，其中带羧基的乙烯共聚物具有最终熔点（T_{FM}）在 80℃以上的熔融范围。

5. 根据权利要求 1 或 2 所要求的带涂层肥料颗粒，其中玻璃化转变温度(T_G)在 50℃以下。

6. 根据权利要求 1 或 2 所要求的带涂层肥料颗粒，它们的最长平均直径是 0.5－10mm。

7. 根据权利要求 1－6 中任何一项所要求的带涂层肥料颗粒的制备方法，其中带羧基的乙烯共聚物的水分散体被涂敷在原肥料颗粒上，其中羧基可以是它的碱金属，碱土金属或铵盐形式，带羧基的乙烯共聚物由

a) 75－90wt%的乙烯和

b) 10－25wt%的α-烯属不饱和C_3-C_4链烷羧酸组成。

8. 根据权利要求 7 中所要求的方法，其中在 10－110℃用含有带羧基的乙烯共聚物的水分散体喷洒通过流化气流化原肥料颗粒而产生的流化床。

9. 根据权利要求7或8所要求的方法，其中具有最长平均粒径为0.5－10mm的无机或有机肥料颗粒被用作原肥料颗粒。

10. 施肥方法，其中根据权利要求 1－6 中任何一项所要求的带涂层肥料颗粒被撒播在耕地上。

带涂层的肥料颗粒及其制备方法

本发明涉及新型的带涂层的肥料颗粒，它涂有带羧基的乙烯共聚物，其中羧基可以是它的碱金属，碱土金属或铵盐形式，带羧基的乙烯共聚物由

a) 75－90wt%的乙烯和

b) 10－25wt%的α-烯属不饱和 C_3-C_8 链烷羧酸，

组成，但含有植物保护活性成分的那些带涂层肥料颗粒除外。本发明进一步涉及它们的制备方法和其中使用了新型带涂层的肥料颗粒的施肥方法。

已知涂有不透水聚合物层的肥料颗粒可以被用作肥料。涂敷的结果是增加了肥料的效率，因为带涂层肥料以延缓的方式释放出用作植物营养物的物质从而能长时间显示它的作用。这些缓慢释放的肥料被描述在，例如，乌氏工业化学大全(Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry)，1987年第5版，A10卷363－369页中，和它们的优点被总结在Fert.Res. 35卷(1993)，1－12中。

US A 4,851,027 公开了水分散液的用途，该水分散液含有用于涂敷肥料颗粒的、玻璃化转化温度为60℃或60℃以上的聚合物。大量的单体，包括乙烯和不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸，被指定为适合于制备这些聚合物的单体。

目前没有关于将乙烯和烯属不饱和羧酸的共聚物用作涂层聚合物的用途的具体资料。

EP A 337 298 推荐将乙烯，氯乙烯和至少一种单体(该单体选自丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-羟甲基丙烯酰胺，N-丁氧基甲基丙烯酰胺，丙烯酸，甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸羟乙基酯)的共聚物用于涂敷肥料颗粒的涂料聚合物。

日本专利申请公开71 698/87公开了带涂层的肥料颗粒，它是通过应用乙烯/丙烯酸共聚物的溶液或分散液而制备的，其中溶剂或连续相是有机

溶剂例如烃。

带涂层的肥料颗粒必须满足各种有关简单和经济的制备方法和它们的性能的要求。

该聚合物不使用有机溶剂也能够涂敷于肥料。而且为了获得足够慢的延缓作用，用于涂敷颗粒的所需聚合物的用量应该尽可能小。

此外，带涂层的肥料颗粒不应该显示粘附的趋势(尤其在它们的储存或运输过程中通常遇到的温度下)，在这方面不需要特殊的措施。另一方面，涂层聚合物不该太硬太脆，否则当带涂层肥料颗粒受到机械应力时涂层将被损坏或甚至剥落，例如在转移或在耕地上撒播时。

满足这些综合要求的带涂层的肥料颗粒至今还没有公开。只有目前未公开的德国专利申请P43 43 176.2描述了带涂层的肥料颗粒，它含有植物保护剂和它的涂层由一种聚合物组成(该聚合物由75 - 90wt %的乙烯和10 - 25% 的α-烯属不饱和单-或二羧酸组成)。

本发明的目的是提供满足上述要求的带涂层的肥料颗粒。

我们已经发现本发明可通过开始所定义的带涂层肥料来实现。我们也发现了它们的制备方法和其中使用了这些带涂层肥料的施肥方法。

适合于涂敷的原肥料颗粒是一般已知的有机或无机肥料颗粒，如在乌氏工业化学大全，1987年第5版，A10卷323 - 431页(尤其在2.1和4部分中)。

例如，含有营养物如盐形式的氮，钾或磷以及若需要，它们的混合物的单养分和多养分肥料都是合适的。其例子是NP，NK，PK，和NPK肥料如硝酸铵钙，硫酸铵，硫酸硝酸铵和尿素。

使用除所述的主要成分外，还含有少量(如通常为0.5 - 5wt%)的Mg，Fe，Mn，Cu，Zu，Mo和/或B的盐的原肥料颗粒也是可能的，。

原肥料颗粒的最长平均直径一般为0.5 - 10，优选0.7 - 5mm。它们的堆积密度通常为0.5 - 1.3kg/l。该涂层由带羧基的乙烯共聚物组成，其中部分的或所有的羧基也可以它的盐形式存在，优选锌、碱金属、碱土金属或铵盐，而钠或铵盐是特别优选的。

特别优选的铵盐是从氨，单-，二-，或三链烷醇胺，其中在羟烷基中各自含有2 - 18，优选2 - 6个碳原子，或所述链烷醇胺的混合物，或在

烷基和在羟烷基中具有 2 - 8 个碳原子的二烷基单链烷醇胺，或它们的混合物衍生的。为此的例子是二乙醇胺，三乙醇胺，2-氨基-2-甲基丙-1-醇和二甲基乙醇胺。

优选 40 - 100 %，特别优选 70 - 90 % 的羧基是它们的盐形式。

带羧基的乙烯共聚物由

a) 70 - 90wt%，优选 75 - 85wt%的乙烯和

b) 10 - 30wt%，优选 15 - 25wt%的α-烯属不饱和 C_3-C_8 链烷羧酸组成。

特别合适的单体(b)是丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，马来酸，富马酸和衣康酸和这些酸的混合物。

带羧基的乙烯共聚物优选具有熔体流动指数(MFI)为 1 - 25，特别优选 8 - 15(在 160 ℃和 325kp 下测定)。

熔体流动指数(MFI)是指：当施加一定的力(载荷)时能够在一定的温度下和一定的时间内受迫通过一定尺寸的喷嘴的聚合物熔体的量(用克表示)。熔体流动指数(MFI 单位)由相互等同的 ASTM D 1238-65 T，ISO R 1133-1696(E)或 DIN 53 735 (1970) 的标准来类似地测定。

带羧基的乙烯共聚物优选具有最终熔点（T_{PM}）为 80 ℃以上，优选 110 ℃以上的熔融范围。T_{PM} 一般不高于 200 ℃。T_{PM} 能够例如通过通常使用的 DIN 53765 规定中的差示扫描量热法(DSC) 被确定。

带羧基的乙烯共聚物进一步优选具有玻璃化转变温度（T_G）低于 50 ℃，优选-20 ℃至 20 ℃，玻璃化转变温度不高于 50 ℃。Tg 同样根据 DIN 53765 中的 DSC 方法来确定。

带羧基的乙烯共聚物在带涂层的肥料颗粒总量中的比例一般为 0.5 - 15wt%，优选 2 - 10wt%。

该新型的带涂层肥料颗粒一般是通过将带羧基的乙烯共聚物水溶液或水分散液涂敷于原肥料颗粒上来制备的。

合适的水分散液的例子是这样的乙烯共聚物蜡的水分散液，该分散液描述在 DE-A-34 20 168 中，在此全部引入作为参考。

该水分散液优选含有 5 - 45wt%，优选 10 - 30wt%的分散形式的带羧基的乙烯共聚物。

控制肥料释放的物质可被进一步加入到溶液或分散液中。这些物质尤

其是例如木质素，淀粉和纤维素。其用量是例如， 0.1 - 5wt%，优选 0.1 - 3wt%，以涂料物质为基础计。

带羧基的乙烯共聚物的溶液或分散液优选在 10 - 110 ℃的温度下被喷涂。

当涂敷水溶液或分散液时，为了避免原肥料颗粒的表面溶解，每单位时间只涂敷有限量的溶液或分散液，以确保水分能够快速挥发。

在优选的操作方法中，在 10 - 100 ℃，优选 30 - 70 ℃下用溶液或分散液喷洒流化床(该硫化床是通过流化气体来流化原肥料颗粒而生产的)。在溶液或分散液被喷洒后，流化床一直被保持直到溶剂或分散液介质挥发为止。

此类流化床的涂敷方法一般是已知的和已在 US-A-211 985 中描述用来制备带涂层的肥料颗粒。这些方法可以生产特别均匀和薄的涂层。

另外为了减小带涂层肥料颗粒发生粘附和结块的趋势，优选的是在颗粒用带羧基的乙烯共聚物涂敷之后，涂敷粉末固体如滑石，二氧化硅，三氧化二铝或二氧化钛。

带涂层的肥料颗粒不含有有效量的植物保护的活性成分，例如杀菌的植物保护活性成分。

带涂层的肥料颗粒，若需要，与硝酸化作用抑制剂或生长调节剂一起通过常规的方法施加在耕地上，其中它们在较长时间内，以适应于植物的形式释放出肥料。该肥料颗粒的突出表现在于：它们显示出十分小的粘附和结块趋势(甚至在较高的温度下)，和它们的涂层对转移和运输过程中遇到的机械应力不敏感。

实施例

带涂层肥料颗粒的制备方法

在商业用的流化床涂敷器中(例如， Fa. Aeromatic 4416 Bubendorf 瑞士 的 Multiprozessor MP1； Fa. Huttlin (79585 Steinen，德国) 的 Kugelcoater HKC-5)，借助于预热空气流化肥料颗粒并将肥料颗粒加热到所需的温度。借助于装置中的喷嘴喷洒各含水聚合物分散液，颗粒因此被涂敷了聚合物膜。选择的喷洒速率应使得避免肥料的表面溶解。喷洒结束后，产品在流化床中干燥几分钟。通过改变涂料的用量，有可能调整养

分的释放速率和因此调节肥料发挥作用的时间(参见实施例 12)。

所使用的肥料颗粒的组成是通过实施例的括号中所陈述的数目的组合来说明的:

第一数字: 氮, 表述为相应的 N_2 重量

第二数字: 磷, 表述为相应的 P_2O_5 重量

第三数字: 钾, 表述为相应的 K_2O 重量

第四数字: 镁, 表述为相应的 MgO 重量

因此, 肥料 Nitrophoska® Perfekt (15 + 5 + 20 + 2)含有的氮, 磷, 钾和镁的比例与包括 15 份氮, 5 份五氧化二磷, 20 份氧化钾和二份氧化镁的肥料混合物中的相同。

缓慢释放作用的研究

用水连续萃取 10g 各带涂层肥料颗粒。为此目的, 颗粒以层的形式被放在装满水的圆柱形玻璃容器中, 使得颗粒完全被水包围。让水以 1ml/min 的速度通过颗粒层, 和通过该层的水从容器中排出并分析它的氮含量。经过一定时间后从颗粒中萃取的肥料的总量可从排出的水和它的氮含量来计算。此量在各种情况下都被称作“N 渗出率”。

实施例 1

肥料颗粒	类型	由 BASF 生产的 Nitrophoska® Perfekt (15+5+20+2)
	用量	3860 克
聚合物分散液	类型	蜡分散液 Poligen®WE3, 它含有 25wt%的由 20wt%的丙烯酸和 80wt%乙烯组成的乙烯/丙烯酸共聚物, 3.68wt%的氨溶液 (25wt% 强度), 0.20wt%的 $Na_2S_2O_5$ 和 71.32wt%的水 T_c = 0 ℃ T_m = 115 ℃
	用量	560g+140g 的水
处理温度		47 ℃

处理时间 60 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计: 3.5%

N 渗出率 24 小时后 4.8%

7 天后 31.1%

实施例 2

肥料颗粒 类型 由比利时 S.A. 布鲁塞尔的 Int. Ore and Fertilizer 生产的颗粒状磷酸二铵(DAP 18+46)

用量 4700 克

聚合物分散液 类型 如实施例 1

用量 1200g+300g 的水

处理温度 42 ℃

处理时间 60 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计: 6%

N 渗出率 24 小时后 13.5%

7 天后 50.1%

实施例 3

肥料颗粒 类型 意大利 Agrimont 公司的颗粒状尿素

用量 2850 克

聚合物分散液 类型 如实施例 1

用量 600g

处理温度 45 ℃

处理时间 55 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计: 5%

N 渗出率 24 小时后 14.0%

7 天后 47.8%

实施例 4

肥料颗粒 类型 BASF 生产的尿素含量为 35%的一种含尿素的 NPK 肥料(16+10+19+2)

用量 3800 克

聚合物分散液 类型 如实施例 1

用量 800g

处理温度 45 ℃

处理时间 82 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计： 5%

N 渗出率 24 小时后 4.6%

4 天后 14.5%

对比实施例 5

肥料颗粒 类型 由 BASF 生产的 Nitrophoska® Perfekt (15+5+20+2)

用量 1850 克

聚合物分散液 类型 水分散液，它含有 50wt%的由苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸组成的共聚物(BASF 的 Styrofan® 120 D)

用量 300g

处理温度 38 ℃

处理时间 53 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计： 15%

N 渗出率 24 小时后 100%(涂层剥落)

对比实施例 6

肥料颗粒 类型 由 BASF 生产的 Nitrophoska® Perfekt (15+5+20+2)

用量 1850 克

聚合物分散液 类型 水分散液，它含有 40wt%的由 60%甲基丙烯酸甲酯， 30%丙烯酸正丁酯和 10%甲基丙烯酸组成的共聚物(BASF 的 Acronal® A 969)

用量 375g

处理温度 38 ℃

处理时间 46 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计: 15%

N 渗出率 24 小时后 100%(涂层剥落)

对比实施例 7

肥料颗粒 类型 由 BASF 生产的 Nitrophoska® Perfekt (12+12+17+2)

用量 3487 克

聚合物分散液 类型 水分散液，它含有 38wt%的分子量约 18000 D 的聚乙烯(BASF 的 Poligen PE)

T_G=-80 ℃

T_{FM}>100 ℃

用量 513g

处理温度 67 ℃

处理时间 25 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计: 5.5%

N 渗出率 24 小时后 100%

对比实施例 8

肥料颗粒 类型 由 BASF 生产的 Nitrophoska Perfekt (15+5+20+2)

用量 1850 克

聚合物分散液 类型 水分散液，它含有 45wt%的基于苯乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物(BASF 的 Acronal 168 D)

用量 334g

处理温度 40 ℃

处理时间 50 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计: 15%

N 渗出率 24 小时后 100%

对比实施例 9

肥料颗粒	类型	由BASF生产的 Nitrophoska Perfekt (15+5+20+2)
	用量	4000克
聚合物分散液	类型	水分散液，它含有37wt%的基于苯乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物(BASF的Acronal 168 D)
	用量	545g
处理温度		69℃
处理时间		经短时间后产品粘贴在一起，实验被中止

对比实施例10

肥料颗粒	类型	意大利Agrimont公司的颗粒状尿素
	用量	2080克
聚合物分散液	类型	水分散液，它含有50wt%的由29％苯乙烯和71％的1,3-丁二烯组成的共聚物(BASF的Butonal LS104)
	用量	415g
处理温度		46℃
处理时间		50分钟

涂层的量，以最终产品为基础计： 10%

N渗出率 24小时后 100%

对比实施例11

肥料颗粒	类型	意大利Agrimont公司的颗粒状尿素
	用量	2550克
聚合物分散液	类型	水分散液，它含有45wt%的由34％1,3-丁二烯和61％苯乙烯，3.5%丙烯酸和1.5%丙烯酰胺组成的共聚物(BASF 的Styrofan®DS 2306)
	用量	1000g
处理温度		45℃
处理时间		85分钟

涂层的量，以最终产品为基础计： 15%

N 渗出率 24 小时后 100%

实施例 12

具有底面积为 520cm² 和孔径为 2.7mm 的流化床装置被用于本实施例中。流化气的流速为 2000m³(S.T.P)/h 和喷嘴的流速为 38m³(S.T.P)/h。在实验过程中，只要涂料的涂敷量为 2.5%， 3.0%， 4.0%和最后 5.0%就取样品。

肥料颗粒	类型	由 BASF 生产的 Nitrophoska® Perfekt (15+5+20+2)
	用量	46,000 克
聚合物分散液	类型	如实施例 1
	用量	总共 9200g 分散液和 6130g 的水
处理温度		40 ℃
处理时间		70 分钟

涂层的量，以最终产品为基础计：		2.5%	3.0%	4.0%	5.0%
N 渗出率	24 小时后	24.0%	14.5%	3.0%	1.8%
	7 天后	68.8%	52.3%	31.8%	21.0%

T_G 和 T_{FM} 根据 DIN 53765 的 DSC 来确定。