

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156561 B



(21) Patentansøgning nr.: 5188/85

(22) Indleveringsdag: 11 nov 1985

(41) Alm. tilgængelig: 17 maj 1986

(44) Fremlagt: 11 sep 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 16 nov 1984 NL 8403505

(51) Int.Cl.⁴

C 05 G 3/00

B 01 J 2/30

(71) Ansøger: *SIERRA CHEMICAL EUROPE B.V.; Nijverheidsweg 5; 6422 PD Heerlen, NL

(72) Opfinder: Johannes Maria Hubertus *Lambie; NL

(74) Fuldmægtig: Larsen & Birkeholm A/S Skandinavisk Patentbureau

(54) Gødningmiddelkomposition i granulær form med styret frigivelse og fremgangsmåde til fremstilling heraf

(56) Fremdragne publikationer

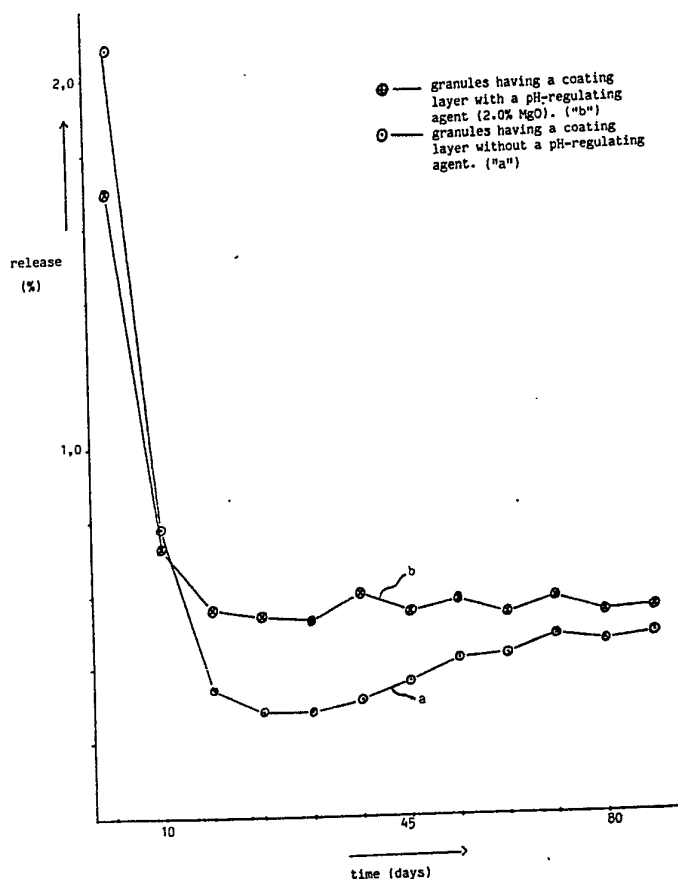
(57) Sammendrag:

5188-85

En gødningmiddelkomposition i granulær form med en styret frigivelse af vandopløselige gødningsemidler såsom nitrogen-, fosfor- og kaliumforbindelser. Hvert granulat har en kerne omfattende gødningsemiddelstoffer med en kendt pH-værdi og et overtræk, som omslutter kernen. Overtrækket er baseret på dicyclopentadien og enten hørfrøolie eller en soyabønneoliealkyd. Overtrækket tjener som pH-regulator, så at for en kerne med en pH-værdi under 6,0 reguleres pH-værdien i overtrækket til at være i området fra 6,0 til 9,0, medens for en kerne med en pH-værdi højere end 6,0 overtrækket omfatter en blanding af sporelementforbindelser og har en pH-værdi liggende imellem 4,5 og 9,0.

FIG. 1

5188-85



DK 156561 B

Den foreliggende opfindelse angår en gødningsmiddelkompo-
5 sition i granulær form med en styret frigivelse af vandop-
løselige gødningsmidler såsom nitrogen-, fosfor- og/eller
kaliumforbindelser, idet hvert granul har en kærne omfat-
tende et gødningsmiddelstof med en kendt pH-værdi og et
10 overtræk, som omslutter kærnen, hvilket overtræk er base-
ret på en dicyclopentadien og hørfrøolie- eller et soya-
bønneoliealkyd. Opfindelsen angår også en fremgangsmåde
til fremstilling af en sådan gødningsmiddelkomposition i
granulær form.

15 I USA patentskrift nr. 3.223.518 og NL patentskrift nr.
132.686 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af et
granuleret gødningsmiddel med et overtræk af en vanduoplø-
selig harpiks omkring gødningsmidlet, og dette overtræk
forsinker frigørelsen af gødningsmidlet. Overtrækket om-
20 fatter adskillige lag, som hver er dannet fra en opløsning
af en copolymer af dicyclopentadien og enten hørfrøolie
eller en alkydharpiks baseret på soyabønneolie. En sådan
komposition sælges på markedet under det registrerede va-
remærke "Osmocote", et varemærke for Sierra Chemical Com-
25 pany.

I offentliggjort NL patentansøgning nr. 8204992 beskrives
en fremgangsmåde til fremstilling af et gødningsmiddel, i
hvilket en styret start for frigørelsen af gødningsmidlet
30 tilvejebringes ved på en gødningsmiddelkærne at føre et
lag af et vandafvisende middel, som er næsten uopløseligt
i vand, eller et vandkvællende middel. Gødningsmidlerne
kan omfatte sporelementer, og overtrækket påføres for-
trinsvis til en tykkelse på fra 10^{-8} m til 10^{-2} m. Med kom-
35 positionen er det muligt at styre frigivelsen af gødnings-
midlet, så frigivelsen starter fortrinsvis efter 30 dage
og op til cirka 180 dage. På grund af det faktum, at der i

denne patentansøgning ikke foretages noget specifikt valg med hensyn til overtræksmaterialet, der skal påføres (jævnfør side 5 i den anførte NL patentansøgning nr. 8204992), er det acceptabelt, at forsinkelsesvirkningen
5 for frigørelsen af gødningsmidlet bestemmes af overtrækets tykkelse.

Den gødningsmiddelkomposition, som sælges under det registrerede varemærke Osmocote (Sierra Chemical Company), giver en rimelig frigørelse af gødningsmidler såsom kalium-,
10 nitrogen- og fosforforbindelser. Der er en relativ hurtig frigivelse i de første få dage, så følger en nedsat frigivelseshastighed i cirka 10 dage, og endelig en frigivelse med konstant hastighed på et rimeligt højt niveau. Det er
15 også vigtigt, at det granulære gødningsmiddel, udover den styrede frigivelse af gødningsmidlet, udtømmes så meget som muligt efter et vist tidsrum, så mest muligt af gødningsmidlet efter dette tidsrum er fjernet fra granulen og tilført planterne eller jorden.

20 I praksis viser det sig nu at være ønskeligt, at frigivelseshastigheden for gødningsmidlet styres på en måde, som giver mere gødningsmiddel til planten, når dens vækst forøges. For unge planter er det ønskeligt, at de gror i
25 en jord med en tilstrækkelig mængde gødningsmiddel; således er målet at have en væsentlig høj frigørelses-hastighed af gødningsmidlet i de første dage og derefter en reduceret hastighed på et rimeligt, men stadigt højt niveau.

30 Ifølge den foreliggende opfindelse opnås dette mål med en gødningsmiddelkomposition af den ovennævnte art, hvilken gødningsmiddelkomposition ifølge opfindelsen er særegen ved, at overtrækket tjener som et pH-regulerende middel på en sådan måde, at pH-værdien for overtrækket for en kærne
35 med en pH-værdi på under 6,0 reguleres til at være i området fra 6,0 til 9,0, medens overtrækket for en kærne med en pH-værdi højere end 6,0 omfatter en blanding af spore-

lementforbindelser og har en pH-værdi liggende mellem 4,5 og 9,0.

5 Det pH-regulerende middel kan tilsættes i overtrækket direkte omkring gødningsmidlets kerne, men det er også muligt at påføre et første overtræk omkring kernen baseret på copolymeren af dicyclopentadien og hørfrøolie eller soyabønneoliealkyd, hvorefter et generelt lignende andet lag påføres, hvilket lag fortrinsvis er tyndere og indeholder
10 det pH-regulerende middel.

Mekanismen for den styrede frigivelse af gødningsmidlet er baseret på modifikation af overtrækket, så overtrækket nedbrydes med en hastighed afhængig af den forløbne tid på
15 en sådan måde, at gødningsmiddelforbindelserne frigives regelmæssigt efter en kort startperiode. Da overtrækket således nedbrydes på denne måde efter forløbet af en vis periode, frigives mere gødningsmiddelforbindelser end med de overtrukne gødningsmiddelkompositioner, som hidtil er
20 kendt.

Udfra udførte forsøg synes det som om, at for overtræk baseret på dicyclopentadien og hørfrøolie eller alkydharpiks baseret på en soyabønneolie, er pH-værdien i overtrækket
25 en væsentlig faktor. Ved en pH-værdi over 6,0 vil et angreb eller nedbrydning af overtrækket snarere ske end ved lavere pH-værdier. Denne nedbrydning kan gøres kraftigere ved i overtrækket at tilsætte nogle granuler af magnesiumoxid og/eller yderligere sporelementer. Hvis pH-værdien i
30 gødningsmiddelkernen allerede er relativt høj, kan "angrebet" på overtrækket ske fra indersiden, så det er mindre nødvendigt at tilsætte et pH-forøgende middel til overtrækket end med en kerne af gødningsmiddel, som har en relativt lav pH-værdi, for eksempel en pH-værdi på 5,5.

35 Hvis pH-værdien i overtrækket er over 9,0, da er denne pH-regulering i overtrækket mindre ønskelig, da en ændring

eller nedbrydning af gødningssmiddelkompositionen under lagring sker i overtrækket, så der er en ældningseffekt på den totale gødningssmiddelkomposition; som et resultat deraf frigøres en større del af gødningssmiddelkompositionen i
5 begyndelsen, når denne gødningssmiddelkomposition anvendes, end det ellers ville være tilfældet. Af denne årsag kræves det, at pH-værdien således ligger mellem 6,5 og 9,0.

Det er kendt at tilsætte magnesiumoxid, og det er kendt at
10 tilsætte sporelementer til en gødningssmiddelkomposition; det er også kendt at regulere pH-værdien af gødningssmidler sådan, at denne værdi er mellem cirka 6 og cirka 12, som det beskrives i internationalt offentliggørelsesskrift WO nr. 84/03503; imidlertid er additiverne til regulering af
15 pH-værdien hidtil blevet tilsat i kernen i gødningssmidlet og ikke i overtrækket. Ud over dette er gødningssmidlet ifølge det anførte offentliggørelsesskrift WO nr. 84/03503 baseret på et urea-formaldehydkondensat.

20 Et foretrukket middel til regulering af pH-værdien i overtrækket er magnesiumoxid. Magnesiumoxid foretrakkes, da det også kan virke som et gødningssmiddel ud over at tilføre dets pH-regulerende virkning. Et andet eksempel på et sammenligneligt stof, som har sammenlignelige funktioner,
25 men mindre udtalt i dets pH-regulerende virkning, er natriummolybdat. Hvis mængden af magnesiumoxid eller natriummolybdat eller et andet sammenligneligt stof, som behøver tilsættes for at bringe pH-værdien til det ønskede niveau, skulle være for stor i sammenligning med de andre
30 gødningssmiddelstoffer, er det også muligt at tilsætte et basisk organisk stof såsom en amin, for eksempel dimethylethanolamin.

Fordelen ved gødningssmiddelkompositionen ifølge den foreliggende opfindelse er, at det bliver muligt at foretage
35 optimal anvendelse af gødningssmiddelstofferne ved at variere sammensætningen afhængig af arten af planter, som skal

dyrkes, og sammensætningen af jorden.

Gødningsmiddelkompositionen ifølge opfindelsen forklares nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, der
5 er en grafisk afbildning, hvor frigivelseshastigheden i procent er plottet imod tiden i dage.

Opfindelsen beskrives nærmere i det nedenstående:

10 EKSEMPEL 1

Til 1 kg 21-7-14 (NPK) granuleret gødningsmiddel i granu-
ler med en diameter på 1-3 mm sættes 69 g over-
træksmateriale med en sammensætning som beskrevet i ek-
15 semplet i det tidligere anførte NL patentskrift nr. 132,686 (copolymeren af dicyclopentadien og alkydharpiks fra soyabønneolie, kendt som Osmocote-overtræk). Blandin-
gen opvarmes til en temperatur på cirka 70°C, hvorefter
granulerne og overtræksmaterialet blandes godt for at få
20 et ensartet overtræk på granulerne. På denne måde fås et
granuleret overtrukket gødningsmiddel. Derefter blandes
yderligere 30 g "Osmocote-overtræk" med 22 g MgO i partik-
ler med en størrelse på ikke mere end 100 µm. Efter homo-
genisering påføres den MgO-holdige blanding på det granu-
25 lerede gødningsmiddel med det første overtræk ved en tem-
peratur på 70°C, så der fås et produkt ifølge den forelig-
gende opfindelse, i hvilket MgO er tilstede som et pH-re-
gulerende stof i det andet overtræk, som har en pH-værdi
på 8,0. Ved påføring af de to lag fås et 18-6-12-produkt.

30

I fig. 1 angiver de to kurver forholdet mellem frigørelse
af gødningsmidlet og tiden målt ved en bestemt dag. Kurve
"a" angiver en kontrol, et kendt granuleret gødningsmiddel
med et lag overtræk uden et pH-regulerende middel. Kurve
35 "b" viser et sammenligneligt forhold for et overtrukket
granuleret gødningsmiddel, i hvilket det andet lag inde-
holder MgO som beskrevet ovenfor. Dataene i fig. 1 er

sammenfattet i nedenstående tabel.

Dataene i tabellen er opnået ved "sand-leach"-testen, en standardfremgangsmåde til bestemmelse af frigørel-
5 seshastigheden fra produkter med et overtræk. Ved denne test blandes 8,0 g slutprodukt med 290 g rent vasket sand, og denne blanding hældes i en tragt, som har et filter. Tragten anvendes til måling ved stuetemperatur, og efter et vist tidsrum, først 3 dage, og derefter en gang om u-
10 gen, hældes 180 ml destilleret vand over sandet, og vandet opsamles i en kolbe på 200 ml. Ledningsevnen af det opsamlede vand måles som en angivelse af mængden af frigjort gødning. Dette forsøg udføres ved 21°C.

15

TABEL

5	Komposition	Uden pH-regulerende middel		Med et pH-regulerende middel (2,0% MgO)	
		ialt %	for 1 dag %	ialt %	for 1 dag %
10	Efter en periode på et antal dage				
	1-3	6,2	2,08	5,1	1,70
	4-10	11,7	0,78	10,2	0,73
	11-17	14,1	0,34	14,1	0,56
15	18-24	16,0	0,28	17,9	0,54
	25-31	18,0	0,28	21,6	0,53
	32-38	20,2	0,31	25,8	0,60
	39-45	22,7	0,36	29,7	0,55
	46-52	25,6	0,42	33,7	0,58
20	53-59	28,6	0,43	37,5	0,54
	60-66	32,0	0,48	41,6	0,58
	67-73	35,2	0,46	45,4	0,54
	74-80	39,0	0,54	49,2	0,55

25 Af dataene i tabellen fremgår det, at for den kendte gød-
ningsmiddelkomposition er 39% af gødningmidlet frigjort
efter 80 dage. For kompositionen ifølge opfindelsen er
49,2% frigjort. Frigivelsesniveauet fra dag 10 er højere
for kompositionen ifølge opfindelsen end for den kendte
30 gødningsmiddelkomposition.

EKSEMPEL 2

35 Fremgangsmåden gentages som i eksempel 1 bortset fra an-
vendelse af en NPK-gødningmiddel på 15-15-15 som, efter
påføring af overtrukket af Osmocote, har en sammensætning
på 14-14-14. Det oprindelige NPK-gødningmiddel har en pH-

værdi på 6,3, og efter påføring af overtrækket er pH-værdien 6,4. Granuler uden sporelementer i overtrækket giver efter 66 dage en total mængde frigjort gødningsmiddel på 44%, af hvilket den langsomtvirkende del er 35%. Ved at
5 bringe en sporelementkomposition med en pH-værdi på 4,5 ind i overtrækket er den totale mængde frigjort gødningsmiddel efter en lige så stor periode på 66 dage 45%, medens den langsomtvirkende del var 39%.

10 Ved anvendelse af en blanding af sporelementer med en noget højere pH-værdi på 4,9 er den totale mængde frigjort gødningsmiddelkomposition forøget til 47% og den langsomtvirkende del til 39%. Disse forsøg antyder, at den totale mængde af frigjort gødningsmiddelkomposition kan forøges,
15 og også den langsomtvirkende del kan forøges med 10% ved tilsætning af sporelementer til overtrækket for et gødningsmiddel, i hvilket kærnen har en pH-værdi på over 6.

En egnet komposition af sporelementer til tilsætning omfatter 43 vægtprocent MgO , 3% H_3BO_3 , 5% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 28% $FeSO_4 \cdot 2H_2O$, 9% Fe (EDTA), 9% $MnSO_4$ og 4% $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$. pH-Værdien i denne komposition er 6,0, og pH-værdien i en sådan komposition kan reduceres, for eksempel ved at forøge indholdet af H_3BO_3 .

25 Vedrørende de opnåede resultater kan man kun sammenligne sådanne gødningsmiddelkompositioner, som anvendes i et eksempel. Det er meget vanskeligt at sammenligne resultaterne fra flere eksempler, da der for eksempel i adskillige
30 eksempler kan have været anvendt forskellige gødningsmidler, og de kan afvige på grund af forskellige faktorer såsom granulformen og granulernes vægtfylde.

EKSEMPEL 3

35

Ved denne fremgangsmåde er de totale mængder af frigjort gødningsmiddel efter 66 dage, gående ud fra et NPK-gød-

ningsmiddel 15-11-13 med en pH-værdi på 6,0 overtrukket med "Osmocote" 43%, og den langsomtvirkende del er 37%. Ved at påføre sporelementer med en pH-værdi på 8,1 (af hvilken sammensætninger er 63% MgO, 3% H_3BO_3 , 6% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 9% $FeSO_4 \cdot 2H_2O$, 11% Fe (EDTA), 6% $MnSO_4$, 1% $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$ og 1% $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$) på Osmocote-overtrækket forøges den totale mængde frigjort gødningsmiddelkomposition efter 66 dage til 51%, og den langsomtvirkende del forøges til 41%.

10

Ved anvendelse af en afvigende sammensætning af sporelementer med en pH-værdi på 8,8 (87% MgO og 13% $FeSO_4 \cdot H_2O$) er den totalt frigjorte mængde gødningsmiddel 49% og den langsomtvirkende del er 42%.

15

Ud fra dette resultat kan en væsentlig forbedring ses i den totale mængde frigjort gødningsmiddel samt en forbedring i den langsomtvirkende del, hvilket alt sammen er ganske vigtigt for en gødningsmiddelkomposition.

20

EKSEMPEL 4

Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages bortset fra, at Osmocote-overtrækket erstattes med et overtræk baseret på hørfrøolie i stedet for alkydharpiksen baseret på soyabønneolie. Det påførte overtræk er tykkere, idet det er et overtræk i en mængde på 9%, beregnet på basis af gødningsmidlet i stedet for 6% som anvendt i eksempel 1. Ved at gøre dette fås en gødningsmiddelkomposition med længere aktiv frigørelsestid. Startende med et NPK-gødningsmiddel 21-7-14, som efter tilsætning af overtrækket har en sammensætning 18-6-12 og en pH-værdi på 5,6, er den totale mængde frigjort gødningsmiddel efter 66 dage 14%, og den langsomtvirkende del var 9%. Ved at tilsætte sporelementer til overtrækket (sammensætning af sporelementerne er 43% MgO, 28% $FeSO_4 \cdot 2H_2O$, 3% H_3BO_3 , 5% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 9% Fe (EDTA), 9% $MnSO_4$ og 3% $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ med en pH-værdi på 6,0)

forøges den totale mængde frigjort gødningsmiddel til 28%,
og den langsomtvirkende del forøges til 23%.

P A T E N T K R A V

1. Gødningsmiddelkomposition i granulær form med en styret frigivelse af vandopløselige gødningsmidler såsom nitrogen-, fosfor- og/eller kaliumforbindelser, idet hvert granul har en kerne omfattende et gødningsmiddelstof med en kendt pH-værdi og et overtræk, som omslutter kernen, hvilket overtræk er baseret på en dicyclopentadien og hørfrøolie- eller et soyabønneoliealkyd, k e n d e t e g n e t ved, at overtrækket tjener som et pH-regulerende middel på en sådan måde, at pH-værdien for overtrækket for en kerne med en pH-værdi på under 6,0 reguleres til at være i området fra 6,0 til 9,0, medens overtrækket for en kerne med en pH-værdi højere end 6,0 omfatter en blanding af sporelementforbindelser og har en pH-værdi liggende mellem 4,5 og 9,0.

2. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at overtrækket omfatter et første overtrækslag uden noget pH-regulerende middel og et andet overtrækslag omkring det første lag og omfattende det pH-regulerende middel.

3. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at det pH-regulerende middel er magnesiumoxid.

4. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at MgO er inkorporeret i det andet overtrækslag i partikler, som ikke er større end 100 μm .

5. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at det pH-regulerende middel er natriummolybdat.

6. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at det pH-regulerende middel er dime-

thylethanolamin.

7. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 1-2, k e n d e -
t e g n e t ved, at blandingen af sporelementer omfatter
5 MgO, H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe (EDTA), MnSO_4 og
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ med en pH-værdi på 6,0.
8. Gødningsmiddelkomposition ifølge krav 1-2, k e n d e -
t e g n e t ved, at blandingen af sporelementer omfatter
10 MgO, H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe (EDTA), MnSO_4 ,
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ og $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, med en pH-værdi på 8,1.
9. Fremgangsmåde til fremstilling af en gødningsmiddelkom-
position som beskrevet i krav 1-8, k e n d e t e g n e t
15 ved trinene overtrækning af et granulært gødningsmiddel
med et første overtrækslag baseret på dicyclopentadien og
enten hørfrøolie eller et alkyd af soyabønneolie og deref-
ter overtrækning af det første overtrækslag med et lig-
nende baseret andet lag indeholdende et pH-regulerende
20 middel til regulering af pH-niveauet.
10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t
ved, at hver overtrækning sker ved cirka 70°C.

'rigørelse (%)

