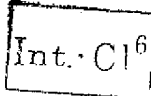
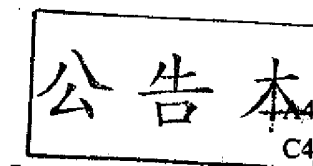
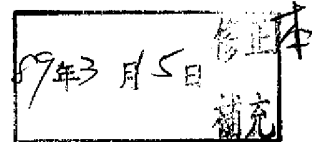


申請日期	87 年 3 月 26 日
案 號	87104758
類 別	C05G 3/00

(以上各欄由本局填註)



442448



發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	被覆粒狀肥料及彼之製法
	英 文	Coated granular fertilizer and method for producing same
二、發明 人	姓 名	(1) 小森谷治彦 (2) 塩田正幸 (3) 平島佳
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國埼玉縣川越市新宿町四一八一二七 高層公寓久保島二〇二 (2) 日本國埼玉縣上福岡市南台一一六八 (3) 日本國東京都練馬區大泉學園町五二六一一〇
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 中央硝子股份有限公司 セントラル硝子株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國山口縣宇部市大字沖宇部五二五三番地
	代 表 人 姓 名	(1) 岡崎廣太郎

裝

訂

線

442448

申請日期	87 年 3 月 26 日
案 號	87104758
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 前田一彦 (5) 堤憲太郎 (6) 大谷美紀夫
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國東京都日野市多摩平三一一六一五
三、申請人	住、居所	(5) 日本國埼玉縣人間郡大井町大井三六〇一七〇 二 (6) 日本國埼玉縣日高市高萩二一七六一一一二
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

442448

申請日期	87 年 3 月 26 日
案 號	87104758
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 ~~創作~~ 人	姓 名	(7) 池田幸夫
	國 籍	(7) 日本 (7) 日本國埼玉縣入間郡三芳町藤久保二七一—八 中央硝子鶴瀬社宅C棟—四〇七
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

442448

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1997 年 3 月 26 日	9-73230	☒ 有主張優先權
日本	1997 年 4 月 15 日	9-97622	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(25)

方米／小時的速率自容器的底部吹入以使尿素顆粒流體化，並保持在80℃的流體化條件下。另以攪拌器將9.3克平均粒徑為40微米的吸收含水液體之顆粒（指經過交聯的聚丙烯酸酯即SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 的ST-500MPS（商標名））分散於35.3克蓖麻油（其羥基值為160毫克KOH／克且25℃下的黏度為700cps）中而製得分散液。吸收含水液體之顆粒的粒徑為20至50微米。當尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將全量分散液及6.5克環氧丙烷與乙二胺的加合物（其環氧丙烷數對氮原子數的比率為2.0至2.4且羥基值為760毫克KOH／克）所生成的混合物噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時，同其時並將41.9克經過MDI改質的蓖麻油（指分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物，並且是藉混合蓖麻油與過量的MDI而得以將異氰酸酯基團基於其總重量的重量調整至19重量%）經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時。噴佈完畢之後，將尿素顆粒在70℃下再流體化2小時，由是在尿素顆粒上生成膜。然後將被覆的尿素顆粒冷卻至室溫。被覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的量為10重量%，如表2所示。

將製得的被覆粒狀肥料施以氮釋出試驗以評估氮釋出速率。在此一試驗中，被覆粒狀肥料被置於定量的水中，然後令其在25℃的恒溫器中靜置。經過一段時間之後，將溶液與被覆粒狀肥料分離。然後測定溶液中氮的釋出量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於被覆粒狀肥料及製造被覆粒狀肥料的方法，該粒狀肥料具有覆蓋肥料顆粒的防水膜，該膜係用於調節植物營養素的釋出。

爲了降低因植物營養素的溢漏對環境造成的影響及節省年長農民施用肥料的勞務，近年對植物營養素能有效釋出的肥料要求日殷。有鑑於此，目前已有多種緩釋肥料推出並應用於實際的用途。例如，有些被覆粒狀肥料即具有覆蓋於肥料顆粒之上的有機或者無機膜以調節植物營養素的釋出。大部份的被覆粒狀肥料均具有由樹脂或類似物製成的有機膜，因其在調節植物營養素的釋出上極具優勢。在製造具有此種有機膜的被覆粒狀肥料時，通常須使用有機溶劑。因此，在製造該等被覆粒狀肥料時，對有機溶劑的毒性及可燃性就須留意。如果有機溶劑無法自製得的肥料中充分地去除，則會對環境造成負面的影響。此外，爲了去除及回收有機溶劑，尚須具備許多程序及花費大量的金錢。

另一方面，Japanese Patent Examined Publication J P - B - 4 - 2 9 4 1 0 揭示在不使用有機溶劑的條件下製造被覆粒狀肥料的方法。在此一方法中，被加熱至 50 至 200 °C 的肥料顆粒利用環戊二烯低聚物與不飽和脂肪酸油形成的共聚物施以被覆，該共聚物已被事先加熱至 40 至 250 °C 以使彼熔化。然後再利用加熱至 40 至 200 °C (例如 150 °C) 的空氣將生成的被覆膜施以乾燥及硬化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

J P - B - 5 4 - 3 9 2 9 8 揭示緩釋被覆粒狀肥料的製造方法。在此一方法中，將異氰酸絡化合物與聚環氧丙烷（其在 25 °C 下的運動學黏度不高於 4,000 c p s）或者聚環氧丙烷的混合物（其在 25 °C 下的運動學黏度已被調整至不高於 4,000 c p s）施以反應，由是在肥料顆粒上生成聚胺基甲酸酯的被覆層。在此一專利案中並進一步揭示石油樹脂可以視需要於此一聚胺基甲酸酯被覆層上生成。在此一專利案中，並以含氮的聚環氧丙烷化合物（例如聚環氧丙烷與乙二胺的加合物）作為上述聚環氧丙烷的例子。

J P - B - 7 - 1 6 6 4 8 揭示在粒狀水溶性材料上生成水滲透膜的方法。此一方法包含步驟（a）將含有聚異氰酸酯，多元醇組份（其具有酚及醛的縮合產物），軟化劑（其含有羥基），及視需要使用之稀釋劑（其含有羥基）的被覆組成物施用至粒狀水溶性材料；與步驟（b）以胺作為觸媒將該被覆組成物施以硬化。在此一專利案的第二實施例中，多元醇組份係藉混合 30 份苯甲醚樹脂（作為縮合產物），60 份蓖麻油（作為軟化劑）及 10 份雙丙酮醇（作為稀釋劑）而得。然後再將同重量的此一多元醇組份及工業級以二苯甲烷二異氰酸酯為基礎的聚異氰酸酯組份施以預混，再將此一預混物施用至肥料顆粒，繼而利用以 20 °C 之二甲基乙基胺飽和的氮氣作為觸媒－氣體混合物施以硬化，由是製得被覆粒狀肥料。

Japanese Patent Unexamined Publication J P - A -

五、發明說明 (3)

4-202079 揭示一種多層被覆粒狀肥料，其具有生成於肥料顆粒之上的第一覆層及生成於第一覆層之上的第二覆層。第一覆層係由吸收含水液體的溶脹材料製成，其可吸收大量的水而溶脹，例如異丁烯聚合物，丙烯酸酯與乙烯醇的共聚物，經聚環氧乙烷改質的樹脂，丙烯酸鈉聚合物，澱粉接枝聚合物，羧甲基纖維素 (CMC)，CMC 的金屬鹽，或者膨潤土。第二覆層係由烯烴聚合物製成，此一烯烴聚合物的最佳實例為乙烯與丙烯酸酯的共聚物，乙烯與甲基丙烯酸酯的共聚物，低密度聚乙烯，乙烯與丙烯的共聚物，及乙烯與乙酸乙烯酯的共聚物。為了使第一覆層能夠附著至肥料顆粒，於其中揭示使用黏著劑，例如乙烯與乙酸乙烯酯的共聚物，氯丁橡膠-酚系黏著劑，聚乙二醇，或者甲基丙烯酸酯黏著劑。

JP-A-8-151286 揭示一種多層被覆粒狀肥料，其具有覆蓋於肥料顆粒表面之上的第一覆層及覆蓋於第一覆層之上的第二覆層，第一覆層係由蠟製成，並且第二覆層係由至少一種醇酸樹脂（例如蓖麻油）及可溶解或溶脹於水中的材料製成，此一材料的實例有介面活性劑，乙二醇，其衍生物，聚烯烴二醇及其衍生物，異丁烯聚合物，丙烯酸酯與乙烯醇的共聚物，澱粉接枝聚合物，及澱粉，第二覆層生成之後，即將第一覆層的蠟施以熔化或者軟化。

JP-A-4-202078 揭示一種被覆粒狀肥料，其具有生成於肥料顆粒表面之上的第一覆層及生成於第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

一覆層之上的第二覆層，第一覆層係由鹼性物質製成，並且第二覆層係由烯烴聚合物與可溶解於鹼性水中之聚合物的混合物製成。

習知的被覆肥料之樹脂膜在肥料顆粒的營養素流淨之後可能會長期殘留於土壤中，因而對環境造成負面的效應。

發明概述

本發明之目的係提供被覆粒狀肥料，其具有生成於肥料顆粒之上的均質防水膜因而可調節植物營養素的釋出。

本發明之另一目的係提供被覆粒狀肥料，基於生物分解性的考量其係以天然植物油或脂作為原料並在不使用任何有機溶劑的條件下製得。

本發明之另一目的係提供製造被覆粒狀肥料的方法。

依據本發明的第一面向，在此提供包含肥料顆粒與覆蓋肥料顆粒之膜的被覆粒狀肥料，該膜包含聚胺基甲酸酯樹脂，其係利用包含以下步驟的方法製得（a）將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）施以反應，由是製得分子中具有端末異氰酸酯基團的預聚物；及（b）將該預聚物與第二多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）及第三多元醇組份（其為分子中具有至少兩個羥基的胺）施以反應，由是將該預聚物硬化並製得聚胺基甲酸酯樹脂。吾人不經意地發現該製得的聚胺基甲酸酯樹脂膜在調節植物營養素自被覆粒狀肥料的釋

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

出上極具優勢。事實上，該被覆粒狀肥料在溶解性，水可滲透性，被覆膜強度，被覆膜柔軟度等特性上具有優勢。

依據本發明的第一面向，在此提供製造上述被覆粒狀肥料的方法。該方法包含上述之步驟 (a) 以製得分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物；及步驟 (b) 當肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或分別 (無特定順序) 施用預聚物，第二多元醇組份 (其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物) 及第三多元醇組份 (其為分子中具有至少兩個羥基的胺)，由是在肥料顆粒上生成前驅膜；及 (c) 將前驅膜硬化成聚胺基甲酸酯膜。

依據本發明的第二面向，在此提供包含肥料顆粒與覆蓋肥料顆粒之第一覆膜的被覆粒狀肥料。該第一覆膜包含胺基甲酸酯樹脂；及粒徑為 1 至 200 微米之吸收含水液體的顆粒。該胺基甲酸酯樹脂可以是上述的本發明之聚胺基甲酸酯樹脂，吾人不經意地發現該被覆粒狀肥料在調節植物營養素自被覆粒狀肥料釋出的時機及速率上極具優勢。

依據本發明的第二面向，在此提供製造被覆粒狀肥料的第一及第二種方法。第一種方法包含步驟 (a) 當肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或分別 (無特定順序) 施用芳族聚異氰酸酯，多元醇組份 (其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物)，胺，及吸收含水液體的顆粒，由是在肥料顆粒上生成前驅膜；及 (b) 將前驅膜硬化成第一覆膜。第二種方法包含上述之步驟 (a) 以製得分子中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

具有末端異氰酸酯基團的預聚物；及步驟 (b) 當肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或分別（無特定順序）施用預聚物，第二多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物），胺，及吸收含水液體的顆粒，由是在肥料顆粒上生成前驅膜；及 (c) 將前驅膜硬化成第一覆膜。

較佳實施例的說明

以下將對依據本發明之第一面向的被覆粒狀肥料作詳細的說明。如上所述，蓖麻油或者蓖麻油衍生物係作為各個第一及第二多元醇。蓖麻油衍生物的實例如蓖麻油的部份水解產物，蓖麻油與選自二醇（例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、及聚丙二醇），丙三醇，三羥甲基丙烷，及聚醚多元醇等多元醇之酯交換反應的產物，及蓖麻酸與選自該等化合物之多元醇反應生成的酯類，其中，以使用蓖麻油與乙二醇或丙二醇之酯交換反應的產物為較佳。

在本發明中，最好以蓖麻油或者蓖麻油衍生物（其在 25℃ 下的黏度不高於 1,500 cps）作為第一及第二多元醇，因其可改善被覆粒狀肥料在製造期間的加工性及被覆膜的均質性。第一及第二多元醇的較佳羥基值為 10 至 400 毫克 KOH / 克。如果其低於 10 毫克 KOH / 克，則被覆膜的附著性可能變得太高。果真如此

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

，則被覆粒狀肥料可能生成團塊。如果其高於 400 毫克 KOH / 克，則被覆膜可能會有缺陷。果真如此，則其難以調節植物營養素的釋出。基本上，蓖麻油的羥基值以高至約 160 毫克 KOH / 克為宜並且其適宜的黏度為約 700 cps，因而適於作為本發明之第一及第二多元醇。

在本發明中，用於製造分子中具有端末異氰酸酯基團之預聚物的芳族聚異氰酸酯，其實例有甲苯二異氰酸酯 (TDI)，二苯甲烷二異氰酸酯 (MDI)，萘二異氰酸酯，聚苯基聚伸甲基聚異氰酸酯，伸苯基二異氰酸酯，苯二甲基二異氰酸酯，四甲基二甲苯二異氰酸酯，及經過改質的該等聚異氰酸酯，例如尿素型經過改質的聚異氰酸酯，聚異氰酸酯二聚物，聚異氰酸酯三聚物，碳化二亞胺型經過改質的聚異氰酸酯，脲基甲酸酯型經過改質的聚異氰酸酯，二縮脲型經過改質的聚異氰酸酯。可以視需要使用至少兩種該等實例的混合物作為芳族聚異氰酸酯。除此之外，芳族聚異氰酸酯亦可以是所謂的工業用“粗”聚異氰酸酯。特定言之，芳族聚異氰酸酯最好選自 MDI，粗 MDI (例如 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯，2,2'-二苯甲烷二異氰酸酯及 2,4'-二苯甲烷二異氰酸酯)，MDI 二聚物，MDI 三聚物，其混合物，碳化二亞胺型 MDI (液體型態的 MDI)，TDI，及粗 TDI。

在本發明中，上述的預聚物可以依據習知的方法製得，其包含將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份 (蓖麻油或

五、發明說明 (8)

者蓖麻油衍生物)施以反應的步驟。此一反應可在30至130℃(以40至90℃為較佳)的溫度下實施1-5小時而將異氰酸酯基團($O=C=N-$)對活性氫基的當量比調整至1.1至50.0(以1.2至25.0為較佳)的範圍內。

在本發明中,預聚物可以是經過改質的預聚物。此一經過改質的預聚物具有胺基甲酸酯鍵及利用觸媒對預聚物施以改質而生成的 uretonimine 及碳化二亞胺基團。該經過改質的預聚物可藉包含以下步驟的方法製得(a)將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份施以反應,反應的實施方式可以將異氰酸酯基團對活性氫基的當量比調整至至少為5.0的範圍內(以8-25為較佳,10-20為更佳),並將第一多元醇組份基於異氰酸酯基團總莫耳數的量調整至不高於15莫耳%(以2-15莫耳%為較佳,4-9莫耳%為更佳),而製得預聚物;及(b)利用觸媒對此一預聚物施以改質。用於製造該經過改質之預聚物的芳族聚異氰酸酯的實例有MDI(例如4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯,2,2'-二苯甲烷二異氰酸酯,2,4'-二苯甲烷二異氰酸酯,及其混合物)及聚苯基聚伸甲基聚異氰酸酯。用於製造經MDI改質之預聚物(其具有 uretonimine 及碳化二亞胺基團)的觸媒,其實例有 phosphorane 觸媒例如3-甲基-1-苯基-3-phosphorane-1-氧化物,3-甲基-1-乙基-3-phosphorane-1-氧化物,及3-甲基-1-苯基-2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

phosphorane - 1 - 氧化物。此一觸媒基於MDI總重量的用量可以是1至300ppm。

上述之經過改質的預聚物可藉以下的第一或第二種方法製得。第一種方法包含步驟(a)將聚異氰酸酯與多元醇在30至130℃(以40至90℃為較佳)的溫度下反應1至6小時，由是製得分子中具有端末異氰酸酯基團的預聚物；(b)將觸媒加至此一預聚物；(c)將生成的混合物保持在30至130℃(以60至90℃為較佳)的溫度下3至5小時，由是實施反應而得到目標量的殘餘異氰酸酯基團；及(d)將去活化劑加至該混合物以終止反應，由是製得具有uretone及碳化二亞胺基團之經過改質的預聚物。用於製造經過改質之預聚物的第二種方法包含步驟(a)將多元醇及觸媒加至聚異氰酸酯；(b)將生成的混合物保持在30至130℃(以60至90℃為較佳)的溫度下3至5小時，由是實施聚異氰酸酯與多元醇之間的反應；及(c)將去活化劑加至該混合物以終止反應，由是製得具有uretone及碳化二亞胺基團之經過改質的預聚物。去活化劑的實例有三氯矽烷，二氯二苯矽烷，三氯單甲基矽烷。去活化劑可以每當量觸媒1至10當量的量加入以終止反應。

在製造上述之經過改質的預聚物時，碳化二亞胺基團($N=C=N$)藉觸媒的加入首先於經過改質的預聚物中生成。其後，此一碳化二亞胺基團藉經過改質之預聚物在常溫下(例如室溫下)靜置一段時間而轉變為uretonimine

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁰⁾

基團。此一轉變是一種可逆反應，因此在高溫下（通常至少為80℃）uretonimine基團會分解成碳化二亞胺基團及異氰酸酯基團。因此，大部份的碳化二亞胺基團藉常溫下的靜置轉變為uretonimine基團。在本發明中，可以使用第一種經過改質的預聚物其中碳化二亞胺基團已完全或者未完全轉變為uretonimine，或者第二種經過改質的預聚物其中uretonimine基團已藉上述高溫下的靜置而完全或者未完全轉變為碳化二亞胺基團。經過改質之MDI（其作為經過改質的預聚物）中的Uretonimine及碳化二亞胺基團的總量（對每100份以重量計的MDI而言）可以是20至60份重量比，其量並以30至50份重量比為較佳。經過改質之MDI與其他組份的相容性較MDI者為佳。因此，使用經過改質的MDI可帶來優勢的效應，例如與其他組份的反應性可得到改善，加工性可藉黏度的調整得到改善，且被覆膜至肥料顆粒的附著作用得以強化。

在本發明中，第三多元醇組份（其為分子中具有至少兩個羥基的胺）可藉胺與環氧烷類（例如，環氧丙烷及環氧乙烷）的加成反應製得。用於加成反應中的胺可以是低分子量的胺基多元醇（例如二乙醇胺、三乙醇胺及N-甲基-N,N'-二乙醇胺）或者胺基化合物（例如乙二胺、1,3-丙烷二胺、及1,6-己烷二胺）。加成反應中環氧烷類對胺的比率未有特別的限制。事實上，環氧烷類的數目（對胺的每一個氮原子而言）可以是1至200，並以1至50為較佳。此一數目以2.0至2.4為最佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(11)

，以調整被覆膜的親水性。第三多元醇組份的實例有 N，N，N'，N'-肆〔2-羥丙基〕乙二胺、N，N，N'，N'-肆〔2-羥乙基〕乙二胺、N，N，N'，N'-肆〔2-羥丙基〕-1，3-丙二胺、N，N，N'，N'-肆〔2-羥乙基〕-1，6-己二胺、N，N，N'，N'-肆〔2-羥乙基〕乙二胺、N，N，N'，N'-肆〔2-羥丙基〕-1，3-丙二胺、及 N，N，N'，N'-肆〔2-羥乙基〕-1，6-己二胺。第三多元醇組份的最佳實例為 N，N，N'，N'-肆〔2-羥丙基〕乙二胺、N，N，N'，N'-肆〔2-羥乙基〕乙二胺、及含有 N，N，N'，N'-肆〔2-羥丙基〕乙二胺作為其主成份的氧代丙基乙二胺、及含有 N，N，N'，N'-肆〔2-羥乙基〕乙二胺作為其主成份的氧代乙基乙二胺，因為這些實例在反應性及特性上極具優勢。第三多元醇組份最好使用於本發明中，因其可使產物與樹脂組成物有良好的相容性並使均質膜易於生成。此外，第三多元醇組份亦可促進反應並作為交聯劑及鏈延伸劑。因此，預聚物得以硬化良好，並且被覆膜亦得以強固。第三多元醇組份基於胺基甲酸酯樹脂總重量的量為 0.01 至 3.0 重量%，並以 0.1 至 2.0 重量%為較佳，以 1 至 1.5 重量%為更佳，以調整硬化速率。如果其低於 0.01 重量%，則會有硬化不足的現象。此一事實可能會損及被覆膜的防水性及其調整植物營養素釋出的能力。如果其高於 3.0 重量%，則交聯速率可能會

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (12)

變得太高。果真如此，則可能難以生成均質膜。

在本發明中，於製備聚胺基甲酸酯樹脂時可視需要使用有機金屬觸媒（例如月桂酸二丁錫及油烯酸鉛），以促進胺基甲酸酯鍵的生成。

在本發明中，預聚物與第二及第三多元醇組份總量中羥基數目對異氰酸酯基團數目的比率最好為 0.5 至 2.0。如果其低於 0.5 或者高於 2.0，則被覆膜的交聯度可能會變得不足。果真如此，則植物營養素的釋出速率可能會變得太高。最好將羥基數目對異氰酸酯基團數目的比率調整至 1.1 至 1.5 的範圍內，以使未反應的異氰酸酯基團不致殘留於被覆膜中並使得被覆膜具有柔軟度。

在本發明中，第一或第二多元醇組份（指蓖麻油或蓖麻油衍生物）可利用分子中具有共軛雙鍵（例如共軛二烯、共軛三烯及共軛四烯）的植物脂或油或者分子中具有此一共軛雙鍵之經過改質的植物脂或油作部份的替代，以藉共軛雙鍵生成的額外交聯作用來調節被覆膜的柔軟度及強度。經過改質之植物脂或油的實例有桐油、脫水蓖麻油、共軛的大豆油、共軛的亞麻子油、該等油的水解產物、及藉羧酸或者醇與該等油之酯交換反應製得的產物。

在本發明中，欲以膜被覆的肥料顆粒未有特別的限制。事實上，肥料顆粒可以利用選自以下者的肥料製成，例如尿素、氯化銨、硫酸銨、硝酸銨、氯化鉀、硫酸鉀、硝酸鉀、硝酸鈉、磷酸鉀、磷酸銨、磷酸鈣、有機肥料、及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹³⁾

其混合物（複合肥料）。

在本發明中，被覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的含量最好為3至20重量%。植物營養素的釋出可視被覆膜的厚度加以調整。

在本發明中，於製備被覆膜時可視需要將有機或者無機添加劑加至被覆組成物，以改善被覆組成物施用至肥料顆粒的加工性並助於植物營養素釋出的調節作用。此一添加劑的實例有醇酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、脂肪酸酯、蠟、松香及其衍生物、酯樹膠、介面活性劑、石油樹脂、滑石、矽藻土、矽石、膨潤土、尿素、澱粉、聚丙烯酸鈉、及硫粉。對每100份以重量計的胺基甲酸酯樹脂而言，添加劑的用量為0.1至50份重量比。被覆組成物施用至肥料顆粒的加工性及植物營養素的釋出可藉添加劑種類與用量的選用而得到調節。

在本發明的第一面向中，被覆組成物施用至肥料顆粒的方法未有特別的限制。事實上，當肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，可同時或者分別（無特別的順序）將被覆組成物（指預聚物、第二及第三多元醇組份）施用至肥料顆粒，由是在肥料顆粒上生成前驅膜。其後，此一前驅膜即藉諸如熱空氣的通入而硬化成聚胺基甲酸酯膜。在被覆組成物施用至肥料顆粒之前，可視需要將第二及第三多元醇組份共混。在施用之前，亦可視需要將預聚物與第二及第三多元醇組份共混。

在本發明中，肥料顆粒可藉諸如流體化床或者噴射床

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁴⁾

施以流體化。此外，亦可藉諸如滾動盤或鼓使其滾動。在本發明中，被覆組成物可藉諸如噴佈法或者滴液法施用至肥料顆粒。例如，其可藉使用壓縮空氣的雙液噴嘴噴佈至肥料顆粒上。在本發明中，生成於肥料顆粒之上的前驅膜可在約室溫（約 25℃）至約 150℃ 的溫度下硬化，並可在約 40 至約 100℃ 的溫度下加熱為較佳。事實上，加熱溫度可視加熱時間、被覆組成物構成組份的量、及肥料顆粒的肥料種類而適當地選用。如果肥料顆粒在加熱時有分解或者劣化的傾向，則加熱溫度必須降低。例如，尿素最好在不高於 90℃ 的溫度下加熱。

在本發明的第一面向中，可視需要在聚胺基甲酸酯膜上生成至少一層不同於樹脂組成物中之聚胺基甲酸酯膜，添加劑的種類與含量等的其他膜，以有效地調節植物營養素的釋出。

在本發明的第一面向中，假設聚胺基甲酸酯膜的胺基甲酸酯結構會因聚胺基甲酸酯樹脂自特殊的預聚物製得而變得複雜並且此一胺基甲酸酯結構亦會因預聚物與少量的第三多元醇組份（指分子中具有至少兩個羥基的胺）反應而變得更為複雜。吾人推測由是得到的複雜之胺基甲酸酯結構會帶來某些有利的效應即植物營養素在被覆粒狀肥料施用至土壤之後的最初階段具有低釋出速率並且在最初階段之後的釋出速率亦得到適當地調節。依據本發明的第一面向，被覆膜的聚胺基甲酸酯樹脂係以天然植物脂或者油（指蓖麻油或蓖麻油衍生物）作為多元醇組份（指第一、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

第二及第三多元醇組份的總和)的主原料製得。因此，被覆粒狀肥料可降低對環境造成的負面效應，因為聚胺基甲酸酯樹脂具有生物分解性。

如上所述，依據本發明之第二面向的被覆粒狀肥料包含肥料顆粒及至少一層覆蓋肥料顆粒的第一覆膜。第一覆膜包含胺基甲酸酯樹脂及吸收含水液體的顆粒（其粒徑為1至200微米）。此一胺基甲酸酯樹脂可以是上述之依據本發明第一面向的聚胺基甲酸酯樹脂。因此，關於此一聚胺基甲酸酯樹脂的詳述將不再於以下的說明中重覆。

在本發明的第二面向中，用於製造胺基甲酸酯樹脂的多元醇組份未有特別的限制。多元醇組份的實例有二醇（例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、二丙二醇、聚乙二醇、及聚丙二醇）、丙三醇、三羥甲基丙烷、蓖麻油、蓖麻油衍生物、及藉該等化合物與環氧烷類（例如環氧乙烷及環氧丙烷）的加成作用生成之加合物，其中，以使用蓖麻油或者蓖麻油的衍生物為最佳。蓖麻油衍生物的實例同上，其中，以使用蓖麻油與乙二醇或丙二醇之酯交換反應的產物為較佳。

在本發明的第二面向中，製造胺基甲酸酯樹脂時使用到胺。此胺可以是烷基胺或者分子中具有至少兩個羥基的胺。最好使用後一種胺，其原因如前文所述。前一種胺（指烷基胺）的實例有三甲胺、三乙胺、二甲基乙基胺及二甲基異丙基胺。

在本發明的第二面向中，吸收含水液體的顆粒係由具

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

有吸水能力的特殊材料製成，並且其吸水量使得乾燥狀態下之吸收含水液體的顆粒因為吸水而使得體積增加至少5倍。此一特殊材料係選自水溶性及非水溶性材料。特定言之，最好使用具有以下特性的材料，即當材料吸水時其不會過度的溶解，而是變為凝膠。該特殊材料的實例如特殊的非水溶性樹脂，其係藉水溶性樹脂交聯至非水溶性樹脂中而具有高的吸水能力。此一特殊的非水溶性樹脂的實例有經過交聯的丙烯酸酯聚合物，其可藉丙烯酸鈉或類似物與交聯劑的聚合作用或者藉丙烯酸酯聚合物本身的交聯作用製得。經過交聯之丙烯酸酯聚合物的實例有 SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. 的 SUMIKAGEL S, L 及 R 型 (商標名)，Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. 的 AQUAKEEP 10SH, 10SHP, 10SH-NF(20), SA60N TYPE2 (商標名)，Sekisui Plastics Co., LTD. 的 AQUAMATE AQ-200 及 AQ-200B-02 (商標名)，及 SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 的 SUNFRESH ST-500D 與 ST-500MPS (商標名)。該特殊之非水溶性樹脂的另一實例為異丁烯聚合物，藉聚異丁烯與馬來酸兩者之共聚物的交聯作用製得的此一異丁烯聚合物之實例有 KURARAY CO., LTD. 的 KI GEL-201K, KI GEL-201K-F2, KI GEL SOLUTION SYSTEM 及 KI GEL COMPOUND (商標名)。該特殊之非水溶性樹脂的其他實例尚有藉丙烯酸酯與乙烯醇之共聚作用 (以經由水解作用生成交聯) 製得的共聚物，利用聚環氧乙烷施以改質的樹脂，藉丙腈、丙烯酸酯或者丙烯酸接枝至澱粉製得的澱粉接枝聚合物，及

五、發明說明 (17)

藉丙烯酸腈、丙烯酸酯或者丙烯酸接枝至纖維素製得的纖維素接枝聚合物。澱粉接枝聚合物的實例有 SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 的 SUNFRESH ST-100, ST-500S AND ST-100MPS (商標名)。就製造方法、共聚作用中使用之單體的種類、交聯方式、交聯劑的種類而言，吸收含水液體之顆粒的特殊非水溶性樹脂並不侷限於上述的實例。水溶性材料及其他材料（其可作為吸收含水液體之顆粒的材料）的實例有澱粉（例如馬鈴薯澱粉、玉米澱粉、甘薯澱粉、及水溶性澱粉），羧甲基纖維素（CMC），CMC 的金屬鹽，及膨潤土。在上述之非水溶性及水溶性材料中，以使用丙烯酸酯聚合物、異丁烯聚合物、澱粉接枝聚合物、或者澱粉為最佳。

在本發明的第二面向中，吸收含水液體之顆粒的粒徑為 1 至 200 微米，粒徑並以 5 至 100 微米為較佳，以 20 至 70 微米為更佳。如果粒徑低於 1 微米，則其在調節植物營養素自被覆粒狀肥料釋出的時機及速率上無法得到有意義的效果（與省略吸收含水液體之顆粒的情況相較）。如果粒徑大於 200 微米，則難以製得均質的胺基甲酸酯樹脂膜。除此之外，胺基甲酸酯樹脂膜亦可能具有缺陷。

在本發明的第二面向中，吸收含水液體之顆粒的量（基於胺基甲酸酯樹脂與吸收含水液體之顆粒的總重量）視其粒徑而改變，其量可以是 1 至 50 重量%，並以 2 至 20 重量% 為較佳，以 3 至 15 重量% 為更佳。如果量低

五、發明說明⁽¹⁸⁾

於 1 重量%，則其在調節植物營養素自被覆粒狀肥料釋出的時機及速率上無法得到有意義的效果（與省略吸收含水液體之顆粒的情況相較）。如果量高於 50 重量%，則被覆膜的親水性會增加因而難以調節植物營養素開始釋出的時機。

在本發明的第二面向中，被覆粒狀肥料除了上述之至少一層第一覆膜外尚可包含至少一層第二覆膜。此一第二覆膜不具吸收含水液體的顆粒並且包含等同於或者不同於第一覆膜之胺基甲酸酯樹脂的胺基甲酸酯樹脂。被覆粒狀肥料暴露於外的最外層可以是第一或者第二覆膜，但以使用第二覆膜作為最外層為較佳。此外，被覆粒狀肥料之被覆膜的最內層（其直接生成於肥料顆粒之上）可以是第一或者第二覆膜。

在本發明的第二面向中，所有被覆膜的總重量（基於被覆粒狀肥料的總重量）為 1 至 30 重量%，並以 3 至 20 重量% 為較佳，以 3 至 15 重量% 為更佳。植物營養素的釋出可視被覆膜的厚度加以調整。

在本發明的第二面向中，被覆組成物施用至肥料顆粒的方法未有特別的限制。事實上，當肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，被覆組成物可同時或者分別（無特定的順序）施用至肥料顆粒，由是在肥料顆粒上生成前驅膜。其後，此一前驅膜即藉諸如通至彼的熱空氣而硬化成聚胺基甲酸酯膜。在製造被覆粒狀肥料（其具有至少兩層覆蓋肥料顆粒的膜）時，可以視需要使用事先已被覆以第

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (19)

二覆膜的肥料顆粒。此外，亦可視需要在被覆粒狀肥料的第一覆膜上生成胺基甲酸酯膜。如上所述，依據本發明之第二面向的被覆粒狀肥料可藉第一或者第二種方法製得。在第一種方法中，欲施用至肥料顆粒的被覆組成物為芳族聚異氰酸酯、多元醇組份（指蓖麻油或者蓖麻油衍生物）、胺、及吸收含水液體的顆粒。在第二種方法中，被覆組成物為預聚物、第二多元醇組份（指蓖麻油或者蓖麻油衍生物）、胺、及吸收含水液體的顆粒。在第一及第二種方法中的胺可以是烷基胺或者是分子中具有至少兩個羥基的胺。在第一種方法中，於施用被覆組成物之前可先將選自上述四種組份的至少兩種組份施以共混。事實上，多元醇組份、胺及吸收含水液體的顆粒可在被覆組成物施用之前先施以共混。在第二種方法中，於施用被覆組成物之前可先將選自上述四種組份的至少兩種組份施以共混。事實上，第二多元醇組份、胺及吸收含水液體的顆粒可在被覆組成物施用之前先施以共混。

依據本發明的第二面向，上述之吸收含水液體的顆粒係內含於胺基甲酸酯樹脂中並且該樹脂在防水性、機械強度與柔軟度上具有優勢。此種內含關係會帶來某些有利的效應，即植物營養素的釋出在被覆粒狀肥料施用至土壤之後的最初階段會變低但是其在最初階段之後會得到適當的調節。使用本發明之第一面向的聚胺基甲酸酯樹脂作為第一覆膜的胺基甲酸酯樹脂可以提高該等有利的效應。

以下的非限制性實例 1 - 10 係用以對本發明的第一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(20)

面向作說明。

實例 1

將 800 克平均粒徑為 3.3 毫米的尿素顆粒倒至直徑為 10 厘米的圓筒流化容器中。然後將熱空氣以 70 立方米／小時的速率自容器的底部吹入以使尿素顆粒流體化，並保持在 80℃ 的流體化條件下。當尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將 19.0 克羥基值為 160 毫克 KOH／克且 25℃ 下黏度為 700 cps 的蓖麻油（第二多元醇組份），及 3.5 克環氧丙烷與乙二胺的加合物（第三多元醇組份，其環氧丙烷數對氮原子數的比率為 2.0 至 2.4 且羥基值為 760 毫克 KOH／克）所生成的混合物噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為 1 小時，同其時並將 22.5 克經過 MDI 改質的蓖麻油（指分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物，其係藉蓖麻油（第一多元醇組份）與過量 MDI 混合而製得以將異氰酸酯基團基於其總重量的重量調整至 19 重量%）經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為 1 小時。噴佈完畢之後，將尿素顆粒在 70℃ 下再流體化 2 小時，由是在尿素顆粒上生成膜。然後將被覆的尿素顆粒冷卻至室溫。被覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的量為 5 重量%，如表 1 所示。在實例 1 及後述的實例 2 - 9 中，預聚物與第二及第三多元醇組份總和中之羥基數目對異氰酸酯基團數目的比率為 1 : 1。但是，在後述的實例 10 中此一比率為 1.2 : 1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (21)

將製得的被覆粒狀肥料施以氮釋出試驗以評估氮釋出速率。在此一試驗中，被覆粒狀肥料被置於某一定量的水中，然後令其在 25℃ 的恆溫器中靜置。經過一段時間之後，將溶液與被覆粒狀肥料分離。然後測定溶液中氮釋出的量。結果示於表 1。

表 1

	覆膜的量 (重量%)	25℃ 水中的氮釋出速率(%)			
		30 天	50 天	70 天	90 天
實例 1	5	5	18	48	72
實例 2	7	0	5	23	49
實例 3	5	6	20	50	75
實例 4	5	9	36	57	78
實例 5	5	5	22	49	76
實例 6	5	1	20	50	78
實例 7	5	7	26	52	82
實例 8	5	1	16	45	76
實例 9	5	12	40	62	83
實例 10	5	16	44	66	85

實例 2

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以 26.6 克蓖麻油，31.5 克經過 MDI 改質的蓖麻油，及 4.9 克加合物所形成的組合物作為被覆組成物。

五、發明說明(22)

實例 3

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以直徑 30 厘米的滾筒式滾動裝置替代流化容器以使尿素顆粒保持滾動。

實例 4

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以 18.5 克蓖麻油，4.0 克加合物，及 22.5 克粗製之經過 MDI 改質的蓖麻油所形成的組合物作為被覆組成物。此一粗製之經過 MDI 改質的蓖麻油是一種分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物，並且是藉混合蓖麻油與過量的粗製 MDI 而得以將異氰酸酯基團基於其總重量的量調整至 20 重量%。

實例 5

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以 6.7 克蓖麻油，4.0 克加合物，及 34.8 克經過 TD I 改質的蓖麻油所形成的組合物作為被覆組成物。此一經過 TD I 改質的蓖麻油是一種分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物，並且是藉混合蓖麻油與過量的 TD I 而得以將異氰酸酯基團基於其總重量的量調整至 8 重量%。

實例 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(23)

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以 20.2 克蓖麻油，22.5 克經過 MDI 改質的蓖麻油，及 2.2 克三乙醇胺所形成的組合物作為被覆組成物。

實例 7

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以 22.5 克經過 MDI 改質的蓖麻油，3.5 克加合物，及 19.0 克蓖麻油衍生物所形成的組合物作為被覆組成物。該蓖麻油衍生物的羥基值為 160 毫克 KOH / 克且 25℃ 下的黏度為 220 cps 並且其係藉乙二醇與蓖麻油水解產物間的酯化作用製得。

實例 8

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係將 3.1 克加合物，17.1 克蓖麻油，4.5 克桐油，及 0.05 克環烷酸錳所形成的混合物自噴嘴噴佈至尿素顆粒上，同其時 20.3 克經過 MDI 改質的蓖麻油亦自另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上。

實例 9

在此一實例中，重覆實例 1 的流程但是此處係以 20.5 克蓖麻油，2.0 克加合物，及 22.5 克含碳化二亞胺基團之經過 MDI 改質的蓖麻油所形成的組合物作為被覆組成物。此一經過 MDI 改質的蓖麻油是一種分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(24)

子中具有端末異氰酸酯基團的預聚物，並且是藉混合蓖麻油與過量的液態MDI而得以將異氰酸酯基團基於其總重量的量調整至16重量%。

實例10

在此一實例中，重覆實例1的流程但是此處係以20.6克蓖麻油，3.9克加合物，及20.5克經過MDI改質的蓖麻油所形成的組合物作為被覆組成物。

比較例1

在此一比較例中，被覆組成物係以等同於實例1的方式施用至流體化的尿素顆粒。此一被覆組成物是17.5克亞麻子油（其羥基值為5毫克KOH/克且25℃下的黏度為40cps），22.5克等同於實例1之經過MDI改質的蓖麻油，及5.0克三乙醇胺所形成的組合物。噴佈完畢之後，將尿素顆粒在70℃下再流體化2小時然後冷卻至室溫。但是以此種方式無法在尿素顆粒上生成夠硬的膜。

以下的非限制性實例11-22係用以對本發明的第二面向作說明。

實例11

將800克平均粒徑為3.3毫米的尿素顆粒倒至直徑為10厘米的圓筒流化容器中。然後將熱空氣以70立

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(25)

方米／小時的速率自容器的底部吹入以使尿素顆粒流體化，並保持在80℃的流體化條件下。另以攪拌器將9.3克平均粒徑為40微米的吸收含水液體之顆粒（指經過交聯的聚丙烯酸酯即SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 的ST-500MPS（商標名））分散於35.3克蓖麻油（其羥基值為160毫克KOH／克且25℃下的黏度為700cps）中而製得分散液。吸收含水液體之顆粒的粒徑為20至50微米。當尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將全量分散液及6.5克環氧丙烷與乙二胺的加合物（其環氧丙烷數對氮原子數的比率為2.0至2.4且羥基值為760毫克KOH／克）所生成的混合物噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時，同其時並將41.9克經過MDI改質的蓖麻油（指分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物，並且是藉混合蓖麻油與過量的MDI而得以將異氰酸酯基團基於其總重量的重量調整至19重量%）經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時。噴佈完畢之後，將尿素顆粒在70℃下再流體化2小時，由是在尿素顆粒上生成膜。然後將被覆的尿素顆粒冷卻至室溫。被覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的量為10重量%，如表2所示。

將製得的被覆粒狀肥料施以氮釋出試驗以評估氮釋出速率。在此一試驗中，被覆粒狀肥料被置於定量的水中，然後令其在25℃的恒溫器中靜置。經過一段時間之後，將溶液與被覆粒狀肥料分離。然後測定溶液中氮的釋出量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明 (26)

。結果示於表 2。

表 2

	覆膜的量 (重量%)	25℃水中的氮釋出速率(%)				
		30天	50天	70天	90天	110天
實例 11	10	20	61	82	93	95
實例 12	10	3	20	43	69	90
實例 13	10	14	58	79	92	95
實例 14	10	0	3	19	48	73
實例 15	10	1	16	50	69	85
實例 16	10	2	9	40	67	89
實例 17	10	1	5	23	55	80
實例 18	10	1	18	42	67	88
實例 19	10	4	24	45	71	91
實例 20	10	18	58	81	92	95
實例 21	10(5+5)	1	8	37	68	93
實例 22	10(5+5)	3	9	39	68	95
比較例 2	10	0	0	1	11	29
比較例 3	5	5	18	48	72	79
比較例 4	10	86	90	94	97	98

實例 1 2

在此一實例中，對實例 1 1 略作修飾，內容如下。分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(27)

散液係由 4 . 7 克吸收含水液體的顆粒 (S T - 5 0 0 M P S) 分散於 3 7 . 3 克蓖麻油中而得。當尿素顆粒流體化時，將全量的此一分散液， 4 4 . 1 克經過 M D I 改質的蓖麻油，及 6 . 9 克加合物以等同於實例 1 1 的方式施用至尿素顆粒。

實例 1 3

在此一實例中，重覆實例 1 2 的流程但在此處係以 4 . 7 克平均粒徑為 6 0 微米 (目錄中為 2 0 - 3 0 微米) 之吸收含水液體的顆粒，即經過交聯的聚丙烯酸酯，亦即 Sumitomo Seika Chemicals Co . , Ltd . 的 AQUAKEEP 10SH-NF (商標名)，替代吸收含水液體的顆粒 (S T - 5 0 0 M P S)。

實例 1 4

在此一實例中，重覆實例 1 2 的流程但在此處係以 4 . 7 克平均粒徑為 1 7 微米 (目錄中為不大於 1 7 微米) 之吸收含水液體的顆粒，即經過交聯的聚丙烯酸酯，亦即 NIPPON SHOKUBAI Co . , Ltd . 的 AQUARIC CA - M L 1 0 (商標名)，替代吸收含水液體的顆粒 (S T - 5 0 0 M P S)。

實例 1 5

在此一實例中，重覆實例 1 1 的流程但在此處係以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(28)

9.3克平均粒徑為70微米(依據公佈的數據為10-90微米)的馬鈴薯澱粉顆粒替代吸收含水液體的顆粒(ST-500MPS)。

實例 16

在此一實例中，重覆實例12的流程但在此處係以4.7克平均粒徑為40微米(目錄中為20-50微米)的澱粉接枝聚合物顆粒，即將丙烯酸酯接枝至澱粉而製得的顆粒，亦即SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 的ST-100MPS(商標名)，替代吸收含水液體的顆粒(ST-500MPS)。

實例 17

在此一實例中，重覆實例12的流程但在此處係以4.7克平均粒徑為20微米(目錄中為小於200網目)的異丁烯聚合物顆粒，即藉聚異丁烯與馬來酐之共聚物的交聯作用製得的顆粒，亦即KURARAY CO., LTD. 的KIGEL-201K-F2(商標名)，替代吸收含水液體的顆粒(ST-500MPS)。

實例 18

在此一實例中，對實例12略作修飾，內容如下。利用攪拌器將4.7克吸收含水液體的顆粒(ST-500MPS)分散於64.0克蓖麻油中而製得分散液。當尿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

素顆粒流體化時，將全量的此一分散液，22.0克粗製的MDI，及1.0克三乙醇胺施用至尿素顆粒。

實例 19

在此一實例中，重覆實例12的流程但在此處係以37.3克蓖麻油衍生物替代蓖麻油(37.3克)。此一蓖麻油衍生物的羥基值為160毫克KOH/克且25℃下的黏度為220cps，並且是藉乙二醇與蓖麻油水解產物之間的酯化作用製得。

實例 20

在此一實例中，重覆實例11的流程但在此處係以直徑為30厘米的滾筒式滾動裝置替代流化容器以使尿素顆粒保持滾動。

實例 21

在此一實例中，肥料顆粒上具有第一及第二覆膜的被覆粒狀肥料係以如下的方式製得。將800克平均粒徑為3.3毫米的尿素顆粒以等同於實例11的方式施以流體化並保持在80℃的流體化條件下。另以攪拌器將2.4克等同於實例11的吸收含水液體之顆粒(ST-500MPS)分散於18.6克等同於實例11的蓖麻油中而製得分散液。當尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將全量分散液及3.5克等同於實例11之環氧丙烷與乙二胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

之加合物所生成的混合物噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時，同其時並將22.0克等同於實例11之經過MDI改質的蓖麻油經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時，由是在尿素顆粒上生成第一覆膜，其含有吸收含水液體的顆粒。

當被覆尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將19.6克等同於實例11的蓖麻油及3.6克等同於實例11之環氧丙烷與乙二胺之加合物所生成的混合物噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時，同其時並將23.3克等同於實例11之經過MDI改質的蓖麻油經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為1小時。噴佈完畢之後，將被覆尿素顆粒在70℃下再流體化2小時，由是在第一覆膜上生成第二覆膜，其不具吸收含水液體的顆粒。然後將製得的被覆粒狀肥料冷卻至室溫。第一及第二覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的量均為5重量%，如表2所示。

將製得的被覆粒狀肥料施以等同於實例11的氮釋出試驗。結果示於表2。

實例 2 2

在此一實例中，肥料顆粒上具有第一及第二覆膜的被覆粒狀肥料係以如下的方式製得。將800克平均粒徑為3.3毫米的尿素顆粒以等同於實例11的方式施以流體化並保持在80℃的流體化條件下。另以攪拌器將2.4

五、發明說明(31)

克等同於實例 1 1 的吸收含水液體之顆粒 (S T - 5 0 0 M P S) 分散於 1 8 . 1 克等同於實例 1 1 的蓖麻油中而製得分散液。當尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將全量分散液及 3 . 9 克等同於實例 1 1 之環氧丙烷與乙二胺之加合物所生成的混合物噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為 1 小時，同其時並將 2 2 . 1 克粗製之經過 M D I 改質的蓖麻油（指分子中具有端末異氰酸酯基團的預聚物，其係藉混合蓖麻油與過量的 M D I 而得以將異氰酸酯基團基於其總重量的重量調整至 2 0 重量%）經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為 1 小時，由是在尿素顆粒上生成第一覆膜，其含有吸收含水液體的顆粒。

當被覆尿素顆粒流體化時，即利用雙液噴嘴將 1 9 . 0 克等同於實例 1 1 的蓖麻油及 4 . 1 克等同於實例 1 1 之環氧丙烷與乙二胺之加合物所生成的混合物噴佈至被覆尿素顆粒上，噴佈時間為 1 小時，同其時並將 2 3 . 4 克同上之經過 M D I 改質的蓖麻油經另一噴嘴噴佈至尿素顆粒上，噴佈時間為 1 小時。噴佈完畢之後，將被覆尿素顆粒在 7 0 °C 下再流體化 2 小時，由是在第一覆膜上生成第二覆膜，其不具吸收含水液體的顆粒。然後將製得的被覆粒狀肥料冷卻至室溫。第一及第二覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的量均為 5 重量%，如表 2 所示。

將製得的被覆粒狀肥料施以等同於實例 1 1 的氮釋出試驗。結果示於表 2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(32)

比較例 2

在此一比較例中，重覆實例 1 1 的流程但在此處被覆組成物不具吸收含水液體的顆粒。

比較例 3

在此一比較例中，重覆實例 1 1 的流程但在此處被覆組成物不具吸收含水液體的顆粒並且被覆組成物噴佈至尿素顆粒上的方式使得覆膜基於被覆粒狀肥料總重量的量為 5 重量%。

比較例 4

在此一比較例中，重覆實例 1 2 的流程但在此處以 4.7 克平均粒徑為 380 微米（目錄中為 200 - 300 微米）之吸收含水液體的顆粒，即經過交聯的聚丙烯酸酯，亦即 Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. 的 AQUAKEEP 10SH（商標名），替代吸收含水液體的顆粒（ST-500MPS）。

Japanese Patent Application Nos. 9-73230（1997 年 3 月 26 日提出申請）及 9-97622（1997 年 4 月 15 日提出申請）的整個揭示，包括專利說明書、申請專利範圍、及概述，均併於本文中以為參考。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 被覆粒狀肥料及彼之製法)

本發明係關於被覆粒狀肥料，其具有覆蓋肥料顆粒的膜。該膜包含聚胺基甲酸酯樹脂其係利用包含以下步驟的方法製得 (a) 將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份 (指蓖麻油或者蓖麻油衍生物) 施以反應，由是製得分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物；及 (b) 將該預聚物與第二多元醇組份 (指蓖麻油或者蓖麻油衍生物) 及第三多元醇組份 (其為分子中具有至少兩個羥基的胺) 施以反應，由是使該預聚物硬化並製得聚胺基甲酸酯樹脂。本發明亦係關於另一種被覆粒狀肥料，其具有覆蓋肥料顆粒的膜。該膜包含胺基甲酸酯樹脂及粒徑為 1 至 200 微米之吸收含水液體的顆粒。此一胺基甲酸酯樹脂可以是以上的聚胺基甲酸酯樹脂。此一被覆粒狀肥料可藉包含以下步驟的方法製得 (a) 當肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或者分別 (無特定的順序) 施用芳族聚異氰酸酯、多元醇組份 (指蓖麻油或者蓖麻油衍生物)、胺、及吸收含水液體的顆粒，由是在該肥料顆粒上生成前驅膜；及 (b) 將前驅膜硬化成覆膜。各個被覆粒狀肥料在調節植物營養素的釋出上極具優勢。

英文發明摘要(發明之名稱: Coated granular fertilizer and method for producing same)

The invention relates to a coated granular fertilizer having a film covering fertilizer granules. This film comprises a polyurethane resin prepared by a method comprising the steps of (a) reacting an aromatic polyisocyanate with a first polyol component (i.e., castor oil or a castor oil derivative), thereby to obtain a prepolymer having terminal isocyanate groups in the molecule; and (b) reacting the prepolymer with a second polyol component (i.e., castor oil or a castor oil derivative) and a third polyol component which is an amine having at least two hydroxyl groups in the molecule, thereby to cure the prepolymer and thus to prepare the polyurethane resin. The invention relates to another coated granular fertilizer having a film covering fertilizer granules. This film comprises a urethane resin and aqueous-fluid-absorbing particles having a particle diameter of from 1 to 200 μ m. This urethane resin may be the above polyurethane resin. This coated granular fertilizer can be produced by a method comprising the steps of (a) applying an aromatic polyisocyanate, a polyol component (i.e., castor oil or a castor oil derivative), an amine, and the aqueous-fluid-absorbing particles, at the same time or separately in no special order, while the fertilizer granules are kept fluidized or rolled, thereby to form a precursory film on the fertilizer granules; and (b) curing the precursory film into the film. Each coated granular fertilizer is substantially superior in regulation of the release of plant nutrient elements therefrom.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種包含肥料顆粒及覆蓋該肥料顆粒之膜的被覆粒狀肥料，其特徵為該膜包含聚胺基甲酸酯樹脂並且是藉包含以下步驟的方法製得：

(a) 將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）施以反應，由是製得分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物；及

(b) 將該預聚物與第二多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）及第三多元醇組份（其為胺與環氧烷類經加成製成之胺基多元醇，該胺為（1）選自二乙醇胺與三乙醇胺之低分子量胺基多元醇或（2）選自乙二胺、1, 3-丙二胺與1, 6-己二胺之胺基化合物）施以反應，由是使該預聚物硬化並製得該聚胺基甲酸酯樹脂。

2. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，在該預聚物及該第二與第三多元醇組份總和中之羥基數目對異氰酸酯基團數目的比率為0.5至2.0。

3. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，在該芳族聚異氰酸酯及該第一多元醇組份總和中之羥基數目對異氰酸酯基團數目的比率為1.1至50.0。

4. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，該芳族聚異氰酸酯係選自包含二苯甲烷二異氰酸酯、粗製之二苯甲烷二異氰酸酯、及藉二苯甲烷二異氰酸酯之改質而製得的碳化二亞胺。

5. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，該第一與第二多元醇組份的該蓖麻油衍生物係藉蓖麻油與乙二醇或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

者丙二醇間的酯交換反應製得。

6. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，該預聚物為含有碳化二亞胺基團之經過改質的預聚物並且是藉包含以下步驟的方法製得：

(1) 將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）施以反應，該反應條件使得該芳族聚異氰酸酯之異氰酸酯基團的量超過該第一多元醇之活性氫基的量，由是製得分子中具有端末異氰酸酯基團的預聚物；及

(2) 將觸媒加至該預聚物，由是對該預聚物施以改質並製得該含有碳化二亞胺基團且之經過改質的預聚物。

7. 如申請專利範圍第6項之肥料，其中，該異氰酸酯基團對該活性氫基的當量比為至少5.0。

8. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，該第三多元醇組份為N, N, N', N'-肆〔2-羥丙基〕乙二胺或者N, N, N', N'-肆〔2-羥乙基〕乙二胺。

9. 如申請專利範圍第1項之肥料，其中，該肥料顆粒係由選自包含尿素、氯化銨、硫酸銨、硝酸銨、氯化鉀、硫酸鉀、硝酸鉀、硝酸鈉、磷酸鉀、磷酸銨、磷酸鈣、有機肥料、及其混合物的肥料製成。

10. 一種製造包含肥料顆粒及覆蓋該肥料顆粒之聚胺基甲酸酯膜的被覆粒狀肥料之方法，其特徵為該方法包含以下的步驟：

(a) 將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份（其為蓖

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

麻油或者蓖麻油衍生物)施以反應，由是製得分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物；

(b) 當該肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或者分別(無特定的順序)施用該預聚物、第二多元醇組份(其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物)、及第三多元醇組份(其為胺與環氧烷類經加成製成之胺基多元醇，該胺為(1)選自二乙醇胺與三乙醇胺之低分子量胺基多元醇或(2)選自乙二胺、1,3-丙二胺與1,6-己二胺之胺基化合物)，由是在該肥料顆粒上生成前驅膜；及

(c) 將該前驅膜硬化成該聚胺基甲酸酯膜。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中，該方法在步驟(b)之前尚包含將該第二多元醇組份與該第三多元醇組份施以混合的步驟。

12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中，該方法在步驟(b)之前尚包含將該預聚物、該第二多元醇組份與該第三多元醇組份施以混合的步驟。

13. 一種包含肥料顆粒及至少一層覆蓋該肥料顆粒之第一覆膜的被覆粒狀肥料，其特徵為該第一覆膜包含：

胺基甲酸酯樹脂；及

粒徑為1至200微米之吸收含水液體的顆粒，該顆粒係選自丙烯酸酯聚合物，異丁烯聚合物，澱粉接枝聚合物與澱粉。

14. 如申請專利範圍第13項之肥料，其中，該肥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

料尚包含至少一層第二覆膜，該第二覆膜不具吸收含水液體的顆粒並且包含與該第一覆膜之該胺基甲酸酯樹脂相同或者相異的胺基甲酸酯樹脂。

15．如申請專利範圍第14項之肥料，其中，該肥料的最外層為該第一覆膜。

16．如申請專利範圍第14項之肥料，其中，該肥料的最外層為該第二覆膜。

17．如申請專利範圍第14項之肥料，其中，直接生成於該肥料顆粒上之該肥料的最內層為該第一覆膜。

18．如申請專利範圍第14項之肥料，其中，直接生成於該肥料顆粒上之該肥料的最內層為該第二覆膜。

19．如申請專利範圍第13項之肥料，其中，該胺基甲酸酯樹脂為藉包含以下步驟的方法製得之聚胺基甲酸酯樹脂，即將芳族聚異氰酸酯與多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）、及胺施以反應。

20．如申請專利範圍第19項之肥料，其中，該胺為烷基胺或者由（1）選自二乙醇胺與三乙醇胺之低分子量胺基多元醇或（2）選自乙二胺、1，3-丙二胺與1，6-己二胺之胺基化合物跟環氧烷類經加成反應製成之胺基多元醇。

21．如申請專利範圍第13項之肥料，其中，該胺基甲酸酯樹脂為利用如申請專利範圍第1項之方法製得的聚胺基甲酸酯樹脂。

22．如申請專利範圍第13項之肥料，其中，該吸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

收含水液體的顆粒具有吸水的能力並且其吸水量使得乾燥狀態下之該吸收含水液體的顆粒因為吸水而使得體積增加至少5倍。

23. 如申請專利範圍第13項之肥料，其中，該吸收含水液體的顆粒基於該吸收含水液體之顆粒與該胺基甲酸酯樹脂總重量的量為1至50重量%。

24. 如申請專利範圍第13項之肥料，其中，該肥料顆粒係由如申請專利範圍第9項之肥料製成。

25. 一種製造包含肥料顆粒及覆蓋該肥料顆粒之第一覆膜與吸收含水液體之顆粒的被覆粒狀肥料之方法，其特徵為該第一覆膜包含胺基甲酸酯樹脂，該吸收含水液體之顆粒的粒徑為1至200微米且係選自丙烯酸酯聚合物，異丁烯聚合物，澱粉接枝聚合物與澱粉，該方法包含以下的步驟：

(a) 當該肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或者分別（無特定的順序）施用芳族聚異氰酸酯、多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）、胺、及該吸收含水液體的顆粒，由是在該肥料顆粒上生成前驅膜；及

(b) 將該前驅膜硬化成該第一覆膜。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，在實施步驟(a)之前先將至少兩種選自包含該芳族聚異氰酸酯、該多元醇組份、該胺、及該吸收含水液體之顆粒的組份施以混合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，在實施步驟(a)之前先將該多元醇組份、該胺、及該吸收含水液體的顆粒施以混合。

28. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，該胺為烷基胺或者由(1)選自二乙醇胺與三乙醇胺之低分子量胺基多元醇或(2)選自乙二胺、1,3-丙二胺與1,6-己二胺之胺基化合物跟環氧烷類經加成反應製成之胺基多元醇。

29. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，在實施步驟(a)之前該肥料顆粒具有已在肥料顆粒上生成的第二覆膜，因而使得該第一覆膜生成於該第二覆膜之上，該第二覆膜不具吸收含水液體的顆粒並且包含與該第一覆膜之該胺基甲酸酯樹脂相同或者相異的胺基甲酸酯樹脂。

30. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，該方法尚包含在該第一覆膜上生成胺基甲酸酯膜的步驟。

31. 一種製造包含肥料顆粒及覆蓋該肥料顆粒之第一覆膜與吸收含水液體之顆粒的被覆粒狀肥料之方法，其特徵為該第一覆膜包含胺基甲酸酯樹脂，該吸收含水液體之顆粒的粒徑為1至200微米且係選自丙烯酸酯聚合物，異丁烯聚合物，澱粉接枝聚合物與澱粉，該方法包含以下的步驟：

(a) 將芳族聚異氰酸酯與第一多元醇組份(其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物)施以反應，由是製得分子中具有末端異氰酸酯基團的預聚物；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

(b) 當該肥料顆粒保持在流體化或者滾動狀態下時，即同時或者分別（無特定的順序）施用該預聚物、第二多元醇組份（其為蓖麻油或者蓖麻油衍生物）、胺、及該吸收含水液體的顆粒，由是在該肥料顆粒上生成前驅膜；及

(c) 將該前驅膜硬化成該第一覆膜。

32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中，在實施步驟(b)之前先將至少兩種選自包含該預聚物、該第二多元醇組份、該胺、及該吸收含水液體之顆粒的組份施以混合。

33. 如申請專利範圍第31項之方法，其中，在實施步驟(b)之前先將該第二多元醇組份、該胺、及該吸收含水液體的顆粒施以混合。

34. 如申請專利範圍第31項之方法，其中，該胺為烷基胺或者由(1)選自二乙醇胺與三乙醇胺之低分子量胺基多元醇或(2)選自乙二胺、1,3-丙二胺與1,6-己二胺之胺基化合物跟環氧烷類經加成反應製成之胺基多元醇。

35. 如申請專利範圍第31項之方法，其中，在實施步驟(a)之前該肥料顆粒具有已在肥料顆粒上生成的第二覆膜，因而使得該第一覆膜生成於該第二覆膜之上，該第二覆膜不具吸收含水液體的顆粒並且包含與該第一覆膜之該胺基甲酸酯樹脂相同或者相異的胺基甲酸酯樹脂。

36. 如申請專利範圍第31項之方法，其中，該方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

法尚包含在該第一覆膜上生成胺基甲酸酯膜的步驟。

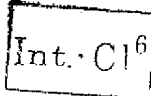
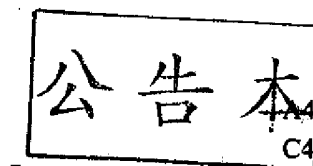
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

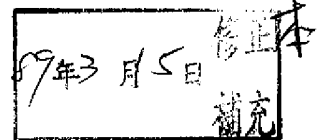
線

申請日期	87 年 3 月 26 日
案 號	87104758
類 別	C05G 3/00

(以上各欄由本局填註)



442448



發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	被覆粒狀肥料及彼之製法
	英 文	Coated granular fertilizer and method for producing same
二、發明 人	姓 名	(1) 小森谷治彦 (2) 塩田正幸 (3) 平島佳
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國埼玉縣川越市新宿町四一八一二七 高層公寓久保島二〇二
	住、居所	(2) 日本國埼玉縣上福岡市南台一一六八 (3) 日本國東京都練馬區大泉學園町五二六一一 〇
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 中央硝子股份有限公司 セントラル硝子株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國山口縣宇部市大字沖宇部五二五三番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓	(1) 岡崎廣太郎

裝

訂

線