

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C05G 3/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93109946.3

[45]授权公告日 2000 年 7 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1054364C

[22]申请日 1993.8.24 [24]颁证日 2000.4.14

[21]申请号 93109946.3

[73]专利权人 挪威海德罗公司

地址 挪威奥斯陆

[72]发明人 A·卡尔森 E·C·奈加德

E·西尔斯塔德 T·康索里

[56]参考文献

FR2086482 1971.12.31

US4394149 1983.7.19

WO9301150 1993.1.21

审查员 向 华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

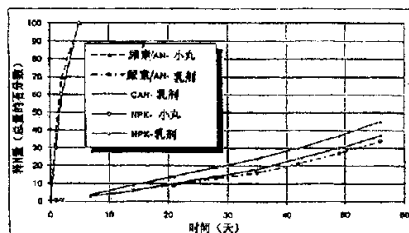
代理人 魏金玺 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 含营养化合物的分散体或溶液的肥料组合物

[57]摘要

本发明涉及含营养化合物的溶液或分散体的肥料组合物。该溶液/分散体构成了油包水型乳剂的不连续相,其体积相比率—不连续相:总体积在 0.80—0.95 范围内。此外,该肥料组合物可以含 0—60 重量%固体营养盐和/或脲。该油包水型乳剂的油或烃组分包括矿物、植物或动物油,蜡或它们的混合物且该乳剂含至少一种油包水型乳化剂。该肥料含水量低于 8 重量%且含油量低于 10 重量%时为佳。该烃组分也可以含 0.5—6 重量%的高弹体,最好是聚异丁烯。



权 利 要 求 书

1.含营养化合物的溶液或分散体的肥料组合物，其特征在于：该溶液/分散体构成了油包水型乳剂的不连续相；体积相比率——不连续相：总体积在 0.80-0.95 范围内；此外该肥料组合物可以含 0-60 重量%的固体营养盐和/或尿素营养物；该油包水型乳剂的油或烃成分包括矿物、植物或动物油、蜡或它们的混合物并且该乳剂包含至少一种油包水型乳化剂。

2.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：该肥料组合物含水量低于 8 重量%，含油量低于 10 重量%。

3.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：该水性不连续相含 1-5 重量%水并且是硝酸铵的过饱和溶液。

4.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：该不连续相含 0-5 重量%水和 100-95 重量%硝酸尿素铵。

5.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：该水性不连续相包括可含微量营养元素的复合肥料。

6.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：连续相的烃是白油，乳化剂是脱水山梨醇单油酸酯。

7.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：烃组分含 0.5-6 重量%的高弹体。

8.按照权利要求 7 的肥料组合物，其中所述高弹体是聚异丁烯。

9.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：连续相的烃包括蜡和 0.5-6 重量%高弹体。

10.按照权利要求 1 的肥料组合物，其特征在于：该肥料组合物由 90-70 重量%乳剂和 10-30 重量%固体营养物组成。

说明书

含营养化合物的分散体或溶液的肥料组合物

本发明涉及含营养化合物的分散体或溶液的肥料组合物，该组合物的最有意义的特性是缓慢释放出肥料。

一个与施用矿物质肥料有关的问题是有丢失的养分盐进入地下水、河流和湖泊的危险。所述肥料施用太多或在该施肥期间或刚施完肥后，下大雨会使对水库的这样的污染的危险性增大。防止颗粒状或小球状肥料过快释入土壤和水库中的一个途径是用特殊的化学制品将肥料颗粒包衣以使养分在某个时期释放。但目前所用的大多数涂覆剂并不太适宜于该目的，而且得到的效果仅具有有限的意义。

在一些国家中，施用养分的水溶液是矿物质肥料的广泛的使用形式。一些这样的体系由于未控制释入水库而损失养分的程度比小丸状或颗粒状肥料大。本领域公知，该不期望的释放可以通过加入各种胶凝化合物象瓜耳树胶衍生物而减少。在含水环境中，这些物质会在水溶液中形成水合物和分子网络，因而使养分的释放减少至某种程度。然而，试验表明，应用胶凝剂仅能在较小的程度上减少从矿物质肥料的水溶液中的养分的释放。

美国专利第 4880455 号描述了固体缓释肥料。该肥料用预聚合的交联不饱和油的水不溶性聚合物包衣。该肥料最好用两层涂覆剂包衣。这样，包衣的肥料颗粒被认为是坚固的并能在更长的时期内释放养分。然而，这样的涂覆剂昂贵，尤其用两层包衣时则更贵。该涂覆剂的另一个缺点在于只要在涂层中形成微细的孔，则养分就会迅速浸出，该涂层的缓释作用实际上就不存在了。为避免公知的涂层的渗透性，使用若干层涂覆剂，但这增加了肥料的总成本。

从专利申请 WO 93/01150 中可进一步了解油包水型乳剂类肥料组合物。该肥料呈糊状，含 30-86 重量%含植物养分的化合物，10-15 重量%水，2-20 重量%油和 2-20 重量%油包水型表面活性剂。在该说明书中给出了油和表面活性剂的用量：各自应为 6-12 重量%。在肥料中这样大量的烃会使肥料十分昂贵。此外，由于水的含量须至少为 10 重量% (按照实施例 12-22 重量%)，因此肥料的营养价值会相当低。

可用泵抽吸并喷雾的水性肥料淤浆由专利说明书 RD-263035A (IB Chemical CO) 中得知。将亚异丁基双脲 (IBDU) 单独或与尿素一起分散在水中形成缓释肥料。将分散剂和胶凝剂如藻酸盐、瓜耳树胶衍生物等加到该溶液中。该肥料只限于含 IBDU, 它本身非常缓慢地释放出营养化合物。

本发明的主要目的是提供新型的液体肥料组合物。所述组合物营养价值高，含水量低并仍可泵抽，因而可用常规设备将其施用于田地里。

本发明的第二个目的是：提供具所需的缓释特性但没有已知的缓释肥料的缺点的肥料。

本发明的第三个目的是：提供并不仅限于专门的营养盐类的肥料组合物。

已知的水性肥料组合物一个缺点是：由于需要相对高的含水量以避免营养盐沉淀，因此它们的养分含量低，因而使得该溶液不稳定，

，特别是在低温贮存期间。

本发明人试图通过用表面活性剂和添加不溶于水的成分来着手解决这个问题，发现营养化合物的高浓度的水溶液/分散体可以通过让该溶液/分散体形成油包水型乳剂的不连续相来获得。进一步的调查研究证明：油性组分的含量可以极低，但不降低该油包水型乳剂的稳定性。也发现：甚至实际上无水的高浓度的肥料熔融物也可被乳化成为油包水型乳剂，这可能是由于这样的熔融物不溶于用作连续相的油或烃的缘故。

由于用在油包水型乳剂中的烃不溶于水这个事实，因此该乳剂应不很易溶于水。这样，问题就成为如何得到稳定的乳剂，从而获得具缓释作用并仍具最少量油和水以及最大量养分的肥料。因此，该乳剂应具高的相比率（即不连续相的体积/总体积），而且还具有营养化合物含量高的水成液相。实验表明，相比率应该大于0.8且可高达0.95。最优选的相比率是0.90-0.94。已经发现，甚至当水相远远过饱和时，仍可得到该油包水型乳剂而且该乳剂具很强的稳定性。按照本发明的新的肥料组合物不产生营养化合物的结晶或沉淀现象。

烃相包括油、蜡或它们的混合物。矿物、植物或动物来源的烃类及其性质可以通过加入聚合物或高弹体如聚乙烯蜡、聚异丁烯等而改性。这些添加剂用来改变乳剂的粘度。业已证明，这可延缓乳剂中养分的释放。该高弹体的有效用量为烃相的0.5-6重量%。

对油的各种用量进行了试验，结果发现：用小于10重量%、最好为3-6重量%的油可以获得所需的肥料特性。

可用的乳化剂选自通常用来做油包水型乳剂且必须是可农用和环境可接受的乳化剂。一种有用的乳化剂类型是脱水山梨醇单油酸酯。若使用非离子型乳化剂，则该乳化剂或其混合物的HLB值应小于7（HLB：亲水亲油平衡）。所用的该类型乳化剂会影响油包水型乳化剂

的性质。因此，这类乳化剂要根据所需的营养水溶液的乳剂和组合物的性质来选择。很适合油包水型的乳化剂的例子有脱水山梨糖醇脂肪酸、聚硅氧烷嵌段共聚物、聚异丁烯嵌段聚合物或聚羧基脂肪酸。在进行适宜的乳化剂试验时发现，乳化剂的用量在 0.5 - 1.5 重量%足够，约 1 重量%为佳。

该溶液/分散体、即肥料乳剂的不连续相，可以包含仅有一种营养化合物的溶液或营养化合物的混合物，该溶液可以是过饱和的且可甚至含微量的不溶于水的盐。但这样的盐量过大可对乳剂的贮藏稳定性产生不利的影响。在进行本发明研究时，已将一些不同的营养水溶液和熔融物进行了乳化，可提及的典型例子有：尿素、硝酸铵、硝酸钙、硝酸钠、复合肥料(NPK)、磷酸一铵或磷酸二铵(MAP 或 DAP)、硝酸钾和硝酸尿素铵(Urea-Ammonium nitrate)(UAN)。

这样的溶液按纯体系乳化，但上述类型的混合物也被乳化。微量营养元素象锰、铁、锌等也已成功地掺入该肥料乳剂中。当不连续相含水量少于 8 重量%、最好是 1 - 5 重量%时可获得贮藏稳定并具极好的缓释特性的乳剂。

还发现可以将变动量的固体矿物肥料加到这样的肥料乳剂中。例如将约 20 重量%的小丸状复合肥料(NPK)加到该新的肥料乳剂之一中，基本上不降低该混合物在给定的时间内释放养分的能力。也可以将较大量的固体肥料加到该乳剂肥料中，但这可能会减少养分的释放时间。考虑到该肥料组合物的总成本，应该评估该附加固体的轻微的不利影响。业已发现，固体肥料占含乳剂的肥料组合物总量的重量百分比可高达 60%。

本发明典型的肥料组合物包括其中水性不连续相是硝酸铵的过饱和溶液并且该乳剂的相比率为 0.8-0.95 且该肥料组合物的总含水量低于 8 重量%的肥料组合物。

另一优选的本发明肥料组合物的类型是不连续相含 0-5 重量%水和 100-95 重量%硝酸尿素铵(UAN)的肥料组合物。

含固体营养物的本发明肥料组合物最好由 90-70 重量%油包水型乳剂和 10-30 重量%固体营养物组成, 含油量应低于 10 重量%, 最好低于 5 重量%。

本发明范围由所附权利要求来定义。

下列实施例将进一步描述和说明本发明。

在以下说明书中将给出本发明肥料组合物的生产和试验的各种实施例。

生产方法

通过将营养化合物于该混合物的结晶温度之上——约 10℃ 溶于水中而制得所有组合物。然后在汽轮搅拌器剧烈搅拌下, 将该水溶液加至已加热至相同温度的烃和乳化剂的溶液中。搅拌速度、搅拌时间以及搅拌器的大小将取决于混合物的体积。在这些实施例中所用混合物约 600g。所用汽轮搅拌器的直径为 8cm。启动时所用搅拌速度为每分钟 600 转(rpm)。用 1 分钟的时间加入水溶液。然后将转速增加至每分钟 1200 转并继续搅拌约 2 分钟。

就工业生产应用而言, 优选连续乳化法。但对实验室的试验而言, 优选分批法, 以使各过程参数象搅拌强度等易于控制, 从而达到所需的混合。典型的搅拌用时间在 0.3-3 分钟范围内。在实施例 1-4 中用脱水山梨醇单油酸酯(司盘 80, 得自 ICI)作乳化剂, 用量为约混合物总重量的 1 重量%。

结果以与原含氮量相比氮的释放量来表示。由于各实施例的原含氮量各不相同, 因而选择了此表示方法。

实施例 1

该实施例显示出通过加入各类高弹体使烃相改性的效果。在所有的实验中使用了相同的营养溶液(硝酸铵和尿素)。相比率为 0.91。

Vistalon 707 和 3708 是市售聚异丁烯的商品名, 在下表中将其分别称为高弹体 1 和高弹体 2。

表 I

混合物序号 相比率		1.1	1.2 0,91	1.3 0,91	1.4 0,91	1.5 0,91
混合物类型		小丸	乳剂 (水/白油)	乳剂 (水/白油/ vistalon 707)	乳剂 (水/白油/ vistalon 3708)	乳剂(水/蜡)
含水量	(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硝酸铵	(%)	50.0	45.0	45.0	45.0	45.0
尿素	(%)	50.0	45.0	45.0	45.0	45.0
乳化剂, 司盘 80	(%)	0	1.0	1.0	1.0	1.0
白油	(%)	0.0	4.0	3.9	3.7	0.0
高弹体 1	(%)	0.0	0.0	0.1	0.3	0.0
高弹体 2	(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0
结果						
56 天后释 N 量	(%)	100 1 天后	50	42	35	45

结果见表 I 和图 1。可以看出, 使用乳剂可显著减少从混合物的氮的释放。还可以看出: 通过对烃相组成的改变可以改变释放速度。与只含油的乳剂相比, 将高弹体加到油相中可减少氮自乳剂的释放。用蜡可以获得同样的结果, 但这通常是较昂贵的烃。

实施例 2

在该实施例中, 显示出改变盐溶液的组成的影响。在这些实验中的相比率为 0.90 - 0.92。

表 II

混合物序号 相比率		2.1	2.2 0,91	2.3 0,90	2.4	2.5 0,92
类型		尿素/AN 小丸	尿素/AN 乳剂	CAN 乳剂	NPK 小丸	NPK 乳剂
N 含量	(%)	40.7	36.7	23.4	20.0	15.0
尿素	(%)	50.0	45.0	0.0	0.0	0.0
硝酸铵	(%)	50.0	45.0	45.0	0.0	0.0
硝酸钙	(%)	0.0	0.0	45.0	0.0	0.0
NPK 20-6-12	(%)	0.0	0.0	0.0	100.0	75.0
水	(%)	0.0	5.0	5.0	0.0	20.0
白油	(%)	0.0	4.0	4.0	0.0	4.0
司盘 80	(%)	0.0	1.0	1.0	0.0	1.0
结果:						
56 天后释 N 量 (原百分数)	(%)	100 1 天后	50	46	100 2 天后	55

该实施例的全部结果见表 II 和图 2。由图中可以看出, 对所有的乳剂进行了 56 天试验, 约 50% 的原氮含量释放。NPK 乳剂释放最快, 这可能是由于微量营养元素含量高, 乳剂最不稳定的缘故。但是可以看出: 与小丸状产品相比较, 该乳剂可显著降低氮释放的速度。

实施例 3

该实施例显示出改变盐溶液的氮的浓度的影响。按上述的说明书制备乳剂和进行实验。相比率为 0.90 - 0.92。

结果见表 III 和图 3。

表 III

混合物序号 相比率		3.1	3.2 0,90	3.3 0,91	3.4 0,92	3.5 0,92
类型		小丸	乳剂	乳剂	乳剂	乳剂
N 含量	(%)	40.7	38.7	36.7	34.0	32.7
尿素	(%)	50.0	47.5	45.0	42.5	40.0
硝酸铵	(%)	50.0	47.5	45.0	42.5	40.0
水	(%)	0.0	0.0	5.0	10.0	15.0
白油	(%)	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0
司盘 80	(%)	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0
备注:		AN 和尿素 丸的混合物				
结果:						
56 天后释 N 量 (原百分数)	(%)	100 1 天后	50	49	51	52

正如所看到的，释氮百分数大致相同，且不依赖于盐溶液的氮的浓度。这可能是由于盐液滴的暴露与由土壤细菌引起的油膜降解的速度相一致的缘故。因而仅有最少量的氮扩散通过油膜。

因此，可以通过调节原盐的浓度来控制单位时间内的释氮量(kg)。

实施例 4

在该实施例中，将得自实施例 2 的样品(各 100g)置含 2 升土壤的瓶中。该瓶用金属丝布密封。除去该瓶的原底，并将 1.5 升土壤装入该瓶中，然后加入 100g 样品后将剩余的 0.5 升土壤加进去。每周给样品中加 200ml 净化水。该水流过样品并被收集于烧杯中。用常规方法对其进行分析。此外，对滑加肥料的土壤样品(对照)进行实验。样品的释氮值根据对照样品(纯土壤)的释氮值来校正。

表 IV

混合物序号 相比率		4.0	4.1	4.2 0,91	4.3 0,90	4.4	4.5 0,92
类型		土壤试验	尿素/ AN 小丸	尿素/ AN 乳剂	CAN 乳剂	NPK 小丸	NPK 乳剂
肥料组合物							
N 含量	(%)	0.0	40.7	36.7	-	20	15
尿素	(%)	0.0	50.0	45.0	-	-	
硝酸铵	(%)	0.0	50.0	45.0	45.0		
硝酸钙	(%)	0.0	0.0	0.0	45.0		
水	(%)	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0	20.0
白油	(%)	0.0	0.0	4.0	4.0	0.0	4.0
司盘 80	(%)	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	1.0
结果:							
56 天后的 N 量(加肥 料)(据土 壤试验的 释 N 值来 校正)	(%)	1.2g 自 土壤试 验的 N	100 1 天后	34	37	100 2 天后	45

图 4 显示出氮的释放与实施例 2(图 2)的相同。与传统类型的肥料相比, 本发明的所有样品均显示出释氮的显著减少。然而也可以看出, 当总的减少比较缓慢时, 氮的释放以多少有点不同的方式进行, 但曲线显示出增加是时间的函数。这可能是由于一些时间过后, 生成了采食油的细菌, 因此与从在水中试验的样品中可看到的相比, 使该乳剂较快地受到破坏。这可由对第 2.2 和 4.2 号混合物进行 56 天以上的调查研究的实验来证实。于是发现, 106 天后 100%氮从在水中进行实验(同 2.2)的混合物中释出, 而 89 天后从在油中进行实验(4.2)的

混合物中释出100%氮。

实施例5

该实施例显示从UAN中养分的释放。该乳剂包括含36.7%N的UAN乳剂(与实施例4.2相同)。用两种不同的乳化剂:司盘80和以聚合物为主的乳化剂。后者也在两个浓度水平(0.5%和1%)进行实验。乳化后,将1.7g乳剂置玻璃容器中,加入100ml软化水。将这三个玻璃容器置振动台上并于室温(22℃)贮存。

将1.7g UAN 乳剂的对照样本用100ml水稀释。测定该水溶液的溶液导电率,代表UAN的100%释放。

在一直到60天这段时间里,测定这三个玻璃容器中的溶液的导电率。用这些值来计算释入水中的养分量。实验结果见图5。该图显示出养分的释放(%)与时间(天)的关系曲线。

实施例6

该实施例研究了肥料对发芽及秧苗生长的影响。用冬小麦(30个种子×重复4次)在沙土中进行实验,将温室温度控制在18℃。将肥料按增加的量:52、208和520mg N/盆(相当于50、200和500kg N/公顷)施于6块基地上。所用的乳剂肥料与实施例4.2中所用的类似,含36.7%N。聚合物乳化剂使用两个浓度水平(0.5%和1%)。

图6图示了该实施例的结果。该结果以秧苗的相对百分数与所施用肥料的数量关系来表示。无肥料时的秧苗的相对数目为100%。这样,图6显示出播种后10天肥料对发芽及秧苗生长的影响。

在农田里施用200kg N/公顷是“正常”剂量。当在播种时按该量施用常规肥料时,则使最初的发芽推迟。这可以在图6中“UAN液体”在剂量相当于200和500kg N/公顷的柱中可清晰地看出。如图所示,

含1%聚合物乳化剂的UAN乳剂不产生这样的发芽推迟。这表明UAN乳剂可作为缓释肥料，也表明该乳剂本身对冬小麦的发芽无毒性作用。

从这些实施例和附图中可以看出，本发明者已成功地生产出新的肥料组合物。所述组合物尽管比常规液体肥料的含水量少得多，但仍为液体并具可泵性，而且可用常规设备施于田地或注入土壤中。所述新的油包水型乳剂甚至可由肥料熔融物直接制备，因而将几乎不含水。

许多肥料制剂可以按这个新的乳剂设计原理来制备。因此，甚至固体肥料也可与乳剂肥料混合并仍具可泵的性质。

新的肥料组合物具极好的缓释特性而且含烃量比常规的缓释型包衣固体肥料要少得多。

说明书附图 CPCH 936 95

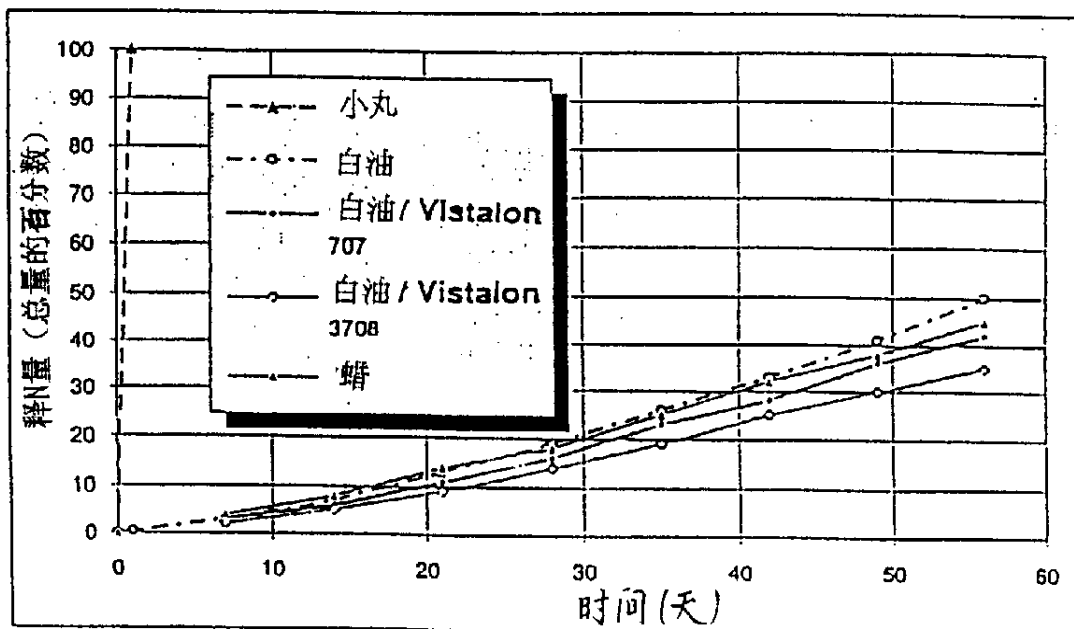


图 1

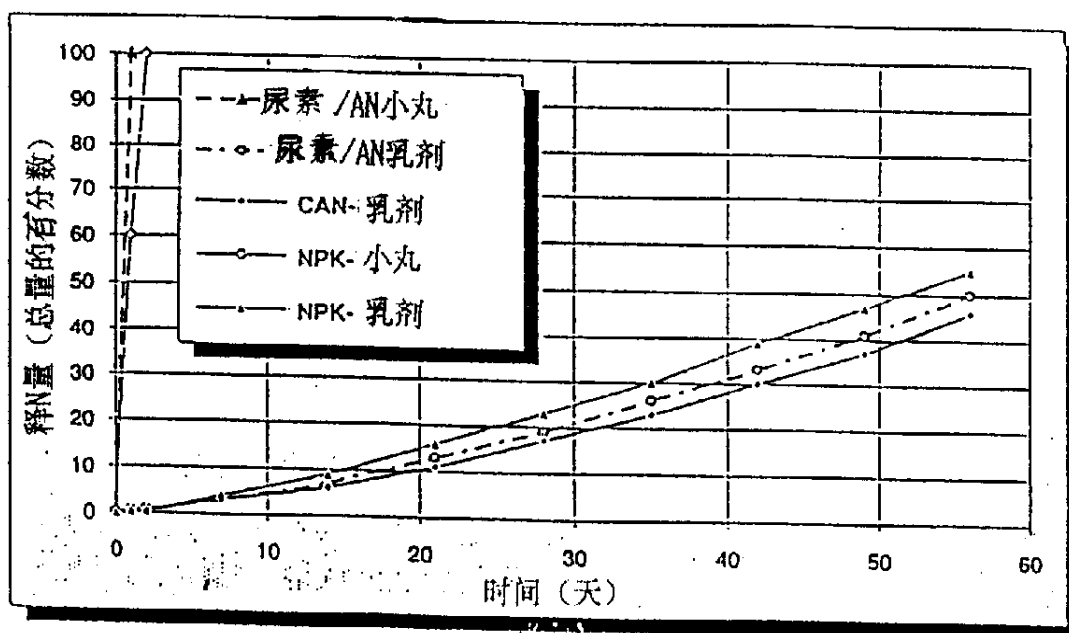


图 2

18

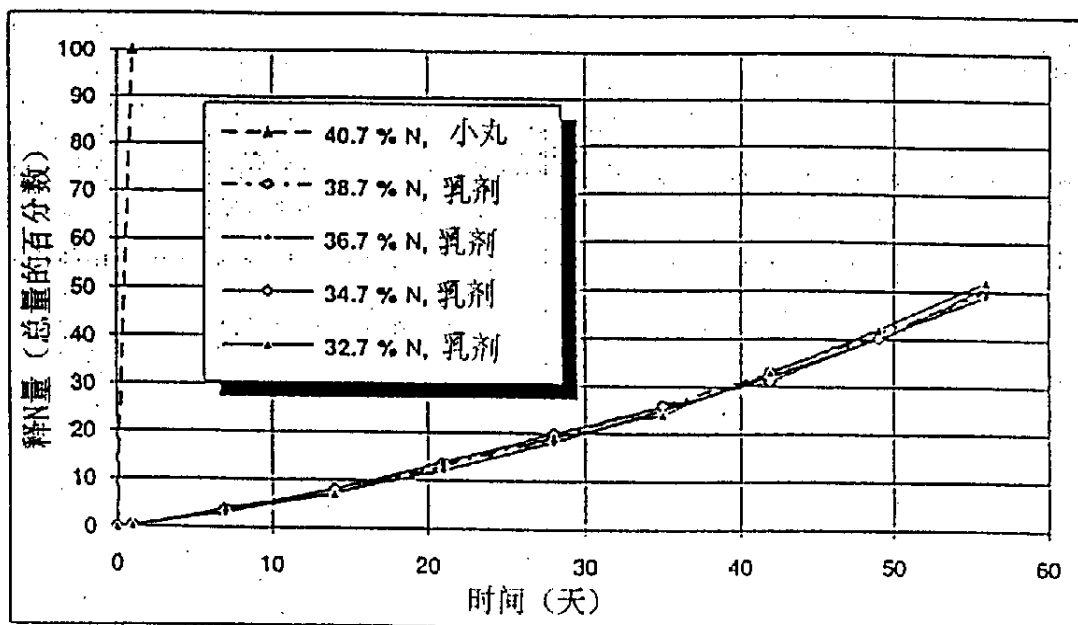


图 3

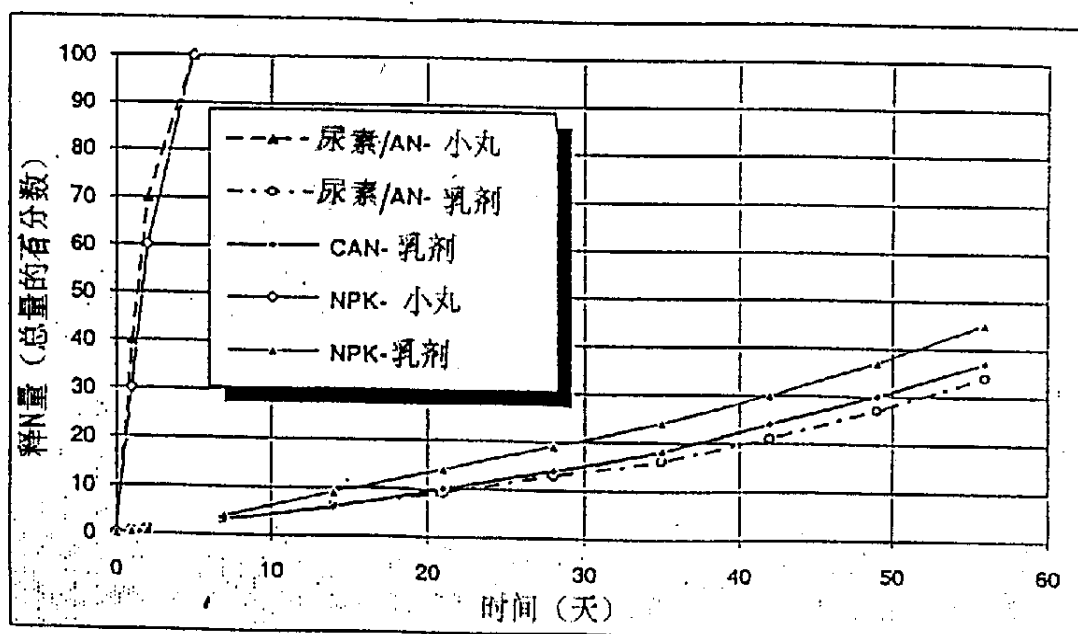


图 4

19

