

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307736

(P2004-307736A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/18</b>	C08G 18/18	4H061
<b>C05G 3/00</b>	C05G 3/00 103	4J034

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-106151 (P2003-106151)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	田部井 伸昭 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4H061 AA01 DD18 EE35 FF08 FF15 GG16 GG18 GG43

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法

(57) 【要約】

【課題】 粒状肥料を被覆する原料に適したプレポリマーの製造法を提供すること。

【解決手段】 ポリオール化合物とアミン系触媒とを混合し、次いでポリイソシアネート化合物を加えることを特徴とする粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法、ポリオール化合物とアミン系触媒との混合物に、ポリイソシアネート化合物を加えて得られる粒状肥料被覆用プレポリマー、及び該粒状肥料被覆用プレポリマーで粒状肥料が被覆、硬化されてなる被覆粒状肥料。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリオール化合物とアミン系触媒とを混合し、次いでポリイソシアネート化合物を加えることを特徴とする粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法。

**【請求項 2】**

アミン系触媒がトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、2,6-ジメチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン又は2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールである請求項1記載の粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法。

10

**【請求項 3】**

ポリオール化合物とアミン系触媒との混合物に、ポリイソシアネート化合物を加えて得られる粒状肥料被覆用プレポリマー。

**【請求項 4】**

アミン系触媒がトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、2,6-ジメチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデック-7-エン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン又は2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールである請求項3記載の粒状肥料被覆用プレポリマー。

**【請求項 5】**

請求項3又は4記載の粒状肥料被覆用プレポリマーで粒状肥料が被覆、硬化されてなる被覆粒状肥料。

20

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法に関する。

**【0002】****【従来技術】**

従来より、肥料の徐放化を目的として、粒状肥料をウレタン樹脂により被覆した被覆粒状肥料が知られている(例えば、特許文献1参照)。

30

**【0003】****【特許文献1】**

特開平9-202683号公報

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は粒状肥料を被覆する原料に適したプレポリマーの製造法を提供することを課題とする。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、ポリオール化合物とアミン系触媒とを混合し、次いでポリイソシアネート化合物を加えることによって操作性良く粒状肥料被覆用プレポリマーが得られることを見出し、本発明を完成した。

40

**【0006】**

即ち、本発明は、ポリオール化合物とアミン系触媒とを混合し、次いでポリイソシアネート化合物を加えることを特徴とする粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法;及びポリオール化合物とアミン触媒との混合物に、ポリイソシアネート化合物を加えて得られる粒状肥料被覆用プレポリマーを提供する。

本発明はさらに、ポリオール化合物とアミン触媒との混合物に、ポリイソシアネート化合物を加えて得られる粒状肥料被覆用プレポリマーで粒状肥料が被覆、硬化されてなる被覆粒状肥料を提供する。

50

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明の実施の形態 】

本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーの製造法は、ポリオール化合物とアミン系触媒とを混合し（第1工程）、次いで第1工程で得られた混合物にポリイソシアネート化合物を加える（第2工程）ことを特徴とする。

## 【 0 0 0 8 】

本発明において、ポリオール化合物としては、粒状肥料を被覆するためのウレタン樹脂に用いられる公知のポリオール化合物が用いられ、例えば低分子（炭素数が10以下）の多価アルコール（プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等）のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）付加体〔ポリエーテル型ポリオール〕；水酸基を有する脂肪酸のトリグリセリド（イサノ油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油等）〔ポリエステル型ポリオール〕；及び水酸基を有する脂肪酸のトリグリセリド（イサノ油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油等）のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）付加体〔ポリエステルポリエーテル型ポリオール〕が挙げられる。これらのポリオール化合物は単独又は2種類以上を混合して用いられる。

10

## 【 0 0 0 9 】

アミン触媒としては、例えばアミン系触媒がトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、2,6-ジメチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデック-7-エン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、尿素、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン及び2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールが挙げられる。

20

## 【 0 0 1 0 】

ポリイソシアネート化合物としては、粒状肥料を被覆するためのウレタン樹脂に用いられる公知のポリイソシアネート化合物が用いられ、例えばトルエンジイソシアネート（以下、TDIと略称することがある）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDIと略称することがある）、ナフタレンジイソシアネート、トリジンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びそのオリゴマーが挙げられる。中でも、MDI、TDI又はこれらから誘導されるオリゴマー体（ポリメリックMDI、ポリメリックTDI等）が好適に用いられる。これらのポリイソシアネート化合物は単独又は2種類以上を混合して用いられる。

30

## 【 0 0 1 1 】

次に、ポリオール化合物とアミン系触媒とを混合する第1工程について説明する。

第1工程は、ポリオール化合物にアミン系触媒を加え、攪拌することにより行われる。

攪拌時の温度は、ポリオール化合物とアミン系触媒との混合物が全体として均一になるように調整される。具体的には、ポリオール化合物が室温付近で粘度の低い液体である場合には攪拌時の温度は室温付近～40程度でよい。一方、ポリオール化合物が室温付近で固体（例えば、硬化ひまし油）又は粘度が高い場合には例えば80～100まで加熱して、ポリオール化合物が粘度の低い液体の状態に攪拌する。

攪拌時間は、ポリオール化合物とアミン系触媒とが全体として均一になる範囲で適宜調整できるが、通常は5分間～1時間の範囲である。

40

第1工程に使用されるアミン触媒の量は、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーのゲルタイム（JIS K 5909に準じて測定）が通常5分以内、好ましくは3分以内となるように調整される。具体的には、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物の総重量に対し、アミン系触媒が通常0.05～5重量%程度である。

工業的には第1工程は例えば、温度調整機能がある反応器にポリオールを入れ、必要に応じて適切な温度まで加熱してから、アミン系触媒所定量を加え、全体が均一になるまで攪拌することにより行われる。

第1工程で得られたポリオール化合物とアミン系触媒との混合物は、室温付近の温度では化学的に安定であり、しばらくの間（1週間程度）保管することができる。

50

## 【0012】

続いて、第1工程で得られた混合物にポリイソシアネート化合物を加える第2工程について説明する。

第2工程は、第1工程で得られたポリオールとアミン系触媒との混合物に、ポリイソシアネート化合物を加え、通常はさらに均一になるように攪拌することにより行われる。

この際の温度は、使用するポリオール化合物及び/又はポリイソシアネート化合物の種類に応じて適宜定めることができ、通常は20~60程度である。第2工程に用いられるポリイソシアネート化合物が室温付近で粘度の低い液体である場合にはポリイソシアネート化合物をそのまま第1工程の混合物に加えればよい。一方、ポリイソシアネート化合物が室温付近で固体又は粘度が高い場合には、ポリイソシアネート化合物を例えば80~100まで加熱して、ポリイソシアネート化合物が粘度の低い液体の状態になってから第1工程の混合物に加えることができる。

10

第2工程に使用されるポリイソシアネート化合物の量は、ポリイソシアネート化合物に由来するNCO基とポリオール化合物に由来するOH基との当量比、いわゆるNCO/OHが通常0.9~1.2の間となるように調整される。

工業的には第2工程は例えば、タービン攪拌機付き穴あき混合層又は連続タービン攪拌機付き穴あき混合層で第1工程で得られたポリオール化合物とアミン系触媒との混合物にポリイソシアネート化合物を加え攪拌することにより行われる。

## 【0013】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とは混合すると一部反応してウレタン結合を形成することがある。したがって、第2工程により得られる本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーは、ポリオール化合物、アミン系触媒、及びポリイソシアネート化合物の混合物であり、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とが全く反応していないもののみならず、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とがの反応物、具体的には三次元網目構造を形成しない程度に予め一部が重合反応したものも含まれる。即ち、本明細書において、プレポリマーとは、未重合のモノマー混合物のみならず、熱硬化する前の熱硬化性樹脂をも包含する。

20

本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーの形態としては、溶媒を含まない無溶媒型で、かつ加工温度において液状のものであることが、被覆粒状肥料を生産する際の操作性の観点から好ましい。

30

## 【0014】

第2工程で得られた本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーは、通常速やかに粒状肥料の被覆に用いられる。

## 【0015】

上記のように製造された本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーは、粒状肥料を被覆するために用いられる。本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーで被覆される粒状肥料は、肥料成分を含有する粒状物である。

## 【0016】

肥料成分は、水稻などの植物栽培において養分を与えるために土壤に施される窒素、リン、カリウム、珪素、マグネシウム、カルシウム、マンガン、ホウ素、鉄等の種々の元素を含有する成分であり、具体例としては、尿素、硝酸アンモニウム、硝酸苦土アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸ソーダ、硝酸カルシウム、硝酸カリウム、石灰窒素、ホルムアルデヒド加工尿素肥料(UF)、アセトアルデヒド加工尿素肥料(CDU)、イソブチルアルデヒド加工尿素肥料(IBDU)、グアニール尿素(GU)等の窒素質肥料；過リン酸石灰、重過リン酸石灰、熔成リン肥、腐植酸リン肥、焼成リン肥、重焼リン、苦土過リン酸、ポリリン酸アンモニウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸カルシウム、苦土リン酸、硫リン安、リン硝安カリウム、塩リン安等のリン酸質肥料；塩化カリウム、硫酸カリウム、硫酸カリソーダ、硫酸カリ苦土、重炭酸カリウム、リン酸カリウム等のカリウム質肥料；珪酸カルシウム等の珪酸質肥料；硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のマグネシウム質肥料；生石灰、消石灰、炭酸カルシウ

40

50

ム等のカルシウム質肥料；硫酸マンガン、硫酸苦土マンガン、鉍さいマンガン等のマンガン質肥料；ホウ酸、ホウ酸塩等のホウ素質肥料；鉄鋼スラグ等の含鉄肥料等の肥料取締法に定められる普通肥料（複合肥料を含む）を挙げることができる。中でも窒素（N）、リン（P）およびカリウム（K）より選ばれる肥料成分の一種以上、特にこれら三種全ての肥料成分を含有するものが好ましい。その具体例としては、NPK成分型（ $N - P_2O_5 - K_2O$ ）肥料が挙げられ、かかる肥料としては、例えば、5-5-7（ $N - P_2O_5 - K_2O$ の重量比率を意味する。以下同じ。）、12-12-16等の1型平上り型、5-5-5、14-14-14等の2型水平型、6-6-5、8-8-5等の3型平下がり型、4-7-9、6-8-11等の4型上り型、4-7-7、10-20-20等の5型上り平型、4-7-4、6-9-6等の6型山型、6-4-5、14-10-13等の7型谷型、6-5-5、18-11-11等の8型下がり平型、7-6-5、14-12-9等の9型下がり型、3-20-0、18-35-0等の10型NP型、16-0-12、18-0-16等の11型NK型、0-3-14、0-15-15等の12型PK型等を挙げることができる。

10

#### 【0017】

これらの肥料成分には農薬活性化合物を含有させることもできる。

粒状肥料の粒径（円形相当径）は、製造上の観点から通常1～5mmの範囲である。

#### 【0018】

本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーで粒状肥料を被覆する方法は、粒状肥料を熱硬化性樹脂で被覆する際の通常の方法が用いられる。

20

即ち、例えば転動状態にある粒状肥料に、ウレタン樹脂層の厚さが1～10 $\mu$ mとなる量の本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーを添加・混合し、所定時間転動状態を維持して本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーで粒状肥料表面を被覆し、熱硬化させる方法を挙げることができる。

被覆粒状肥料を製造する際に用いられる本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーの合計量は、粒状肥料1重量部に対して通常0.06～0.16重量部の割合である。

ここで、熱硬化における硬化とは、一般にいう完全硬化である必要はなく、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーが3次元網目構造をとるように反応してウレタン樹脂に変化する過程で、ゲル化点を過ぎ、曳糸性がなくなった状態を意味する。

#### 【0019】

本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーの添加方法としては、滴下、噴霧等の方法が挙げられる。ウレタン層形成における温度は、熱硬化性樹脂原料のゲルタイム（JIS K 5909に準じて測定）が通常5分以内、好ましくは3分以内となる温度である。

30

なお、被覆粒状肥料を製造する場合、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーの添加、被覆及び熱硬化の一連の工程を1回で行うことができるが、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーの添加を分割し、前記添加、被覆及び熱硬化の一連の工程を複数回に分けて所望のウレタン樹脂層の厚さとする方法が、均一なウレタン樹脂層を形成させるために好ましい。

#### 【0020】

このようにして得られる粒状被覆肥料の表面にはさらに無機微粉体及び/又は界面活性剤を保持させることもできる。

40

製造された被覆粒状肥料は、例えば水田、及び畑において用いることができる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下、本発明を製造例等によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0022】

##### 製造例1

ポリエーテル型ポリオール〔水酸基化372mg/g 住化バイエルウレタン（株）製、商品名：スミフェンTM〕141.8g、ポリエーテル型ポリオール〔水酸基化115mg/g 住化バイエルウレタン（株）製、商品名：スミフェン1600U〕69.2g及

50

びひまし油〔水酸基化 161 mg/g 豊国製油(株)製、商品名：工業用1号ひまし油〕42.5 gの混合物に25 で、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 7.3 gを加え30分間攪拌し、混合物を得た。

該混合物15.3 gにポリメリックMDI〔NCO基：31% 住化バイエルウレタン(株)製、商品名：スミジュール44V10〕9.7 gを加えて攪拌して、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマー(以下、プレポリマーAと記す。)を得た。

#### 【0023】

##### 製造例2

ポリエーテル型ポリオール〔水酸基化 372 mg/g 住化バイエルウレタン(株)製、商品名：スミフェンTM〕221.0 gに25 で、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 4.2 gを加え30分間攪拌し、混合物を得た。

該混合物13.2 gにポリメリックMDI〔NCO基：31% 住化バイエルウレタン(株)製、商品名：スミジュール44V10〕11.7 gを加えて攪拌して、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマー(以下、プレポリマーBと記す。)を得た。

#### 【0024】

次に、本発明の粒状肥料被覆用プレポリマーを用いた被覆粒状肥料の製造について、参考製造例として記す。

##### 実験例1

温度制御可能な転動型の被覆装置に粒状尿素(平均粒径 3.1 mm) 5 kgを仕込んだ。被覆装置の回転部を20~30 rpmで回転させ、仕込んだ粒状尿素を転動状態にした。該粒状尿素の温度が70 になるまで加熱した。ここに転動状態を保ちながら、プレポリマーA(ポリメリックMDIを加え攪拌したものを直ちに使用した。)を添加し、3分間転動させた。

続いて、ここにプレポリマーA(粒状肥料に加える直前にポリメリックMDIを加えて調製したものを直ちに使用した。)を添加し、3分間転動させる操作を16回繰り返した。その後、74 で3分間転動させた。

ここに、カットクレール〔昭和鉱業株式会社製、商品名：特雪カットクレール、4.0 g〕及び微粉状ラウリル硫酸ナトリウム〔花王株式会社製、商品名：エマール10パウダー、1.0 g〕を添加して、3分間転動させて被覆肥料を得た。

#### 【0025】

##### 実験例2

温度制御可能な転動型の被覆装置に粒状尿素(平均粒径 3.1 mm) 5 kgを仕込んだ。被覆装置の回転部を20~30 rpmで回転させ、仕込んだ粒状尿素を転動状態にした。該粒状尿素の温度が70 になるまで加熱した。ここに転動状態を保ちながら、プレポリマーB(ポリメリックMDIを加え攪拌したものを直ちに使用した。)を添加し、3分間転動させた。

続いて、ここにプレポリマーB(粒状肥料に加える直前にポリメリックMDIを加えて調製したものを直ちに使用した。)を添加し、3分間転動させる操作を16回繰り返した。その後、74 で3分間転動させた。

ここに、カットクレール〔昭和鉱業株式会社製、商品名：特雪カットクレール、4.0 g〕及び微粉状ラウリル硫酸ナトリウム〔花王株式会社製、商品名：エマール10パウダー、1.0 g〕を添加して、3分間転動させて被覆肥料を得た。

#### 【0026】

##### 【発明の効果】

本発明により、粒状肥料被覆用のプレポリマーを操作性良く製造することができる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 CA03 DF01 DF24 DG03 DG04 DG14 DH02 DH06 EA12 HA01  
HA07 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71  
HC73 KA01 KD11 KD12 KE02 RA01