

(11) Número de Publicação: PT 931036 E

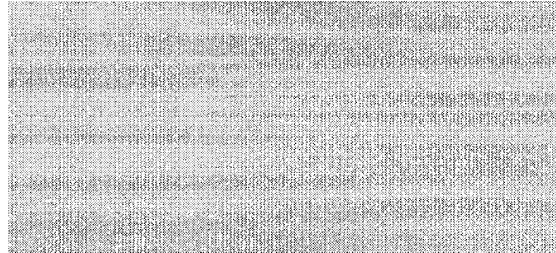
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C05G003/00 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1997.09.29	(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT CARL-BOSCH-STRASSE 38 D-67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(30) Prioridade: 1996.09.30 DE 19640269		
(43) Data de publicação do pedido: 1999.07.28	(72) Inventor(es): VOLKER WARZELHAN MOTONORI YAMAMOTO KLAUS HORCHLER VON LOCQUENGHIEN KLAUS ERHARDT SON NGUYEN KIM	DE DE DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2000.05.17	(74) Mandatário(s): MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO 201, 3º AND./ESQ. 1070 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: UTILIZAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE UM POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL PARA ENCAPSULAMENTO DE ADUBO GRANULADO

(57) Resumo:



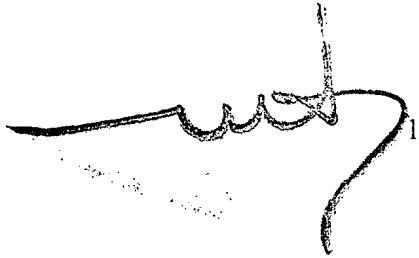
Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3
Linha azul: 01 888 10 78
Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV.	MOD. UTI.	MOD. IND.	DES. IND.	TOP. SEMIC.	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N.º Objectos └─ N.º Desenhos └─
N.º 931036 └─ 11 └─ DATA DO PEDIDO └─ / ─ / ─ └─ 22 ─					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em 67056 Ludwigshafen, ALEMANHA					
CÓDIGO POSTAL ┌─ ┌─ ┌─ ┌─ ┌─ ┌─					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) KLAUS HORCHLER VON LOCQUENGHIEN, MOTONORI YAMAMOTO, KLAUS ERHARDT, SON NGUYEN KIM, VOLKER WARZELHAN					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
30-09-96	ALEMANHA	19640269			
EPÍGRAFE (54) "UTILIZAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE UM POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL PARA ENCAPSULAMENTO DE ADUBO GRANULADO"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					



DESCRIÇÃO

"UTILIZAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE UM POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL PARA ENCAPSULAMENTO DE ADUBO GRANULADO"

A presente invenção refere a utilização de uma solução aquosa contendo uma dispersão poliéster contendo água e um co-poliéster biodegradável, cujas unidades estruturais derivam tanto de ácidos carboxílicos alifáticos como também de ácidos carboxílicos aromáticos, bem como o adubo granulado encapsulado produzido por utilização desta dispersão de poliéster bem como um processo para a sua produção. A presente invenção refere ainda um processo de adubagem em que é aplicado o agente granulado adubo encapsulado de acordo com a invenção.

É, em geral, conhecida a utilização de adubos granulados como agentes fertilizantes que são encapsulados com uma camada de um polímero. Através do encapsulamento aumenta-se a eficiência do fertilizante, porque o adubo encapsulado liberta as substâncias que servem como nutrientes das plantas com efeito retardado e, assim, a sua eficiência pode fazer-se sentir durante um intervalo de tempo mais alargado. Os fertilizantes de libertação deste tipo são descritos, por exemplo, em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a, edição, 1987, Volume A10, Páginas 363-369 e as suas vantagens estão resumidas em Fert. Res. de (1993), Volume 35, Páginas 1-12. No passado, foram descritos numerosos adubos granulados encapsulados com polímeros biodegradáveis.

Assim, a WO 95/03260 refere um adubo com um encapsulamento constituído por duas camadas. Este adubo encapsulado, utilizável não só no cultivo da terra como também na cultura, hidropónica contém uma camada interna que é biodegradável e é formada por um poliéster e/ou um poliuretano alifático e uma camada exterior insolúvel em água lentamente biologicamente degradável biológica lenta como, por exemplo, derivados de celulose biodegradáveis, polietileno de baixa massa molecular, cera de baixa massa

molecular e parafinas de baixa massa molecular ou uma resina degradável pela luz. Os polímeros nela descritos utilizados como camada exterior, no entanto, como regra geral possuem uma pegajosidade não demasiadamente desprezável, o que se demonstra desvantajoso na utilização destes adubos encapsulados.

O pedido de patente japonesa publicado JP 07-309689 refere um adubo que é dotado com um encapsulamento, constituído principalmente, por um poliéster de ácido láctico. Neste pedido, menciona-se que se utiliza especialmente um copolímero de ácido láctico que é constituído por ácido láctico, um ácido dicarboxílico alifático, um ácido dicarboxílico aromático e um diol. Na descrição é mencionado, que o conteúdo de ácido láctico no co-polímero aí utilizado monta pelo menos, 50% em peso.

Outros adubos encapsulados com polímeros biodegradáveis são descritos nos pedidos de patentes japonesas publicados 08-2989, 07-315976, 08-26875, 07-33577 bem como 05-97561, em que são utilizados poliésteres alifáticos, ácidos poli(hidroxi-carboxílicos), celulose, assim como polímeros que apresentam um destes componentes como componente principal, como encapsulamentos.

Adubos granulados encapsulados, que são encapsulados com um co-polimerizado de etileno que contém grupos carboxílo são descritos no pedido de patente alemã 195 21 502.8.

Aos adubos granulados encapsulados colocam-se, no entanto, cada vez mais, exigências mais elevadas relativamente a uma possibilidade de produção mais simples e mais económica, bem como às respectivas características técnicas de aplicação, especialmente também, porque a aplicação do adubo granulado na agricultura é realizado com máquinas cada vez mais rápidas e eficientes, o que coloca requisitos especiais à resistência mecânica dos grânulos de adubo encapsulado, e neste caso, especialmente aos encapsulamentos.

Em geral, os polímeros utilizados como encapsulamentos devem-se deixar aplicar nos granulados de adubos sem utilização de dissolventes orgânicos. Além disso, a

quantidade de polímero, que é necessária para o encapsulamento do granulado deve ser o mais pequena possível, para se conseguir uma acção de retardamento suficiente.

Ao mesmo tempo, os granulados de adubos encapsulados não devem ter tendência para colar, especialmente a temperaturas como as que são normalmente surgem na sua armazenagem ou no transporte sem que, para tal, sejam necessárias precauções especiais. Isto significa, no entanto, que os adubos granulados encapsulados não podem apresentar praticamente qualquer colagem, também a temperaturas que se situam consideravelmente acima da temperatura ambiente (25°C).

Por outro lado, os polímeros utilizados para o encapsulamento não podem apresentar uma dureza e fragilidade demasiado elevadas uma vez que, caso contrário, o encapsulamento pode ser danificado ou rebentar por esforços mecânicos do granulado adubo encapsulado como os que se verificam, por exemplo, no enchimento ou, especialmente, no espalhamento à máquina.

Os adubos granulados do estado da técnica acima descritos não estão, até agora, em condições de satisfazer todos estes requisitos. Os problemas surgem aqui, especialmente relativamente à adesão (especialmente em poliuretanos) e às propriedades mecânicas insuficientes (especialmente em poliésteres alifáticos).

Os co-poliésteres utilizados de acordo com a invenção ainda apresentam boas características de formação de filme, o que conduz a que, para a obtenção de uma camada estável, seja necessária apenas uma pequena quantidade do co-poliéster, o que é vantajoso do ponto de vista dos custos.

Para a dispersão dos co-poliésteres pode-se prescindir, considerável ou totalmente, do dissolvente orgânico, de forma que na produção das dispersões de acordo com a invenção, os problemas implicados com a utilização de dissolventes orgânicos como, por exemplo, toxicidade, descarga para o esgoto e perigo de explosão podem ser (consideravelmente) evitados.

O objecto da presente invenção consiste, assim, em proporcionar um adubo granulado encapsulado que satisfaça o perfil de requisitos anteriormente.

Correspondentemente, a presente invenção refere-se à utilização de uma dispersão de poliéster para encapsulamento de granulados fertilizantes, contendo:

- (A) 20 até 90% em peso de água e
- (B) 10 até 80% em peso de um co-poliéster biodegradável (B) contendo unidades estruturais que derivam, não só de ácidos carboxílicos alifáticos mas também (e derivados) que se obtêm por reacção de uma mistura, que abrange:
 - (a1) uma mistura compreendendo
 - (a11) 10 até 95% em mole de um ácido dicarboxílico alifático ou de um ácido dicarboxílico cicloalifático ou um dos seus derivado que formam ésteres ou de uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a12) 5 até 90% em mole de um ácido dicarboxílico aromático ou de um dos seus derivado que formam ésteres ou de uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a13) 0 até 10% em mole de um composto contendo grupos sulfonato ou de uma mistura de dois ou mais deles,
 - em que a soma dos dados, em % em mole, individuais é igual a 100%.
 - (a2) um composto de di-hidroxido ou um aminoálcool ou uma mistura de dois ou mais destes,
 - em que a proporção molar de (a1) para (a2) é escolhida no intervalo de 0,4:1 até 2,5:1;
 - (a3) 0 até 10% em peso, referidos ao peso da mistura (a1), um agente prolongador da cadeia ou de uma mistura de dois ou mais destes, e
 - (a4) 0 até 20% em peso referidos ao peso da mistura (a1), de um composto com, pelo menos, três grupos capazes de formar ésteres ou de uma mistura de dois ou mais destes, em que as unidades de ácidos carboxílicos (círculo)alifáticos e aromáticos que se repetem estão distribuídas estatisticamente ou alternadamente, o co-poliéster apresenta um índice de viscosidade no intervalo de 5 até 450 ml/g (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso de 50/50) a uma concentração de 0,5% em

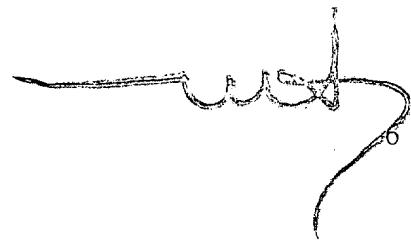
5

peso de co-poliéster, a uma temperatura de 25°C) e a proporção dos componentes (a13) e (a4) não é simultaneamente nula.

Os co-poliésteres biodegradáveis utilizados no interior das dispersões aquosas de poliésteres utilizadas de acordo com a invenção que contêm unidades que se repetem que derivam tanto de ácidos carboxílicos aromáticos (e derivados) como também de ácidos alifáticos e (derivados) são conhecidos e descritos na US 5 446 079 bem como no pedido de patente internacional paralela WO 92/09654, na DE-A-44 32 161 e numa série de pedidos da própria requerente (P 44 40 858.7, P 44 40 837.4, P 4440850.1, P 44 40 836.6, 195 00 757.0, 195 00 756.5, 195 00 755.7, 195 00 754.9, 195 05 185.8, 195 05 186.6).

Em seguida, não obstante, descrevem-se as dispersões aquosas de um co-poliéster biodegradável utilizadas no âmbito da presente invenção.

O termo “biodegradável” como é utilizado no âmbito do presente pedido, designa o facto de que os co-poliésteres se decompõem depois da aplicação de acordo com a invenção, por influência ambiental, num intervalo de tempo adequado e evidenciável. Neste caso, a degradação ocorre, em geral, hidrolítica e/ou oxidativamente, predominantemente, no entanto, por actuação de microrganismos, como bactérias, leveduras, fungos e algas. A degradação pode, no entanto, também ocorrer enzimaticamente, como é descrito, por exemplo, em Y. Tokiwa e T. Suzuki em “Nature”, Volume 270, Pág. 76-78, 1977. Neste caso, no âmbito da presente invenção, é possível por uma escolha correspondente das proporções entre as unidades que se repetem e que derivam de ácidos carboxílicos alifáticos e aquelas que derivam de ácidos carboxílicos aromáticos, variar a velocidade da decomposição biológica, isto é, o momento até ao qual o poliéster utilizado de acordo com a invenção está essencialmente todo decomposto. Aqui, como regra empírica, é válido, que os co-poliésteres se biodecompõem tão mais depressa, quanto maior for a proporção das unidades repetitivas que derivam dos ácidos carboxílicos alifáticos. Ainda, os co-poliésteres decompõem-se biologicamente tanto mais depressa quanto maior for a proporção em



segmentos com sequência alternada de unidades repetitivas que derivam de (derivados de) ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos.

A libertação de nutrientes pode ainda também ser controlada pelo número das camadas bem como pela respectiva espessura.

A dispersão de poliéster utilizada de acordo com a invenção contém, aproximadamente 10 até aproximadamente 90, de preferência 10 até aproximadamente 65 e de maior preferência aproximadamente 15 até aproximadamente 40% em peso de sólido, isto é, do co-poliéster utilizado de acordo com a invenção.

Os ácidos dicarboxílicos alifáticos utilizáveis no âmbito da presente invenção possuem, em geral, 2 até 10 átomos de carbono, de preferência, 4 até 6 átomos de carbono. Os ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos utilizáveis no âmbito da presente invenção são aqueles com 7 até 10 átomos de carbono e especialmente aqueles com 8 átomos de carbono. Em princípio, podem também, no entanto, ser utilizados ácidos dicarboxílicos com um número superior de átomos de carbono; isto é, com até 30 átomos de carbono.

Mencionam-se, por exemplo, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido acelaíco, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido 1,3-ciclo-pantanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclo-hexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleíco e ácido 2,5-norbornano-dicarboxílico, sendo é preferido ácido adípico.

Como derivados que formam ésteres dos ácidos dicarboxílicos referidos acima mencionam-se, especialmente, os ésteres de di-C₁-C₆-alquilo, como, por exemplo, dimetiléster, dietiléster, dipropiléster, dibutiléster, dipentiléster e di-hexiléster.

Neste caso, podem ser utilizados os ácidos dicarboxílicos ou derivados que formam ésteres isoladamente ou como mistura de dois ou mais deles.

De preferência, utilizam-se ácido adípico ou seus derivados que formam ésteres e ácido sebácico ou seus derivados que formam ésteres, especialmente ácido adípico ou seus derivados que formam ésteres.

A proporção do ácido dicarboxílico (cíclo)-alifático ou seus derivados que formam ésteres é, em geral, aproximadamente 10 até 95, de preferência aproximadamente 20 até 50 e, em especial, aproximadamente 25 até aproximadamente 35% mole, respectivamente referido à quantidade total dos componentes (a11) até (a13).

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos, mencionam-se, em geral, aqueles com 8 até 12 átomos de carbono e, de preferência, aqueles com 8 átomos de carbono. Mencionam-se, por exemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftóico e ácido 1,5-naftóico, bem como respectivos derivados que formam ésteres. Aqui, mencionam-se, em especial, os ésteres de di-C₁-C₆-alquilo, como por exemplo, dimetiléster, dietiléster, dipropiléster, dibutiléster, dipentiléster ou di-hexiléster.

Em princípio, podem também utilizar-se, no entanto, ácidos dicarboxílicos aromáticos com um número superior de átomos de carbono.

Os ácidos dicarboxílicos aromáticos ou respectivos derivados que formam ésteres (a12) podem ser utilizados isoladamente ou como mistura de dois ou mais destes.

A proporção dos ácidos dicarboxílicos aromáticos ou derivados que formam ésteres é, em geral, aproximadamente 5 até aproximadamente 90, de preferência aproximadamente 50 até aproximadamente 80 e, em especial, aproximadamente 65 até aproximadamente 75 % em mole, respectivamente referido à quantidade total dos componentes (a11) até (a13).

Como composto contendo grupos sulfonato (a13) utiliza-se normalmente, no âmbito da presente invenção, um sal de metal alcalino ou de um metal alcalino-terroso de um ácido dicarboxílico contendo grupos sulfonato ou respectivos derivados que formam ésteres, de preferência sais de metais alcalinos do ácido 5-sulfo-isoftálico ou respectivas

misturas, especialmente o sal de sódio. A proporção do composto (a13) contendo grupos sulfonato é de 0 até aproximadamente 10, de preferência 0 até aproximadamente 5 e, em especial, aproximadamente 3 até aproximadamente 5% em mole, respectivamente referido ao conteúdo total dos componentes (a11) até (a13).

Neste caso, podem utilizar-se os compostos contendo grupos sulfonato isoladamente ou como mistura de dois ou mais deles.

Como componente (a2) utiliza-se, de acordo com a invenção, um composto de di-hidroxi ou um aminoálcool ou uma mistura de dois ou mais deles. Aqui, são utilizáveis, em princípio, todos os dióis ou aminoálcoois conhecidos para a preparação de ésteres.

Em geral, utilizam-se, no entanto, (a12) alcanodióis com 2 até 12 átomos de carbono, de preferência 4 até 6 átomos de carbono ou cicloalcanodióis com 5 até 10 átomos de carbono, poliéter-dióis (a22); isto é, compostos de di-hidroxi contendo grupos éter, e (a23) amino-álcoois com 2 até 12 átomos de carbono, de preferência 2 até 4 átomos de carbono, bem como amino-cicloálcoois com 5 até 10 átomos de carbono.

Mencionam-se, por exemplo, etilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 2,4-dimetil-2-etyl-hexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etyl-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etyl-2-iso-butil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, especialmente etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, e 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); ciclo-pantanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,2-ciclo-hexano-dimetanol, 1,3-ciclo-hexano-dimetanol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol e 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclo-butanodiol;

dietenoglicol, trietenoglicol, polietienoglicol, polipropilenoglicol e politetra-hidrofurano, especialmente dietienoglicol, trietenoglicol e polietilenglicol, ou respectivas misturas, ou compostos que apresentam um número diferente de unidades éter, por exemplo, polietienoglicol, que contém unidades propileno e pode ser obtido, por exemplo, por polimerização de acordo com métodos conhecidos, a partir de, primeiro, óxido de etileno e seguidamente, de óxido de propileno. O peso molecular (M_n) do polietienoglicol utilizável é, em geral, aproximadamente 250 até

aproximadamente 8.000, de preferência aproximadamente 600 até aproximadamente 3.000 g/mole;

4-amino-metil-cíclo-hexano-metanol, 2-amino-etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5 amino-pentanol, 6-amino-hexanol, aminociclopentanol e aminociclohexanol, ou respectivas misturas.

Neste caso, podem utilizar-se os compostos de di-hidroxi ou amino-álcoois isoladamente ou como mistura de dois ou mais deles.

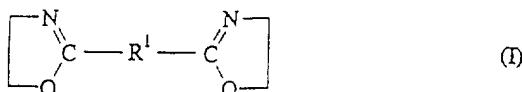
A proporção molar de (a1) para (a2) é escolhida, em geral, no intervalo de aproximadamente 0,4:1 até 2,5:1, de preferência no intervalo de aproximadamente 0,5:1 até aproximadamente 1,5:1, mais preferido de aproximadamente 0,5:1 até aproximadamente 1,2:1 e, em especial, no intervalo de aproximadamente 0,5:1 até aproximadamente 1:1.

As proporções molares de (a1) para (a2) no copoliéster isolado são, (eventualmente após a remoção das quantidades desejadas de componente (a2) em excesso), aproximadamente 0,4:1 até aproximadamente 1,5:1, de preferência aproximadamente 0,5:1 até aproximadamente 1,2:1 e, em especial, aproximadamente 0,5:1 até aproximadamente 1:1.

Como agentes prolongadores de cadeia (a3), podem utilizar-se, em geral, todos os agentes prolongadores de cadeia usuais na produção de poliésteres. Caso sejam utilizados, a sua proporção situa-se em aproximadamente 0,01 até aproximadamente 10, de preferência em aproximadamente 0,05 até aproximadamente 5, mais preferivelmente em aproximadamente 0,07 até aproximadamente 3 e, em especial, em aproximadamente 0,1 até aproximadamente 1% em peso, respectivamente referido ao da mistura (a1).

Dentre os agentes prolongadores de cadeia neste caso utilizados mencionam-se di-isocianatos como, por exemplo, toluleno-2,4-di-isocianato, toluleno-2,6-di-isocianato, 4,4'-e 2,4'-difenilmetano-di-isocianato, naftileno-1,5-di-isocianato, xilileno-di-isocianato, hexametileno di-isocianato, isoforona di-isocianato e metileno-bis(4-isocianato ciclo-hexano), especialmente hexametileno di-isocianato; compostos de

isocianato trifuncionais que podem conter grupos isocianato e/ou biureto com uma funcionalidade não inferior a 3; éteres di-vinilicos como, por exemplo, éter 1,4-butanodiol divinílico, éter 1,6-hexanodiol divinílico e éter 1,4-ciclo-hexano-dimetanol divinílico; bem como 2,2'-bisoxazolinas de fórmula geral (I)



Finalmente, podem ser obtidos pelo processo de Angew. Chem. Int. Edit., Volume 11 (1972), Páginas 287-288. Como bisoxazalinas especialmente preferidas mencionam-se aquelas em que R^1 significa uma ligação simples, um grupo $(\text{CH}_2)_q$ -alquíleno com $q = 2, 3$ ou 4 como metíleno, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, butano-1,4-diilo ou um grupo feníleno. São especialmente preferidos 2,2'-bis-(2-oxazolina), bis(2-oxazolinil)-metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)-etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)-propano, 1,4-bis(2-oxazolinil)-benzeno, 1,2-bis(2-oxazolinil)-benzeno, 1,3-bis(2-oxazolinil)-benzeno.

Neste caso, podem também utilizar-se os agentes prolongadores de cadeia (a3) como mistura de dois ou mais deles.

Além disso, pode utilizar-se um composto com pelo menos três grupos habilitados para formação de ésteres (a4) ou uma mistura de dois ou mais deles, e caso eles estiverem presentes numa quantidade de aproximadamente 0,01 até aproximadamente 20, de preferência de aproximadamente 1 até aproximadamente 10, de maneira especialmente preferidas de aproximadamente 3 até aproximadamente 7, e muito especialmente de aproximadamente 3 até aproximadamente 5% em peso, referido ao da mistura (a1).

Os compostos utilizados como compostos (a4) contêm, de preferência, 3 até 10 grupos funcionais, que estão habilitados para a formação de ligações éster. Os compostos (a4) especialmente preferidos possuem 3 até 6 grupos funcionais deste tipo na molécula, especialmente 3 até 6 grupos hidroxílo e/ou grupos carboxílo. Preferem-se, especialmente, ácidos carboxílicos trifuncionais e/ou tetrafuncionais ou respectivos derivados. Mencionam-se, por exemplo, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido míslico, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrite, poliétertrióis, glicerina, ácido

trimesínico, ácido trimelítico, anidrido trimelítico, ácido piromelítico, di-anidrido piromelítico e ácido hidroxi-isoftálico.

Por adição do agente prolongador de cadeia (a3) e/ou dos compostos (a4) pode alterar-se, de modo desejado, por exemplo, a viscosidade da massa fundida, o índice da viscosidade limite, ou o peso molecular; isto é, comparado com poliésteres, aos quais não foi adicionado qualquer agente prolongador de cadeia (a3) e/ou compostos (a4), o índice de viscosidade limite e o peso molecular aumentam correspondentemente, e assim, variar as propriedades mecânicas do poliéster correspondendo à respectiva aplicação.

Neste caso, deve-se notar que de acordo com a invenção, deve estar sempre presente pelo menos um componente (a13) e/ou (a4) para que, com isso, o co-poliéster disponha sempre de grupos ácido livres.

Numa outra forma de proceder, a presente invenção refere-se à utilização para o encapsulamento de granulados de adubos de um dispersão poliéster contendo,

- (A) 20 até 90 % em água
- (B) 10 até 80% em peso de um co-poliéster biodegradável (B1) contendo unidades estruturais que derivam tanto de ácidos carboxílicos alifáticos (derivados) como de ácidos carboxílicos aromáticos(derivados), que podem ser obtidos por reacção de uma mistura que abrange:
 - (a1) uma mistura compreendendo
 - (a11) 10 até 95% em mole de um ácido dicarboxílico alifático ou de um ácido dicarboxílico cícloalifático ou de um dos seus derivado que formam estéres ou de uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a12) 5 até 90% em mole de um ácido dicarboxílico aromático ou um dos seus derivados que formam ésteres ou de uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a13) 0 até 10% em mole de um compostos contendo grupos sulfonato ou de uma mistura de dois ou mais deles,

em que a soma dos dados, em % em mole, individuais é de 100%,

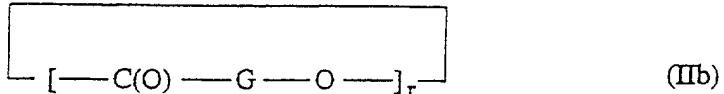
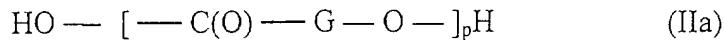
(a2) um composto de di-hidroxi ou um amino-álcool ou uma mistura de dois ou mais destes,

em que a proporção molar de (a1) para (a2) é escolhida no intervalo de 0,4:1 até 2,5:1;

(a3) 0 até 10% em peso, referido ao peso da mistura (a1), de um agente prolongador de cadeia ou uma mistura de dois ou mais desles,

(a4) 0 até 20% em peso referido ao peso da mistura (a1), de um composto com, pelo menos três grupos capazes de formar ésteres ou uma mistura de dois ou mais destes,

(b1) 0,01 até menos de 50% em peso, referido à mistura (a1) de um ácido hidroxicarboxílico (b1), que é definido pelas seguintes fórmulas IIa ou IIb:



em que p significa um número inteiro de 1 até 1.500 e r significa 1,2,3 ou 4, e G, significa um grupo fenileno, $-(\text{CH}_2)_n-$, em que n representa um número inteiro de 1, 2, 3, 4, ou 5, um grupo $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ ou um grupo $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$ em que R é metilo ou etilo, ou uma mistura de dois ou mais deles,

em que as unidades repetitivas derivadas de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos e aromáticos estão distribuídas estatisticamente, o co-poliéster apresenta um índice de viscosidade no intervalo de 5 até 450 ml/g (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5% em peso de co-poliéster, a uma temperatura de 25°C) e as proporções dos componentes (a13) e (a4) não são, simultaneamente, nulas.

Na fórmula acima, p é, de preferência, 1 até 1.000; r significa, de preferência 1 ou 2; e n significa, de preferência 1 ou 5.

De preferência, o conteúdo em ácido hidroxicarboxílico (b1) na mistura necessária para transformação é, aproximadamente 0,1 até 30% em peso, referido ao da mistura (a1).



De preferência, como ácido hidroxicarboxílico (b1), aplica-se ácido glicólico, ácido D-láctico, ácido L-láctico, ácido D,L-láctico, ácido 6-hidroxi-hexanóico, respectivos derivados cíclicos como glicolida (1,4-dioxano-2,5-diona), D-di-lactida, L-di-lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), ácido p-hidroxi-benzólico, bem como respectivos oligómeros e polímeros como ácido 3-poli-hidroxi-butírico, ácido poli-hidroxi-valérico, polilactida (por exemplo como EcoPLA® (empresa Cargill)) bem como uma mistura de ácido 3-poli-hidroxi-butírico e ácido poli-hidroxi-valérico (o último pode ser obtido com o nome de Biopol® da Zenenca) em que são utilizados os derivados cíclicos e de baixo peso molecular definidos acima.

Compreensivelmente, podem também utilizar-se misturas de dois ou mais ácidos hidroxi-carboxílicos acima definidos.

Numa outra forma de proceder preferida, obtém-se um co-poliéster do tipo acima definido, através de uma designada “polimerização com abertura de anel”, de modo conhecido, por utilização dos derivados cíclicos dos ácidos hidroxicarboxílicos (b1) descritos acima, na transformação com o co-poliéster biodegradável utilizado de acordo com a invenção, que contém estruturas de bloco constituídas pelo co-poliéster (B) utilizado de acordo com a invenção, que são ligadas entre si, respectivamente, por pelo menos uma unidade de ácido hidroxi-carboxílico (b1) (para a “Polimerização com abertura de anel” veja-se Encyclopedia of Polymer and Engineering, Volume 12, 2^a Edição, John Wiley & Sons, 1988, Páginas 36-41).

No âmbito da presente invenção, co-poliésteres muito especialmente preferidos apresentam a seguinte composição, relativamente aos componentes (a11), (a12) e (a2), em que deve considerar-se que estes co-poliésteres tanto podem apresentar grupos de ácido sulfónico, como também os que contêm agentes e/ou compostos prolongadores de cadeia definidos como componentes (a3) e (a4). Os valores colocados entre parêntesis a seguir aos respectivos componentes, correspondem à proporção dos componentes, expressa em % molar:

ácido tereftálico (75) – ácido adípico (25) – neopentilglicol (100),
ácido tereftálico (70) – ácido adípico (30) – butanodiol (100),

TS (70) - ácido adípico (25) – ácido isoftálico (5) - neopentilglicol (100).

Os co-poliésteres utilizados de acordo com a invenção são também caracterizados pelas seguintes características:

eles apresentam um índice de viscosidade no intervalo de aproximadamente 5 até 450 ml/g, de preferência aproximadamente 50 até aproximadamente 350 ml/g, mais preferivelmente de aproximadamente 100 até aproximadamente 350 ml/g e especialmente de aproximadamente 200 até aproximadamente 350 ml/g respectivamente, medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5% em peso de co-poliéster e a uma temperatura de 25°C.

O co-poliéster utilizado de acordo com a invenção possui ainda tanto grupos hidroxílo terminais como também grupos carboxílo terminais.

O índice de hidroxílo do co-poliéster utilizado de acordo com a invenção é 0 até aproximadamente 30, de preferência 0 até aproximadamente 20 e especialmente 0 até aproximadamente 10.

Relativamente a mais detalhes acerca dos ácidos dicarboxílicos (ciclo)alifáticos, ácidos dicarboxílicos aromáticos, dióis e/ou amino-álcoois, bem como de outros componentes (a3), (a4) e (b1) utilizáveis no âmbito da presente invenção, remete-se para os pedidos de patentes da Requerente mencionados inicialmente na discussão do estado da técnica, bem como para US 5 446 079 ou para a patente paralela WO 92/09654, cujo conteúdo é incluído na presente invenção, por referência, respectivamente, aos co-poliésteres aí descritos e respectiva preparação.

Além disso, no que se segue, deve também aprofundar brevemente a produção dos co-poliésteres utilizados de acordo com a invenção.

Esta produção de co-poliésteres é fundamentalmente conhecida (Sorensen e Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc. New York, 1961, páginas 111-127; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 12, 2ª Edição, John Wiley & Sons, 1988, Páginas 1-75; Kunststoffhandbuch, Volume 3/1,

Carl Hanser Verlag, Munique, 1992, Páginas 15-23 (Preparação de poliésteres) bem como nos pedidos de patente mencionados atrás).

Deste modo, a reacção dos ésteres de dimetilo dos ácidos dicarboxílicos (a11/a12) contidos em (a1) pode realizar-se, por exemplo, com o componente (a2) (esterificação) e eventualmente o componente (a13) e/ou (b1), a temperaturas da massa fundida no intervalo de aproximadamente 160 até aproximadamente 230°C, à pressão atmosférica, de preferência sob atmosfera inerte.

Vantajosamente, na produção dos co-poliésteres biodegradáveis utilizados de acordo com a invenção é utilizado um excesso molar do componente (a2), em relação ao ácido dicarboxílico utilizado, por exemplo, até um máximo de aproximadamente 2,5 vezes, de preferência até aproximadamente 1,5 vezes.

Normalmente, a produção do co-poliéster acima mencionado ocorre por adição de catalisadores apropriados conhecidos, como compostos metálicos à base dos seguintes elementos como Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li e Ca, de preferência compostos orgometálicos à base destes metais como sais de ácidos orgânicos, alcoxidos, acetilacetona e outros semelhantes, à base de Zn, Sn e Ti.

A reacção dos componentes (a1), (a2) e eventualmente (b1) é realizada, em geral, sob pressão reduzida ou sob atmosfera inerte, por exemplo, sob azoto, por novo aquecimento a uma temperatura no intervalo de 180 até 260°C até ao peso molecular desejado, sob observação da proporção molar desejada dos grupos carboxilo terminais para grupos hidroxilo terminais. Seguidamente, podem adicionar-se (a3) e/ou (a4) e transformar-se à pressão atmosférica, a uma temperatura no intervalo de aproximadamente 50 até aproximadamente 200°C, de preferência sob atmosfera inerte.

Para inibir reacção de degradação e/ou secundários, neste passo do processo – caso se deseje - podem-se também adicionar estabilizadores, em que o respectivo conteúdo deve ser mantido tão baixo quanto possível e, em geral, situar-se entre 0,1 até 200 ppm, em relação ao co-poliéster. Tais estabilizadores são, por exemplo, compostos de fósforo,

como os que são descritos, por exemplo, na EP-A 13 461, na US 4 328 049 e nos pedidos de patente da Requerente acima mencionados.

Também a preparação de dispersões de poliésteres é conhecida e descrita, entre outras, na US 3 546 008, EP-A 0 332 980, bem como EP-A-0 498 156, cujos conteúdos relativamente à produção de dispersões de poliésteres descritos são incluídos, por referência, no presente pedido.

Para a preparação das dispersões aquosas de poliéster utilizadas de acordo com a invenção, produz-se primeiro o co-poliéster (B) ou o co-poliéster(B1) como discutido minuciosamente acima e, seguidamente, neutraliza-se e dispersa-se o co-poliéster assim produzido num meio aquoso, por utilização de um agente neutralizante apropriado.

Para isso, procede-se genericamente como segue: o co-poliéster ainda como massa fundida quente, que apresenta uma temperatura no intervalo de aproximadamente 150 até aproximadamente 230°C, é, em geral, misturado com uma solução aquosa ou dispersão de um agente de neutralização. A viscosidade da massa fundida é aqui determinada em solução pelo momento de rotação próprio. A quantidade do agente de neutralização adicionado é escolhida de modo que este esteja em condições de neutralizar parcialmente até totalmente os grupos ácido, em que “neutralização parcial” no contexto da presente invenção significa um grau de neutralização de aproximadamente pelo menos 70% dos grupos carboxílo contidos no poliéster. A água, é adicionada, em geral, numa quantidade tal que resulte uma dispersão aquosa de poliéster com um conteúdo de poliéster de aproximadamente 10 até 90% em peso, de preferência aproximadamente 10 até aproximadamente 65% em peso. O agente de neutralização também pode ser adicionado em excesso; no entanto, não tráz, qualquer vantagem de aplicação prática.

Como já mencionado acima, a adição da mistura de água e de um agente de neutralização à massa fundida de poliéster é efectuada a temperaturas da massa fundida no intervalo de aproximadamente 150 até aproximadamente 230°C, de preferência a temperaturas de aproximadamente 150 até aproximadamente 200°C. No entanto, não deverá ser ultrapassada uma temperatura inferior a aproximadamente 150°C porque

senão, existe o perigo de não se obter uma dispersão fina do poliéster em água. A produção da dispersão aquosa de poliéster a partir da massa fundida também pode ocorrer, adicionando primeiro, lentamente, até cerca de metade da quantidade de água necessária, depois introduz-se o agente de neutralização e só depois, finalmente, se adiciona a quantidade de água restante. A própria temperatura baixa com a adição de água ou da mistura de água e agente de neutralização à massa fundida.

Após a conclusão da introdução da mistura de agente de neutralização/água, a temperatura da dispersão de poliéster assim obtida é, em geral aproximadamente 70 até aproximadamente 100°C. A dispersão de poliéster assim obtida é ainda agitada 2 até 12, de preferência 4 até 6 horas, eventualmente a uma temperatura elevada de até 95°C e, seguidamente, arrefecida à temperatura ambiente.

Como agentes neutralizantes podem utilizar-se, em geral, todos os agentes neutralizantes usuais. Por exemplo, mencionam-se amoníaco, trietilamina, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, N-metil-dietanolamina, morfolina, N-metil-morfolina, 2-amino-2-metil-1-propanol e misturas de dois ou mais destes compostos. De preferência, utilizam-se monoetanolamina, dietanolamina, N-metilmorfolina, metil-dietanolamina e amoníaco. Igualmente, podem utilizar-se também, embora, no entanto, de modo menos preferido, hidróxidos alcalinos como, por exemplo, hidróxido de sódio ou de potássio.

É ainda possível, após a conclusão da dispersão, destilar novamente uma parte da água, para se obter um conteúdo, o mais, elevado possível de sólido.

Além disso, a massa fundida obtida na produção do co-poliéster pode ser misturada, primeiro com um dissolvente orgânico apropriado como, por exemplo, metiletilcetona ou tetra-hidrofurano e, o polímero assim dissolvido, seguidamente ser misturado com um agente de neutralização e água para neutralização e dispersão, e seguidamente ser submetido a uma destilação sob vácuo, para destilar novamente dissolvente orgânico, que deve ser miscível com água ou pelo menos dispersável em água, eventualmente em conjunto com um excesso de água.

Em geral, obtêm-se neste caso dispersões aquosas de poliésteres com um conteúdo em sólidos de aproximadamente 10 até aproximadamente 90 % em peso, de preferência de aproximadamente 10 até aproximadamente 65% em peso, de modo mais preferido aproximadamente 15 até aproximadamente 40 % em peso e, especialmente, de aproximadamente 20 até aproximadamente 30% em peso.

Para além disso, a presente invenção refere-se também um granulado de adubo que é encapsulado com um encapsulamento contendo um co-poliéster como acima definido, ou uma mistura de dois ou mais deles. Numa outra forma de proceder, a presente invenção refere-se um granulado adubo com um encapsulamento de multicamada abrangendo, pelo menos uma camada interna e uma camada externa, em que a camada externa contém o co-poliéster já discutido pormenorizadamente acima, ou uma mistura de dois ou mais deles. Como camada(s) interna(s) podem utilizar-se, em princípio, todas as substâncias utilizáveis para encapsulamento de agentes fertilizantes, que sejam diferentes dos co-poliésteres utilizados de acordo com a invenção. De preferência, contém igualmente pelo menos uma camada interna de encapsulante, pelo menos, uma substância biodegradável, que no entanto, é diferente da do co-poliéster, ou da mistura de dois ou mais deles, contida na camada externa.

Esta forma de proceder da presente invenção abrange o aperfeiçoamento de acordo com o qual o encapsulamento contém duas ou mais camadas de co-poliésteres distintos biodegradáveis, que caem respectivamente, na definição do co-poliéster utilizado de acordo com a invenção ou, ainda, uma camada externa que contém o co-poliéster utilizado de acordo com a invenção , e uma ou mais camadas internas contendo uma substância, de preferência igualmente biodegradável, que não caia na definição do co-poliéster.

Como substâncias biodegradáveis especialmente apropriadas, que não caem na definição do co-poliéster, mencionam-se:

poliésteres alifáticos como, por exemplo, poliésteres de ácido adípico-butanodiol, poliésteres da ácido succínico-butanodiol, poliésteres de ácido adípico-neopentilglicol, poliésteres de ácido adípico-etilenoglicol, derivados de celulose biodegradáveis como,

por exemplo, nitrocelulose, etilcelulose e triacetilcelulose, ácidos poli(hidroxicarboxílicos) como, por exemplo, homo-polímeros ou co-polímeros dos ácidos hidroxicarboxílicos, álcoois polivinílicos, etc., descritos como componente (b1) no âmbito do presente pedido.

Ainda, como camada interna no encapsulamento podem utilizar-se também substâncias contendo nutrientes que sejam apropriados para revestimento.

Granulados adubos apropriados para encapsulamento são, geralmente, granulados adubos orgânicos ou minerais genericamente conhecidos, como os que são descritos em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a Edição, 1987, Volume A10, Paginas 323-431 (vejam-se especialmente os capítulos 2.1 e 4).

Interessam, por exemplo, adubos com um único nutriente como também adubos com vários nutrientes, que contêm isoladamente ou, eventualmente, em combinação, nutrientes como azoto, potássio ou fósforo eventualmente na forma dos seus sais. Exemplos são adubos de NP, adubos de NK, adubos de PK bem como adubos de NPK, adubos exclusivamente de azoto como nitrato cálcico e de amónio, sulfato de amónio, nitro-sulfato de amónio, bem como ureia, e adubos de longa duração, especialmente à base de ureia, como por exemplo, isobutilideno-diureia, crotonilideno-diureia e condensado de ureia-formaldeído.

Podem ainda utilizar-se granulados adubos de partida, que juntamente com os componentes principais mencionados, contêm ainda sais de Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo e/ou B, em quantidades inferiores; isto é, normalmente em quantidades de aproximadamente 0,01 até aproximadamente 5% em peso.

O maior diâmetro médio dos adubos granulados de partida é, em geral, aproximadamente 0,5 até aproximadamente 10, de preferência aproximadamente 0,7 até aproximadamente 5mm. A sua densidade aparente situa-se, normalmente, em aproximadamente 0,5 até aproximadamente 1,5 kg/l.

Para além disso, os adubos granulados ou a encapsulagem podem conter outros aditivos usuais, como, por exemplo, inibidores de nitrificação, como são descritos, por exemplo, na DE-OS 41 28 828, na DE 195 03 827.4 e na DE 196 31 764.9 e no estado da técnica nelas citados, especialmente pirazóis (derivados) e reguladores de crescimento e substâncias de protecção de plantas como, por exemplo, herbicidas, fungicidas e insecticidas.

Para além disso, a presente invenção refere-se também a um processo para a produção dos granulados de adubos encapsulados, de acordo com a presente invenção em que uma dispersão aquosa de poliéster como definida acima, é aplicada num granulado de partida do adubo. Para a produção de um granulado de adubo encapsulado com um encapsulamento multi-camada é aplicado, adicionalmente, antes da aplicação da dispersão aquosa de poliéster, como acima definida, pelo menos uma dispersão de pelo menos uma outra substância, que é distinta do co-poliéster ou misturas de dois ou mais delas contidos na camada de encapsulamento mais externa.

De preferência, as dispersões aquosas contêm aproximadamente 10 até aproximadamente 65, mais preferida aproximadamente 15 até aproximadamente 40% em peso de co-poliéster ou de outras substâncias distintas do poliéster.

Às soluções ou dispersões podem adicionar-se, outras substâncias que servem para controlar a libertação do fertilizante. Elas são, sobretudo, substâncias como lignina, amido e celulose. As respectivas quantidades são, em geral, aproximadamente 0,1 até aproximadamente 5% em peso, de preferência aproximadamente 0,1 até 3% em peso, em relação à quantidade total da substância de encapsulamento.

A aplicação das soluções ou das dispersões dos co-polímeros constituintes do encapsulamento efectua-se, apropriadamente, por pulverização a uma temperatura de, em geral, aproximadamente 10 até aproximadamente 110°C, de preferência aproximadamente 30 até aproximadamente 70°C.

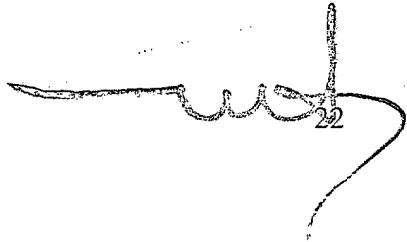
Para evitar que o granulado adubo de partida seja dissolvido por utilização de uma dispersão ou solução aquosa, adiciona-se, por unidade de tempo, apenas uma quantidade limitada da solução ou dispersão e, tendo o cuidado que a água se pode evaporar rapidamente.

Apropriadamente, isto é alcançado pulverizando uma camada turbilionar que é produzida por redemoinhamento do granulado do adubo de partida com um gás de redemoinho, a uma temperatura de aproximadamente 10 até aproximadamente 110°C, de preferência aproximadamente 30 até aproximadamente 70°C, com as soluções ou as dispersões. Após a pulverização das soluções ou dispersões, o leito fluidizado é mantido, em geral, até que o dissolvente ou o agente dispersante se tenha evaporado.

Correspondentemente, a presente invenção refere-se também a um processo para a produção de um granulado de adubo encapsulado em que se pulverizou, com uma dispersão aquosa de poliéster como definido acima, um leito fluidizado que se alcançou por redemoinho do granulado de partida do adubo com um gás de redemoinhamento, a uma temperatura de 10 até 110°C, ou primeiro, se pulveriza pelo menos uma dispersão de pelo menos uma, de preferência uma substância biodegradável que é diferente do copoliéster contido na camada externa e, seguidamente, se pulveriza o granulado assim obtido com uma dispersão aquosa de poliéster como definida acima.

Processos de aplicação em leito fluidizado deste tipo são, geralmente, conhecidos e são descritos para a produção de granulados de adubos encapsulados na US-A5 211 985. Com este processo, obtém-se encapsulamentos especialmente regulares e finos, que apresentam, em geral, uma espessura de aproximadamente 10 até aproximadamente 150 µm, de preferência aproximadamente 10 até aproximadamente 100 e especialmente aproximadamente 20 até aproximadamente 80 µm.

Para diminuir, adicionalmente, a tendência dos granulados de adubos encapsulados para aderência e aglutinação adicionam-se, eventualmente na sequência do encapsulamento do granulado com as substâncias aqui descritas, vantajosamente, sólidos em pó, como talco, SiO₂, Al₂O₃ ou TiO₂.



Os granulados de adubos encapsulados são aplicados, eventualmente juntamente com inibidores de nitrificação ou reguladores de crescimento, de acordo com um processo conhecido, ao terreno, onde eles libertam os nutrientes durante um período de tempo longo. Os adubos granulados caracterizam-se especialmente por apresentarem uma tendência comparativamente pequena para colarem e aglutinarem, mesmo a temperaturas elevadas e o seu encapsulamento ser insensível aos esforços mecânicos como os que se verificam tipicamente em transporte e, especialmente pela aplicação por meio da maquinaria moderna de trabalho rápido.

A invenção refere-se ainda granulados de adubos encapsulados, que são produzidos de acordo com o processo de acordo com a invenção, bem como a um processo de fertilização em que se aplica o granulado de adubo encapsulado no solo, se mistura com este ou se incorpora neste.

Em seguida, a presente invenção deve ser esclarecida com alguns exemplos, juntamente com os desenhos em anexo adjacentes a este pedido.

Neste caso, a Figura 1 mostra uma representação esquemática do aparelho de medida para determinação da qualidade do encapsulamento.

A Figura 2 mostra a libertação de azoto dos adubos de NPK, que foram encapsulados com um poliéster utilizado de acordo com a invenção.

A Figura 3 mostra a correspondente libertação de azoto por utilização de um encapsulamento à base de Oscomote® Plus 3-4M.

EXEMPLOS

Num balão de quatro tubuladuras, colocaram-se os ácidos dicarboxílicos aromáticos e alifáticos e os compostos de di-hidroxi indicados na Tabela 1 em quantidades igualmente indicadas na Tabela 1, com 100 ppm de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) (adicionado como uma solução a 10% em tolueno) e aqueceu-se até 170 até 190°C e

fez-se reagir 3 a 4 horas a essa temperatura. Seguidamente aumentou-se a temperatura para 240°C e destilou-se o excesso de neopentiglicol sob vácuo. Determinou-se o índice de OH do poliéster e ajustou-se o índice de OH a 24, por adição de neopentiglicol.

Produção das dispersões

Fundiram-se os co-poliésteres PE 1 até 3 (correspondendo aos Exemplos 1 até 3) num reactor a 110°C. À massa fundida de poliéster obtidas adicionaram-se as quantidades de dianidrido do ácido piromelítico (PMDA) indicadas na Tabela 1 e agitou-se a 50 rpm. Aumentou-se lentamente a temperatura até 180°C e adicionou-se hexametileno diisocianato (HDI) em porções de 0,5 ml, até se ter alcançado o conteúdo em HDI indicado na Tabela 1. Durante esta adição, mediu-se simultaneamente o momento de rotação e misturou-se a massa fundida com 300 ml de metiletilcetona quando se atingiu um momento de rotação de 50% (medido num equipamento de laboratório RE 162 ou da Firma Janke & Kunkel), em que se dissolveu o respectivo co-poliéster. Após arrefecimento da solução de polímero a 40°C, neutralizaram-se os grupos ácido do co-poliéster com uma quantidade estequiométrica de etanolamina. Seguidamente, verteu-se 1 litro de água na solução e agitou-se vigorosamente. Adicionaram-se 200 ml de acetona à dispersão formada e seguidamente destilou-se esta a 60°C, sob vácuo, juntamente com MEK.

Tabela 1

Co-poliéster	TS % molar	AS % molar	NPG % molar	DEG % molar	CHDM % molar	PMDA % molar	HDI % molar
PE1	75	25	100	20	10	4	1,8
PE2	72,5	27,5	100	20	10	4	1,3
Cop3	70	30	100	10	10	4	1,3

Na Tabela, significam:

TS: ácido tereftálico

AS: ácido adipíco

NPG: neopentilglicol

DEG: dietilenoglicol

CHDM: ciclo-hexano-dimetanol

Num revestidor de leito fluidizado comercial fluidizaram-se os grânulos do adubo de partida Nitrophoska® Perfekt (15 + 5 + 20 + 2) com ar pré-aquecido, , e aqueceu-se à temperatura desejada. Através do respectivo injector pulverizaram-se as dispersões de poliéster e, com isso, revestiram-se os grânulos de adubos de partida com um encapsulamento do co-poliéster. A taxa de pulverização foi escolhida de modo a inibir a

dissolução do fertilizante. Após a conclusão da pulverização, o adubo granulado encapsulado obtido foi ainda seco durante uns minutos no leito fluidizado.

Assim, obtiveram-se adubos granulados encapsulados, que apresentavam um bom processamento e não possuíam nenhuma aderência à temperatura ambiente.

Para a caracterização da libertação dos nutrientes, submeteram-se os adubos granulados encapsulados a um teste de lixiviação. Para isso, colocou-se uma amostra do adubo granulado encapsulado (1) (10g) a ensaiar no aparelho esquematizado na figura 1 e lavou-se este, seguidamente com água destilada (2) ml/minuto, a 25°C.

O conteúdo em nutrientes (na maioria das vezes apenas azoto) foi analisado diariamente no líquido de lavagem recolhido (3) e o resultado expresso em percentagem relativamente à quantidades de nutrientes presentes no granulado adubo de partida. Os resultados dos ensaios realizados ao longo de vários dias são resumidos no andamento das curvas anexas de acordo com a Figura 2.

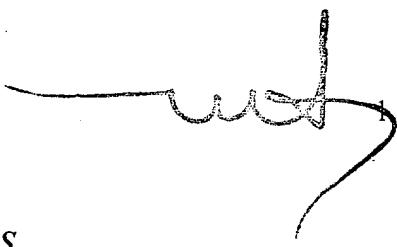
A figura 3 mostra os resultados obtidos relativamente à libertação de azoto por utilização de um produto comercial com encapsulamento não degradável à base de óleos vegetais reticulados (Osmocote® Plus 3-4M da firma Scotts).

Neste caso, sobressai que, relativamente à sua libertação de azoto, os adubos granulados encapsulados de acordo com a invenção são equivalentes aos encapsulamentos satisfatórios até agora obtidos; no entanto, para além disso, possuem a característica vantajosa da degradabilidade biológica não produzindo, por consequência, qualquer resíduo no solo.

Lisboa, 17 AGO. 2000

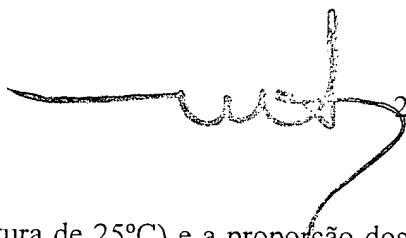
Maria Silvina Ferreira

Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 291 - 3.º E - 1870-001 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 854 613



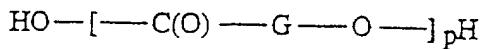
REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de uma dispersão de poliéster para o encapsulamento de granulados adubos contendo:
 - (C) 20 até 90% em peso de água e
 - (D) 10 até 80% em peso de um co-poliéster biodegradável (B) contendo unidades estruturais que se derivam, não só de ácidos carboxílicos alifáticos (e derivados) como também de ácidos carboxílicos aromáticos (e derivados), que podem ser obtidos por reacção de uma mistura que abrange:
 - (a1) uma mistura compreendendo
 - (a11) 10 até 95% em mole de um ácido dicarboxílico alifático ou de um ácido dicarboxílico cícloalifático ou de um dos seus derivado que formam ésteres ou uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a12) 5 até 90% em mole de um ácido dicarboxílico aromático ou de um dos seus derivado que formam estéres ou uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a13) 0 até 10% em mole de um composto contendo grupos sulfonato ou uma mistura de dois ou mais deles,
em que a soma dos teores em % em mole individuais é igual a 100,
 - (a2) um composto de di-hidroxi ou um aminoálcool ou uma mistura de dois ou mais destes,
em que a proporção molar de (a1) para (a2) é escolhida no intervalo de 0,4:1 a 2,5:1;
 - (a3) 0 até 10% em peso, referido ao peso da mistura (a1), de um agente prolongador da cadeia ou de uma mistura de dois ou mais destes, e
 - (a4) 0 até 20% em peso referido ao peso da mistura (a1), de um composto com, pelo menos, três grupos capazes de formar ésteres ou de uma mistura de dois ou mais destes,
em que
as unidades derivadas de ácidos carboxílicos (cíclo)alifáticos e aromáticos que se repetem estão distribuídas estatisticamente, o co-poliéster apresenta um índice de viscosidade no intervalo de 5 até 450 ml/g (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso de 50/50) a uma concentração de

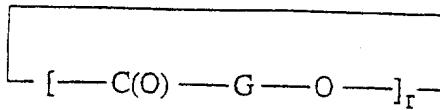


0,5% em peso de co-poliéster, a uma temperatura de 25°C) e a proporção dos componentes (a13) e (a4) não é simultaneamente nula.

2. Utilização de uma dispersão de poliéster para encapsulamento de granulados adubos de acordo com reivindicação 1 contendo:
 - (A) 20 até 90% em peso de água e
 - (B) 10 até 80% em peso de um co-poliéster biodegradável (B1) contendo unidades estruturais que se derivam, tanto de ácido(s) carboxílicos alifático(s) como de ácido(s) carboxílico(s) aromático(s), (e derivados) que podem ser obtidas por reacção de uma mistura que abrange:
 - (a1) uma mistura compreendendo
 - (a11) 10 até 95% em mole de um ácido dicarboxílico alifático ou de um ácido dicarboxílico cícloalifático ou de um dos seus derivados que formam ésteres ou de misturas de dois ou mais deles,
 - (a12) 5 até 90% em mole de um ácido dicarboxílico aromático ou um dos seus derivados que formam ésteres ou de uma mistura de dois ou mais deles,
 - (a13) 0 até 10% em mole de um composto contendo grupos sulfonato ou de uma mistura de dois ou mais deles,
em que a soma dos teores, em % em mole individuais é igual 100.
 - (a2) um composto de di-hidroxi ou de um aminoálcool ou uma mistura de dois ou mais destes,
em que a proporção molar de (a1) para (a2) é escolhida no intervalo de 0,4:1 até 2,5:1;
 - (a3) 0 até 10% em peso, referido ao peso da mistura (a1), de um agente prolongador de cadeia ou uma mistura de dois ou mais destes, e
 - (a4) 0 até 20% em peso referido ao peso da mistura (a1), de um composto com, pelo menos três grupos capazes de formar ésteres ou de uma mistura de dois ou mais destes,
 - (b1) 0,01 até menos de 50% em peso, referido à mistura (a1) de um ácido hidroxi-carboxílico (b1), que é definido pelas seguintes fórmulas IIa ou IIb:



(IIa)



(IIb)

em que p significa um número inteiro de 1 até 1 500 e r significa 1, 2, 3, ou 4, e G significa um grupo fenileno, $-(\text{CH}_2)_n-$, em que n representa um número inteiro de 1, 2, 3, 4, ou 5, um $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ ou um grupo $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$ em que R é metilo ou etilo,

ou uma mistura de dois ou mais deles,

em que as unidades que se repetem derivadas de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos ou aromáticos estão distribuídas estatisticamente, o co-poliéster apresenta um índice de viscosidade no intervalo de 5 até 450 ml/g (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5% em peso de co-poliéster, a uma temperatura de 25°C) e as proporções dos componentes (a13) e (a4) não são simultaneamente nulas.

3. Granulado adubo que é encapsulado com um encapsulamento contendo um co-poliéster, como definido nas reivindicações 1 ou 2, ou uma mistura de dois ou mais deles.
4. Granulado adubo com um encapsulamento de multicamadas abrangendo, pelo menos, uma camada interna e uma camada externa, cuja camada externa contém um co-poliéster como definido nas reivindicações 1 ou 2, ou uma mistura de dois ou mais deles.
5. Granulado adubo de acordo com a reivindicação 4, em que uma camada interna do encapsulamento de multicamadas contém pelo menos uma substância biodegradável, que é distinta do co-poliéster, contido na camada externa ou da mistura de dois ou mais deles.

- 4
6. Processo para a produção de um granulado adubo encapsulado em que se aplica uma dispersão aquosa de poliéster, como é definido nas reivindicações 1 ou 2, sobre um granulado adubo de partida.
 7. Processo para a produção de um granulado adubo encapsulado com um encapsulamento de multicamadas, em que adicionalmente, antes da aplicação da dispersão aquosa de poliéster, como é definido na reivindicação 1 ou 2, é aplicada pelo menos uma dispersão contendo, pelo menos, uma substância biodegradável que é diferente do co-poliéster, contido na camada externa ou da mistura de dois ou mais deles.
 8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7 em que se pulveriza uma camada leito turbilionar que se obtém por redemoinhamento do granulado de partida do adubo com um gás turbilionar, a uma temperatura de 10 até 110°C, ou primeiramente, se pulveriza pelo menos uma dispersão contendo, pelo menos, uma substância biodegradável que é diferente do co-poliéster contido na camada externa do granulado e, seguidamente, se pulveriza o granulado assim obtido com uma dispersão aquosa de poliéster como é definido nas reivindicações 1 ou 2.
 9. Granulado adubo revestido que se obtém por meio de um processo de acordo com uma das reivindicações 6 até 8.
 10. Processo de adubagem, em que o granulado adubo encapsulado de acordo com uma das reivindicações 3 até 5 e 9, se aplica no solo, se mistura com este ou se incorpora neste .

Lisboa, 17 AGO. 2000

Substituto

Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-203 - 1070-051 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 854 613

FIG.1

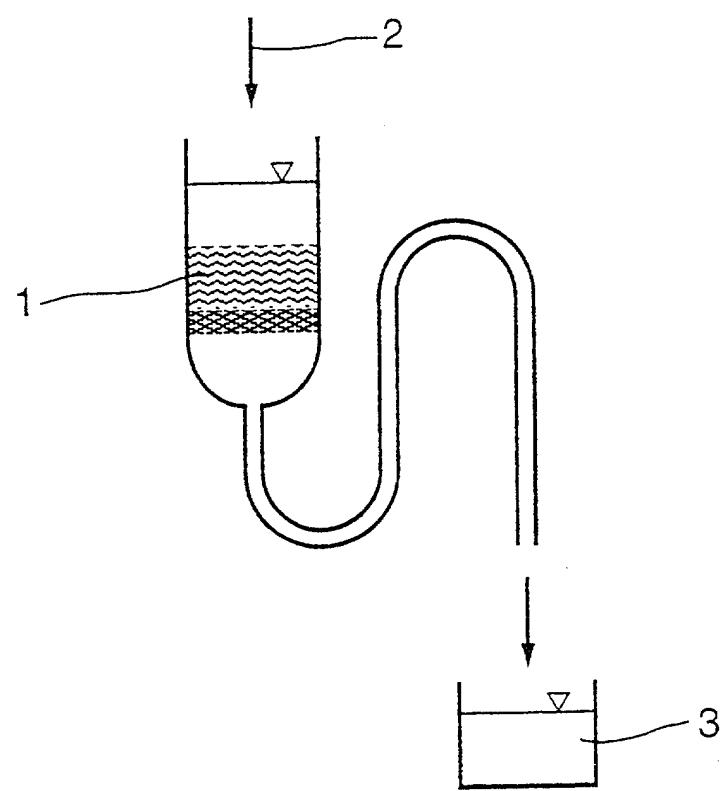


FIG.2

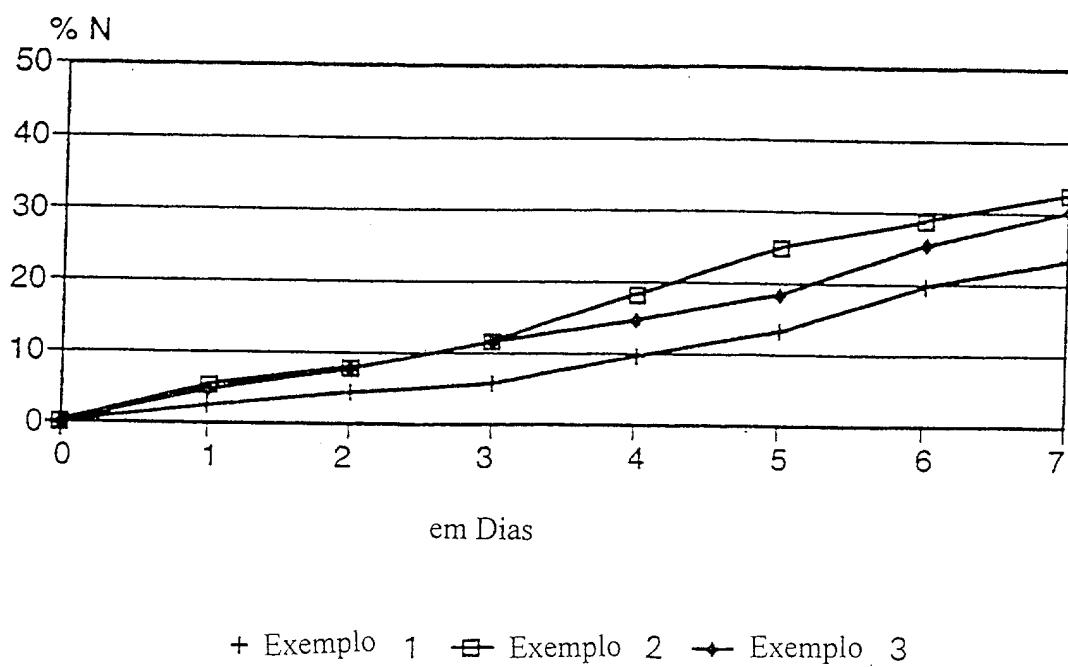


FIG.3

