(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C05G 5/00

(45) 공고일자 1991년06월04일
(11) 공고번호 특1991-0003535

(21) 출원번호	특1987-0007231	(65) 공개번호	특1988-0001555
(22) 출원일자	1987년07월07일	(43) 공개일자	1988년04월25일

(30) 우선권주장 특원소 61-161442 1986년07월09일 일본(JP)

(71) 출원인 짓소 가부시끼 가이샤 노기 사다오
일본국 오오사까후 오오사까시 기다꾸 나까노시마 3쪼메 6반 32고

(72) 발명자 후지다 도시요
일본국 구마모또껭 미나마따시 진나이 2-쪼메 6-14
야마시따 요시사또
일본국 구마모또껭 미나마따시 오소누오 2-쪼메 4-6
요시다 시게미쭈
일본국 구마모또껭 미나마따시 진나이 2-쪼메 12-8
야마히라 가쭈또시
일본국 구마모또껭 미나마따시 하마 4093

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 장성군 (책자공보 제2313호)

(54) 붕괴형 피복 입상 비료

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

붕괴형 피복 입상 비료

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 본 발명의 실시예에서 사용한 분류(噴流) 피복장치의 개통도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 빛 또는 산화에 의해 붕괴되는 피막으로 피복된 입상 비료에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 에틸렌·일산화탄소 공중합체로 이루어진 피막으로 피복되어 있는 비료에 관한 것이다. 본 발명품은 피막의 제조조건에 따라 비료성분의 용출속도를 조절할 수 있다.

최근 입상 비료를 캡슐화하여 비료 유효성분의 용출속도를 조절하는 피복 입상 비료가 개발되어 차츰 실용화되고 있다. 이러한 피복 입상 비료의 피복방법은 다음의 두 종류로 크게 분류된다. 즉, ① 피복 재로로서는, 예를들면, 황, 왁스 및 저분자 올레핀 등의 저분자량 재료를 사용하여 비교적 두껍게 피복하는 방법과 ② 폴리올레핀 등의 고분자 재료를 사용하여 비교적 얇게 피복하는 방법이 있다. 그러나 수득된 피복 입상 비료로서는, 용출속도의 조절 가능성이 큰 것이라든지 입상 비료의 취급시 피막의 손상이 적은 것 등의 점에서 후자, 즉 고분자 재료로 피복하는 방법이 우수하다. 그러나, 반면에 고분자 재료에 의한 피복공정은 기술적으로 용이하지 않고, 또한 제품(피복 입상 비료)을 토양에 사용한 후에 토양에 잔류하는 피복물 잔사가 분해되는데는 상당히 긴 시간이 필요하다는 등의 문제점이 있다.

본 발명자들은 먼저 고분자 재료에 의한 입상 비료의 피복 및 비료 유효성분의 용출속도를 조절하는 기술을 개발하여 특허출원하였다. 예를 들면, 일본국-특허공보 제(소)50-99,858호에는 폴리올레핀계 수지 용액에 의한 피복기술과 계면활성제의 사용에 의한 용출속도 조절기술이 기재되어 있으며, 일본국-특허공보 제(소)60-37,074호에는 폴리올레핀계 수지, 에틸렌, 초산비닐 공중합체 및 계면활성제의 병용에 의한 보다 고도의 용출속도 조절기술이 기재되어 있다. 또한, 일본국-특허공보 제(소)60-3,040호 및 공개특허공보 제(소)55-1,672호에는 상기한 바와같은 폴리올레핀계 수지 조성물에 탈크 등의 무기질 분말 또는 황 분말을 혼합, 분산시킨 것을 추가로 사용함으로써, 비료 유효 성

분의 용출속도 조절뿐만 아니라 입상 비료 사용(토양에의 사용)후의 잔류 캡슐, 즉 피복물 잔사의 붕괴 또는 분해를 촉진시킬 수 있는 기술이 기재되어 있다. 그렇지만, 이러한 붕괴 또는 분해의 촉진효과는 아직 충분하다고는 말할 수 없으며, 보다 고도의 효과가 요구되고 있다.

피복 입상 비료의 기능에 관한 상기 기술문제를 고려하여, 본 발명자들은 토양에 사용한 후 피복 입상 비료의 잔사인 피막이 단기간에 분해되어 토양으로 환원되는 비료를 발견하기 위해 연구하였다. 그결과, 피막형성용 고분자 재료로서 에틸렌, 일산화탄소 공중합체를 사용하는 경우에는 상기한 문제점을 대폭적으로 개선할 수 있다는 사실을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

상기한 바로부터 명백한 바와같이, 본 발명의 목적은 토양에 사용된 비료 유효성분이 용출된 후, 피막부분이 빨리 붕괴되는 피복 입상 비료를 제공하는 것이다.

본 발명은 하기 (1) 내지 (6)의 구성으로 이루어진다 :

(1) 에틸렌, 일산화탄소 공중합체로 이루어진 피막으로 피복된 붕괴형 피복 입상 비료.

(2) 에틸렌,일산화탄소 공중합체 및 고무계 수지 또는 에틸렌,초산비닐계 공중합체 수지중에서 선택된 하나 이상의 수지를 유효성분으로 하는 상기 (1)항에 기재한 붕괴형 피복 입상 비료.

(3) 고무계 수지가 천연고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌 부타디엔 블럭 공중합체 및 스티렌 이소프렌 블럭 공중합체 중에서 선택된 하나 이상의 수지이고, 에틸렌,초산비닐계 공중합체 수지가 에틸렌, 초산비닐 공중합체 및 에틸렌, 초산비닐, 일산화탄소 공중합체 중에서 선택된 하나 이상의 수지인 상기 (2)항에 기재한 붕괴형 피복 입상 비료.

(4) 에틸렌, 일산화탄소 공중합체 및 에틸렌, 에틸아크릴레이트 공중합체 또는 에틸렌,메타크릴산 공중합체 중에서 선택된 하나 이상의 수지를 유효성분으로 하는 상기 (1)항에 기재한 붕괴형 피복 입상 비료.

(5) 피막 속에 수난용성 또는 수불용성 분말을 혼합시킨 상기 (1), (2) 또는 (3)항에 기재한 비료.

(6) 수난용성 또는 수불용성 분말이 탈크, 탄산칼슘, 점토, 규조토, 실리카, 실리카의 염, 금속 산화물, 황 또는 전분 분말중에서 선택된 하나 이상의 분말인 상기 (5)항에 기재한 비료.

본 발명의 구성과 효과에 대해서는 이하에서 상세하게 기술한다 :

본 발명의 입상 비료는 에틸렌, 일산화탄소 공중합체를 필수 피복성분으로 한다. 당해 공중합체는 에틸렌과 일산화탄소의 공중합법에 의해 제조된 고분자량 재료의 총칭이며, 본 발명에서 사용할 수 있는 본 공중합체의 CO(일산화탄소) 성분은 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 3중량%이다.

본 발명품은 상기한 에틸렌, 일산화탄소 공중합체만에 의해서도 피막을 구성할 수 있지만, 대부분의 경우, 넓은 범위내에서 용출성(용출기간)을 조절할 수 있는 피막을 얻기 위해서는 다른 피막 구성재료와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 구성재료로서는 고무계 수지, 에틸렌, 초산비닐계 공중합체 수지 또는 탈크 등의 분말을 들수 있다. 고무계 수지 또는 에틸렌, 초산비닐 공중합체를 사용하면, 배합비율에 따라 본 발명의 입상 비료중의 비료 유효성분의 용출성을 조절할 수 있다(필수성분인 에틸렌,일산화탄소 공중합체를 단독으로 사용하는 경우에는 비료 유효성분의 용출은 느리다). 또한, 탈크 등의 분말을 배합한 경우에는 용출성을 증가시킬 수 있는 이외에, 비료 유효성분의 용출후 피막의 붕괴성도 증가시킬 수 있다.

상기한 고무계 수지의 구체적인 예로서는 천연고무, 폴리이소프렌 고무, 폴리부타디엔 고무, 스티렌 부타디엔 고무 등의 가황전의 생고무 이외에, 1,2-신디오택틱 폴리부타디엔, 스티렌, 부타디엔 블록 공중합체, 스티렌, 이소프렌 블록 공중합체 등의 열가소성 고무 탄성중합체를 들 수 있다. 이러한 고무계 수지는 필수 피목성분인 에틸렌, 일산화탄소 공중합체와 병용하면, 그 사용비율에 따라 목적에 상응하는 임의의 용출성을 갖는 것을 수득할 수 있는 동시에 상승적으로 형성된 피막의 실용시의 붕괴성이 커진다.

또한 상기한 에틸렌, 초산비닐계 공중합체 수지의 구체적인 예로서는 에틸렌, 초산비닐 공중합체, 에틸렌, 초산비닐, 일산화탄소 공중합체를 들 수 있고, 특히 유사한 공중합체이며 본 발명의 목적에 동일하게 사용할 수 있는 것으로서 에틸렌, 에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌, 메타그릴산 공중합체 및 이들 공중합체 각각의 분자 사이를 금속 이온으로 가교시킨 이오노머 수지를 들 수 있다. 이들중에서도, 본 발명의 피복 입상 비료로부터 비료 유효성분의 용출촉진과 용출 종료후의 피막의 붕괴촉진효과를 겸비한 에틸렌, 초산비닐, 일산화탄소 공중합체가 본 발명의 목적에 적절한 공중합체(수지)이다.

이어서, 본 발명에서 사용할 수 있는 분말의 물성에 대하여 기술한다 : 당해 분말은 수난용성 또는 수불용성이면 원칙적으로는 어떠한 물질도 사용할 수 있다. 그러나, 입자의 직경이 목적하는 캡슐, 즉 피막 두께의 1/2 이하, 1/4 이하인 것을 상기한 수지 또는 수지 조성물의 유기용매 용액 속에 될 수 있는 한 균일하게 분산시킬 필요가 있다. 만일 당해 분말이 상기한 수지 또는 수지 조성물의 유기용매 용액에 분산되기 어려운 경우에는 분말의 표면을 실리콘 수지로 표면처리(코팅)드을 하여 당해 분말에 친유성을 부여하거나 또는 분산처리시 분말에 적당한 분산성을 부여할 필요가 있다.

본 발명의 피복 입상 비료의 피막재료로서 사용하는 바람직한 분말로서는, 예를들면, 탈크, 탄산칼슘, 점토, 규조토, 실리카 및 이의 염, 금속산화물, 황 등의 무기물질 또는 전분 분말 등의 유기물질을 사용할 수도 있다.

본 발명의 붕괴형 피복 입상 비료의 피막용 조성물을 제조할 때, 수지성분으로서 필수의 에틸렌, 일산화탄소 공중합체를 단독으로, 또는 당해 궁중합체와 임의 성분인, 예를 들면, 상기한 고무계 수지, 에틸렌, 초산 비닐계 공중합체 수지와 상기한 분말을 바람직한 비율로 혼합시켜 조성물로 만든다. 혼합비율은 한정되지 않지만, 당해 조성물에 대한 중량비로서 에틸렌, 일산화탄소 공중합체 3 내지 100%, 바람직하게는 6 내지 100%, 고무계 수지 또는 에틸렌, 초산비닐계 공중합체 수지 2 내지

100%, 바람직하게는 2 내지 50% 및 분말 0 내지 90%, 바람직하게는 20 내지 80%이다. 혼합방법은 각 성분을 분말 상태로 혼합한 것을 유기용제에 용해 또는 분산시키거나, 유기용제 속에 각 성분을 차례로 투입하여 용해 또는 분산시킨다.

상술한 바와같이 하여 수득한 피막 조성물중에서 고무계 수지 또는 에틸렌, 초산비닐계 공중합체 수지의 혼합비율이 증가하면, 본 발명의 피복 입상 비료의 사용할 때 비료 유효성분의 용출이 촉진되며 용출시간으로서 단기형인 것이 수득된다. 또한, 조성물중의 분말의 혼합비율이 증가하면, 마찬가지로 비료 유효성분의 용출이 촉진되는 이외에, 피막의 강도가 저하되어, 본 발명의 피복 입상 비료의 사용에 의한 비료 유효성분용출 후의 잔존 캡슐, 즉 피막의 붕괴를 용이하게 할 수 있다.

본 발명의 피복 입상 비료를 전체로서 보다 구체적으로 설계하는 데에는 다음 사항, 즉 ① 입상 비료의 선택(종류, 입자직경, 형상등), ② 비료의 사용방법(예를들면, 피복 입상 비료만을 보관, 운송, 산포하는 것등) 및 ③ 비료 유효성분의 용출기간 및 피막의 예상 붕괴시간이 고려된다. 또한 설계시, 공지된 기타 피막처리기술, 예를들면, 계면활성제의 첨가, 표면의 친수성 부여처리 등을 적용할 수 있다.

상기 ①의 입상 비료의 종류는 한정되어 있지 않다. 즉, 공지의 화학비료, 예를들면, 황산암모늄, 염화암모늄, 질산암모늄, 요소, 염화칼륨, 황상칼륨, 질산칼륨, 질산나트륨, 인산암모늄, 인산칼륨, 인산석회 또는 이들 2종류 이상을 복합시킨 화성비료이다.

본 발명에 따르는 비료의 피막은 비료 산포후 빛 또는 효소의 작용에 의해 열화(劣化) 분해되어 붕괴되는 것으로, 열화분해는 특히 토양표면에서 현저하며, 그대로 붕괴되는 것 이외에, 경운기 등의 작업에 의해 붕괴되고, 최종적으로 미생물에 의해 분해된다. 피막은 보관조건에 따라 토양에 산포되기 전에 열화되는 것도 있고, 이러한 경우에는 공지의 자외선 흡수제 또는 산화방지제 등의 안정제를 사용하여 피막에 적당한 안정성을 부여한다. 단, 안정성은 보관기간을 고려하여, 보관기간 경과후에는 안정제가 표면으로 침출, 제거되어 안정화 효과를 상실하는 안정제를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 피복 입상 비료의 제조방법, 즉 입상 비료의 피복방법은 상기한 공지방법(일본국 특허공보 제(소)50-99,858호, 제(소)60-37,074호)과 동일하게 실시할 수 있다. 이러한 방법은 전동(轉動) 또는 유동상태에 있는 입상 비료에 상기한 피복재 조성물의 유기용매 용액을 분무 등의 수단으로 내뿜어 표면을 피복하는 한편, 피복물을 동시 평행적으로 고속 열풍류로 처리하여 피복물 표면의 유개용매를 순식간에 증발건조시키는 방법이다. 이러한 경우, 입상 비료의 유동화에는 분류층(噴流層)을 사용하여 수행하는 것이 가장 바람직하다. 이러한 경우, 본 발명에 따르는 피막재료중의 분말의 일부 또는 전부를 분류용 열풍에 혼합시켜 분산시키는 상기한 피복조작을 수행하여 입상 비료 표면에 형성된 피막에 분말을 분산시키는 본 발명자들에 의한 공지방법(일본국 특허공보 제(소)60-102호)을 채택할 수도 있다. 이러한 방법은 피복재 조성물의 유기용매 용액에 균일하게 분산시키기 어려운 분말을 사용하는 경우에 적절하다.

이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 설명한다.

[실시예]

Ⅰ. 본 발명에 따르는 비료의 제조실시예

제 1 도는 본 실시예에서 사용하는 분류 캡슐화 장치를 나타낸다. (1)은 분류탑으로서 탑 직경이 250㎜이고 높이가 1200㎜이며 공기 분출 직경이 50㎜이고, 원추각 50°의 비료 투입구(2)와 배기가스 배출구(3)가 있다. 분류구 공기는 송풍기(10)로부터 운반되어, 오리피스 유량계(9)와 열교환기(8)를 거치는데, 유량은 유량계로, 온도는 열교환기로 관리하며, 배기는 배출구(3)로부터 탑 밖으로 도출된다. 캡슐화 처리에 사용하는 입상 비료는 비료 투입구(2)로부터 소정의 열풍을 통과하면서 투입되어 분류를 형성한다. 열풍온도는 T_1, 캡슐화중의 입자온도는 T_2, 배기온도는 T_3의 온도계로 검출한다. T_2가 소정의 온도가 되면 캡슐화 액을 1유체 노즐(4)을 통해 분무상태로 분류를 향해 뿜어낸다. 캡슐화 액은 액 탱크(11)에서 교반되고 분말을 사용하는 경우는 분말이 균일하게 분산되어 있고, 이로부터 펌프(6)에 의해 송출되는데, 노즐에 도달할 때까지 100℃ 이하로 온도가 저하되지 않도록 이중관으로서 외측에 증기를 흘려보낸다. 소정의 캡슐화에 도달하면, 송풍기를 정지시키고, 캡슐화된 비료를 발출구(拔出口)(7)로부터 뽑아낸다.

1유체 노즐 : 개구 0.8㎜ 플루콘형

열풍량 : 4m^3/min

열풍온도 : 100℃±2℃

비료의 종류 : 5 내지 8메쉬의 입상 요소

비료 투입량 : 10kg

캡슐화액 농도 : 고형분 2.5%(중량)

캡슐화액 공급량 : 0.5kg/min

캡슐화 시간 : 40분

캡슐화율(비로에 대한) : 5.0%

용출 조절과 캡슐 붕괴성을 증명하기 위해, 표 1에 기재한 본 발명의 실시예 및 비교예의 샘플을 시험시작한다.

또한 참고예로서 폴리스티렌을 사용하여 피복하였는데, 캡슐화 개시후 수분에서 점착성이 증가하여

입자의 유동성이 없어지고 캡슐화는 불가능해졌다.

II. 본 발명에 따르는 비료의 용출율 측정예

I에서 제조한 본 발명의 비료 각각 10g을 물 200ml에 침지시키고 25℃에서 정치시킨다. 소정기간후, 비료와 물을 분리하고 물속에 용출된 요소를 정량분석하여 구한다. 비료에 신선한 물 200ml를 넣고 다시 25℃에서 정치시키고, 소정기간후 동일한 분석을 수행한다. 이러한 조작을 반복하여 물속에 용출된 요소의 용출율 누계와 일수의 관계를 그래프로 나타내고 용출속도 곡선을 작성하여 80% 용출율에 도달하는 일수를 알 수 있다.

표 1의 용출항의 24시간 수중 용출율은 상기한 용출율 측정에서 25℃, 24시간 경과후의 수중 용출율이고, 80% 용출일수는 상기한 용출율 측정에 따라 용출속도 곡선을 작성하여 구한다.

본 발명품은 모두 24시간 후의 수중 용출율이 적고 캡슐화가 양호하게 되어 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 80% 용출일수는 에틸렌·일산화탄소 공중합체와 수지 B의 비율에 따라, 또한 분말의 혼합비에 따라 조절할 수 있음을 나타내고 있다.

III. 캡슐 붕괴도 측정예

I에서 제조한 비료 각 5g을 1입자씩 바늘로 구멍을 만들고, 물속에 정치시켜 내부의 요소를 완전히 용출시켜 중공 캡슐을 만든다. 중공 캡슐을 건조시켜 시험 샘플로 한다.

세로 15cm, 가로 15cm, 높이 15cm의 사각 염화비닐 수지 제품 상자에 12메쉬 페스의 건조한 모래를 가득넣고, 그 표면에 정제한 중공 캡슐을 늘어놓고, 비가 들어가지 않도록 석영판(2mm)을 부착시켜 옥외에 6개월 동안(4개월 내지 9개월) 방치한후, 모래, 캡슐, 전량을 회전날개 부착 V형 혼합기에 넣어 30분간 교반, 혼합시킨다. 그후 10메쉬 체로 모래와 캡슐을 분리시키고, 10메쉬를 통과하지 않은 캡슐의 시험 캡슐에 대한 백분율(%)를 구하여 붕괴도로서 표 1에 기재한다.

[표 1]

번 호		피복재료 (g) 수지 A		수지 B		분말		용출 24시간 수중 용출율 %	용출 80% 용출일수	붕괴도
실시예	1	*1 C_2-CO	500		0		0	0.1>%	830일	98%
	2	〃	200		0	*2 탈크	300	0.1	123	99이상
	3	〃	300	*3 고무	200		0	0.2	197	〃
	4	〃	100	〃	100	탈크	300	0.2	55	〃
	5	〃	100	〃	100	쓰탄칼	300	1.8	52	〃
	6	〃	150	*5 EVA	50	〃	300	0.3	70	89
비교예	1	*6 PE	500		0		0	0.1>	850	3
	2	〃	200		0	*2 탈크	300	0.1	133	6
	3	〃	300	고무	200		0	0.3	205	82
	4	〃	100	〃	150	탈크	300	0.2	61	98
	5	〃	150	EVA	50		300	0.2	73	2
참고예	1	*7PS	500		0		0	—	—	—
	2	〃	100	고무	100	탈크	300	—	—	—

표 1의 비교

*1 C_2-CO : 에틸렌·일산화탄소 공중합체

CO% : 0.95, MI=0.75

*2 탈크 : 입자 크기 101μ(평균)

*3 고무 : 스티렌·부타디엔 블록 공중합체

스티렌 : 38%, 부타디엔 : 62%, MI : 〈1, d=0.94

*4 탄칼 : 탄산칼슘, 51μ(평균)

*5 EVA : 에틸렌·초산비닐 공중합체

MI=20, VAc=33중량%

*6 PE : 폴리에틸렌

MI=20, d=0.922

*7 PS : 폴리스티렌

MI=20, d=1.05

참고예 : PS 사용시는 피복 불가능하여 샘플로 되지 않아 측정치가 없음

(57) 청구의 범위

청구항 1

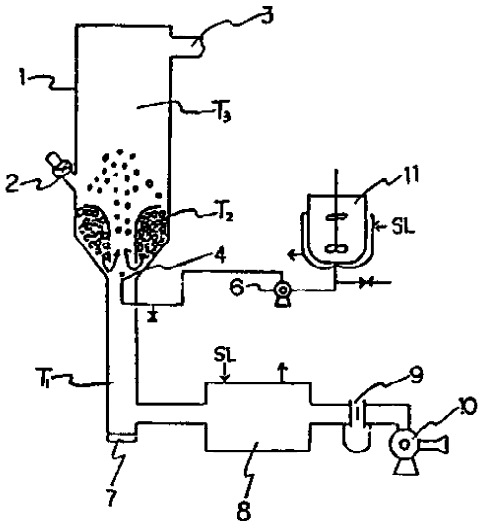
에틸렌, 일산화탄소 공중합체로 이루어진 피막으로 피복된 붕괴형 피복 입상 비료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 피막속에 각각 0 내지 90중량%의 수난용성 또는 수불용성 분말을 혼합하여 이루어진 비료.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 수난용성 또는 수불용성 분말이 탈크, 탄산칼슘, 점토, 규조토, 실리카, 실리카의염, 금속산화물, 황 또는 전분 분말중에서 선택된 하나 이상인 비료.

도면

도면1