

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
 C05G 3/00

(11) 공개번호 특2000-0048714
 (43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-7002678
(22) 출원일자	1999년03월29일
번역문제출일자	1999년03월29일
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/05352
(86) 국제출원출원일자	1997년09월29일
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀란드 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 체코 일본 대한민국 멕시코 뉴질랜드 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남 폴란드
(30) 우선권주장	19640269.7 1996년09월30일 독일(DE)
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38 호르클러폰록쿠엥힌, 클라우스
(72) 발명자	독일데-67117립부르게르호프넥카르스트라쎄12 야마모토, 모또노리 독일데-68199만하임라살레스트라쎄6 에르하르트, 클라우스 독일데-69181라이엔파노라마스트라쎄77 엥구옌킹, 존 독일데-69502헴스바흐제데른베크9 바르젤한, 폴커 독일데-67273바이젠하임쥐드티롤러링32 장수길, 김영
(74) 대리인	

심사청구 : 없음

(54) 생분해성 폴리에스테르 수성 분산액의 과립화 비료용외장재로서의 용도

요약

본 발명은 과립화 비료용 외장재를 사용하기 위해 고안된, 물, 및 카르복실산(으로부터 유도된 유도체)으로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 생분해성 코폴리에스테르를 함유하는 폴리에스테르 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 폴리에스테르 분산액으로부터 수득한 외장된 과립화 비료 및 상기 외장된 과립화 비료를 도포하는 비옥화 방법에 관한 것이다.

영세서

본 발명은 물, 및 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 생분해성 코폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 분산액의 용도; 상기 폴리에스테르 분산액을 사용하여 제조한 코팅된 비료 과립; 및 이들 과립의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 코팅된 비료 과립을 사용하는 비옥화 방법에 관한 것이다.

중합체 층으로 코팅한 비료 과립을 비료로서 사용하는 것은 통상적으로 공지되어 있다. 코팅은 이들 비료 효능을 상승시키는데, 그 이유는 코팅된 비료가 지연된 방식으로 식물 영양소로서 작용하는 물질을 방출하여서, 연장된 기간에 걸쳐 그 작용을 나타낼 수 있기 때문이다. 그러한 서방성 비료는 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition 1987, Vol. A10, pp. 363-369]에 기술되어 있으며 장점은 문헌[참조: Fert. Res. 1993, Vol. 35, pp. 1-12]에 따른다.

생분해성 중합체로 코팅한 대다수의 비료 과립은 과거에 기술되어 있었다.

따라서, WO 95/03260은 2층으로 구성된 코팅이 구비된 비료에 관한 것이다. 경작에 알맞은 농업 및 수경

재배 물다에서 사용할 수 있는 상기 코팅된 비료는 지방족 폴리에스테르 및(또는) 폴리우레탄으로 구성되는 생분해성 내부층, 및 서서히 생분해될 수 있는 중합체, 예를 들면 생분해성 셀룰로스 유도체, 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 왁스 및 저분자량 파라핀 또는 광-분해성 수지를 포함하는, 수중 불용성 외부층을 포함한다. 그러나, 외부층으로서 사용된 그 중합체는 통상적으로 점착성(tackiness)을 적게 나타내지 않아서, 이를 코팅된 비료를 사용할 때 불리하다.

기재된 일본 특허원 JP 07-309689는 주로 락트산 폴리에스테르로 구성된 코팅이 구비된 비료에 관한 것이다. 사용된 주 물질이 바람직하게는 락트산, 지방족 디카르복실산, 방향족 디카르복실산 및 디올로 구성된, 락트산, 디카르복실산 및 디올의 락트산 공중합체인 것으로 언급된다. 그 기재에서는 거기에서 사용된 공중합체 중의 락트산 함량이 50 중량% 이상인 것으로 언급된다.

생분해성 중합체로 코팅한 추가의 비료는 기재된 일본 특허원 제08-2989, 07-315976, 08-26875, 07-33577 및 05-97561에 기술되어 있으며, 이때 지방족 폴리에스테르, 폴리(히드록시카르복실산), 셀룰로스, 및 이를 성분 중 하나를 주성분으로서 갖는 중합체를 코팅으로서 사용한다.

카르복실-함유 에틸렌 공중합체로 코팅한 코팅된 비료 과립은 독일 특허원 제195 21 502.8호에 기술되어 있다.

그러나, 코팅된 비료 과립은 특히, 또한 농지에의 비료 과립 도포를 점진적으로 신속한 강력한 기계를 사용하여 수행하며, 이는 코팅된 비료 과립의 기계적 강도에 대한, 특히 코팅에 대한 요건이 특히 높다는 것을 의미하기 때문에, 간단하고 경제적인 제법 및 기술적 사용 특성의 관점에서 점진적으로 보다 고급의 명세서를 만족시켜야 한다.

통상적으로, 출발 비료 과립에 도포할 코팅으로서 사용한 중합체를 유기 용매를 사용하려고 애쓰지 않고도 사용할 수 있어야 한다. 충분하게 향상된 서방 효과를 달성하기 위해서는 과립을 코팅하기에 필요한 중합체 양이 또한, 가능하면 적어야 한다.

또한, 코팅된 비료 과립은 특히, 이를 과립이 저장 또는 수송 동안 통상적으로 발견되는 온도에서 특별히 주의할 필요도 없이, 점착성을 갖는 경향이 없어야 한다. 그러나, 이는 코팅된 비료 과립이 또한, 실온(25°C)을 상당히 초과하는 온도에서 실질적으로 비점착성을 나타내야 한다는 것을 의미한다.

한편, 코팅을 위해 사용한 중합체는 과도한 경도 및 광택을 나타내지 않아야 하는데, 그렇지 않으면 코팅이 손상될 것이거나, 또는 예를 들면, 재포장 또는 특히, 기계적 스프레딩 동안에 있는 경우인 바와 같이 기계적 응력에 코팅된 비료 과립이 노출될 때 코팅이 조각나기조차 할 것이기 때문이다.

그러나, 상기에 기술한 선행 기술의 비료 과립은 이들 요건을 모두 만족시킬 수 있었던 것은 아니었다. 특히, 점착성(특히, 폴리우레탄의 경우) 및 불충분한 기계적 특성(특히, 지방족 폴리에스테르의 경우)과 관련된 문제가 발생한다.

본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르는 또한, 성막 특성이 양호한데, 이는 소량의 코폴리에스테르만이 안정한 총 제조에 필요하다는 것을 의미하며, 이는 경제적 관점에서 유리하다.

코폴리에스테르 분산용 유기 용매는 대부분 또는 전체가 함께 분산될 수 있어서, 본 발명에 따른 분산액 제조시, 유기 용매 사용과 관련된, 독성, 폐기 및 폭발 위험과 같은 문제를 (대부분) 피할 수 있게 된다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기한 프로필의 요건을 만족시키는 코팅된 비료 과립을 제공하는 것이다.

상기 목적은 본 발명에 따라,

(A) 물 20 내지 90 중량%, 및

(B) (a1) (a11) 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물 10 내지 95 몰%,

(a12) 방향족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물 5 내지 90 몰%, 및

(a13) 솔포네이트-함유 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0 내지 10 몰%

를 포함하는 혼합물(이때, 각 몰%의 합은 100임),

(a2) 디히드록시 화합물, 아미노 알콜 또는 이의 둘 이상의 혼합물(이때, (a1) 대 (a2)의 몰비는 0.4:1 내지 2.5:1에서 선택됨),

(a3) 혼합물 (a1)을 기준하여, 쇠 연장제 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0 내지 10 중량%, 및

(a4) 혼합물 (a1)을 기준하여, 에스테르를 형성할 수 있는 3개 이상의 기를 갖는 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0 내지 20 중량%

를 포함하는 혼합물을 반응시켜 수득할 수 있는, 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 생분해성 코폴리에스테르(B) 10 내지 80 중량%

를 포함하며,

지방족(지환족) 및 방향족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위가 임의로 또는 교대로 분포되며, 코폴리에스테르의 점도수(25°C에서 0.5 중량%의 코폴리에스테르 농도에서 0-디클로로벤젠/페놀(중량비: 50/50) 중에서 측정됨)가 5 내지 450 mL/g이며, 성분 (a13) 및 (a4)의 양이 각각 동시에 0이 아닌 폴리에스테르 분산액을 비료 과립 코팅을 위해 사용함으로써 달성된다는 것이 밝혀졌다.

반복 단위를 포함하며, 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체 및 지방족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도되며, 본 발명에 따라 사용한 수성 폴리에스테르 분산액에서 사용된 생분해성 코폴리에스테르

는 그 자체가 공지되어 있으며, US 5 446 079 및 유사한 국제 특허원 WO 92/09654, DE-A-44 32 161, 및 Basf AG의 일련의 출원(P 44 40 858.7, P 44 40 850.1, P 44 40 837.4, 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)에 기술되어 있었다.

그럼에도 불구하고, 본 발명의 목적을 위해 바람직하게 사용된 생분해성 코폴리에스테르의 수성 분산액을 이하에서 설명할 것이다.

본 발명의 목적을 위해 사용한 바와 같은 용어 '생분해성'이란 환경 인자에 노출된 코폴리에스테르가 본 발명에 따라 적절하고 측정가능한 시간 내에 사용된 후, 분해된다는 사실을 의미한다. 통상적으로는, 분해란 가수분해성 및(또는) 산화성이지만, 주로 박테리아, 효모, 진균 및 조류와 같은 미생물 작용으로 인한 것이다. 그러나, 분해란 또한 예를 들면, 문헌[참조: Y. Tokiwa 및 T. Suzuki, 'Nature', Vol. 270, pp. 76-78, 1977]에 기술되어 있는 바와 같이 효소성일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해서는 지방족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위와 방향족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위 사이에서 적합한 비를 선택하여 생분해 속도, 즉 본 발명에 따라 사용된 폴리에스테르가 본질적으로 완전히 분해되는 시점을 변화시킬 수 있다. 경험상, 지방족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위 비율이 높으면 높을수록, 코폴리에스테르의 생분해 속도가 더 빨라진다. 또한, 지방족 및 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도된 반복 단위 순서를 변경하는 구획 비율이 높으면 높을수록, 코폴리에스테르의 생분해 속도가 더 빨라진다.

영양소 방출은 또한, 총 총수 및 이를 두께에 의해 조절될 수 있다.

본 발명에 따라 사용된 폴리에스테르 분산액은 고형물, 즉 본 발명에 따라 사용된 코폴리에스테르를 약 10 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 65 중량%, 보다 바람직하게는 약 15 내지 약 40 중량%로 포함한다.

통상적으로, 본 발명의 목적을 위해 사용할 수 있는 지방족 디카르복실산의 탄소수는 2 내지 10, 바람직하게는 4 내지 6이다. 본 발명의 목적을 위해 사용할 수 있는 지환족 디카르복실산의 탄소수는 7 내지 10, 특히 8이다. 그러나, 원칙적으로 탄소수가 보다 많은, 즉 탄소수 30 이하의 디카르복실산을 사용할 수 있다.

언급할 수 있는 예로는 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세박산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 디글리콜산, 이타콘산, 말레산 및 2,5-노르보르난디카르복실산이 있으며, 아디프산은 바람직하다.

상기에 언급한 디카르복실산의 언급할 수 있는 에스테르-형성 유도체로는 특히, 디- C_{1-6} 알킬 에스테르, 예를 들면 디메틸, 디에틸, 디프로필, 디부틸, 디펜틸 및 디헥실 에스테르가 있다.

디카르복실산 또는 이들의 에스테르-형성 유도체는 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

아디프산 또는 이의 에스테르-형성 유도체 및 세박산 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 특히 아디프산 또는 이의 에스테르-형성 유도체를 사용하는 것은 바람직하다.

통상적으로, 지방족(지환족) 디카르복실산 또는 이의 에스테르-형성 유도체의 양은 각 경우에서 성분(a11) 내지 (a13)의 총량을 기준하여, 약 10 내지 95 몰%, 바람직하게는 약 20 내지 약 50 몰%, 특히 약 25 내지 약 35 몰%이다.

언급할 수 있는 방향족 디카르복실산의 탄소수는 통상적으로 8 내지 12, 바람직하게는 8이다. 언급할 수 있는 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프토산 및 1,5-나프토산, 및 이들의 에스테르-형성 유도체가 있다. 특히, 디- C_{1-6} 알킬 에스테르, 예를 들면 디메틸, 디에틸, 디프로필, 디부틸, 디펜틸 또는 디헥실 에스테르를 언급할 수 있다.

그러나, 원칙적으로는 탄소수가 더 큰 방향족 디카르복실산을 사용할 수 있다.

방향족 디카르복실산 또는 이들의 에스테르-형성 유도체(a12)를 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

통상적으로, 방향족 디카르복실산 또는 이들의 에스테르-형성 유도체의 양은 각 경우에서 성분 (a11) 내지 (a13)의 총량을 기준하여, 약 5 내지 약 90 몰%, 바람직하게는 약 50 내지 약 80 몰%, 특히 약 65 내지 약 75 몰%이다.

본 발명의 목적을 위해 사용된 술포네이트-함유 화합물(a13)은 통상적으로, 술포네이트-함유 디카르복실산 또는 이의 에스테르-형성 유도체의 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염, 바람직하게는 5-술포이소프탈산의 알칼리 금속 염 또는 이들의 혼합물, 특히 나트륨 염이다. 술포네이트-함유 화합물(a13)의 양은 각 경우에서 성분 (a11) 내지 (a13)의 총량을 기준하여, 0 내지 약 10 몰%, 바람직하게는 0 내지 약 5 몰%, 특히 약 3 내지 약 5 몰%이다.

술포네이트-함유 화합물은 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 성분 (a2)는 디히드록시 화합물, 아미노 알콜 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이다. 원칙적으로, 에스테르 제조를 위해 공지된 모든 디올 또는 아미노 알콜을 사용할 수 있다.

그러나, 통상적으로 (a21) 탄소수 2 내지 12, 바람직하게는 4 내지 6의 알칸디올 또는 탄소수 5 내지 10의 시클로알칸디올, (a22) 폴리에테르 디올, 즉 에테르-함유 디히드록시 화합물, 및 (a23) 탄소수 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 4의 아미노 알콜 및 탄소수 5 내지 10의 아미노 시클로알콜을 사용한다.

언급할 수 있는 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2-, 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,4-디메틸-2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소

부틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 특히 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오펜틸 글리콜); 시클로펜탄디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디메탄올 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올;

디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라하이드로푸란, 특히 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜, 또는 이들의 혼합물, 또는 에테르 단위 갯수가 다양한 화합물, 예를 들면 프로필렌 단위를 함유하며 예를 들면, 그 자체가 공지된 방법으로 우선 에틸렌 산화물에 이어 프로필렌 산화물을 중합시켜 수득할 수 있는 폴리에틸렌 글리콜(사용할 수 있는 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_n)은 통상적으로, 약 250 내지 약 8,000 g/몰, 바람직하게는 약 600 내지 약 3,000 g/몰임);

4-아미노메틸시클로헥산메탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올, 4-아미노부탄올, 5-아미노펜탄올, 6-아미노헥산올; 아미노시클로펜탄올 및 아미노시클로헥산올; 및 이들의 혼합물이 있다.

디하이드록시 화합물 또는 아미노 알콜은 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

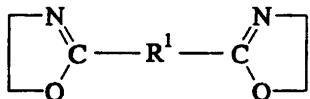
(a1) 대 (a2)의 몰비는 통상적으로, 약 0.4:1 내지 약 2.5:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 1.5:1, 보다 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 1.2:1, 특히 약 0.5:1 내지 약 1:1에서 선택한다.

단리된 코폴리에스테르의 (a1) 대 (a2) 몰비는 (경우에 따라서는 과도한 성분 (a2)의 목적량이 제거된 후) 약 0.4:1 내지 약 1.5:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 1.2:1, 특히 약 0.5:1 내지 약 1:1이다.

통상적으로 사용할 수 있는 쇄연장제(a3)는 폴리에스테르 제조를 위해 통상적인 모든 쇄연장제이다. 이들 쇄연장제를 사용하는 경우, 이들의 양은 각 경우에서 혼합물 (a1)을 기준하여, 약 0.01 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 5 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.07 내지 약 3 중량%, 특히 약 0.1 내지 약 1 중량%이다.

사용한 쇄연장제 중에서 디이소시아네이트, 예를 들면 톨릴렌, 2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 4,4'- 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트; 관능기 3개 이상의 뷰렛기 및(또는) 이소시아누레이트를 함유할 수 있는 3관능성 이소시아네이트 화합물; 디비닐 에테르, 예를 들면 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 1,6-헥산디올 디비닐 에테르 및 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르; 및 하기 화학식 I의 2,2'-비스옥사졸린을 언급할 수 있다.

화학식 I



화학식 I의 화합물은 문헌[참조: *Angew. Chem. Int. Edit.*, Vol. 11 (1972), p. 287-288]에 기술된 방법으로 통상적으로 수득할 수 있다. 언급하려는 특히 바람직한 비스옥사졸린은 R^1 이 단일 결합, $(CH_2)_q$; 메틸렌, 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 프로판-1,2-디일, 부탄-1,4-디일 또는 페닐렌기와 같은 알킬렌기(여기에서, q 는 2, 3 또는 4임)인 것이다. 2,2'-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐)메탄, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)에탄, 1,3-비스(2-옥사졸리닐)프로판, 1,4-비스(2-옥사졸리닐)부탄, 1,4-비스(2-옥사졸리닐)벤젠, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)벤젠 및 1,3-비스(2-옥사졸리닐)벤젠은 특히 바람직하다.

쇄연장제(a3)는 또한, 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

또한, 에스테르를 형성할 수 있는 3개 이상의 기(a4)를 갖는 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물을, 즉 존재한다면 각 경우에서 혼합물 (a1)을 기준하여, 약 0.01 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%, 특히 바람직하게는 약 3 내지 약 7 중량%, 특히 약 3 내지 약 5 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

화합물 (a4)로서 사용된 화합물은 에스테르 결합을 형성할 수 있는 관능기를 바람직하게는 3 내지 10개 포함한다. 특히 바람직한 화합물 (a4)은 분자에서 상기 유형의 관능기를 3 내지 6개, 특히 히드록실기 및(또는) 카르복실기를 3 내지 6개 갖는다. 특히 바람직하게는 삼- 및(또는) 사관능성 카르복실산 또는 이들의 유도체를 사용한다. 언급할 수 있는 예로는 타르타르산, 시트르산, 말산, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 폴리에테르, 트리올, 글리세롤, 트리메스산, 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산, 피로멜리트산 이무수물 및 히드록시이소프탈산이 있다.

쇄연장제(a3) 및(또는) 화합물 (a4)를 첨가함으로써, 예를 들면 융합 정도, 제한되는 정도수 또는 분자량을 목표하는 방식으로 변경할 수 있다. 즉, 쇄연장제(a3) 및(또는) 화합물 (a4)가 첨가되지 않았기 때문에 폴리에스테르의 기계적 특성을 특별 용도에 적합하도록 변경시킨 폴리에스테르와 비교할 때 제한되는 정도수 및 분자량이 따라서 상승하게 된다.

성분 (a13) 및(또는) (a4) 중 1개 이상이 본 발명에 따라 존재하여 코폴리에스테르가 유용한 유리 산 기를 가져야 한다.

추가 양태에서, 본 발명은

(A) 물 20 내지 90 중량%, 및

(B) (a1) (a11) 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물 10 내지 95 몰%,

(a12) 방향족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물 5 내지 90 몰%, 및

(a13) 슬포네이트-함유 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0 내지 10 몰%

를 포함하는 혼합물(이때, 각 몰%의 합은 100임),

(a2) 디하이드록시 화합물, 아미노 알콜 또는 이의 둘 이상의 혼합물(이때, (a1) 대 (a2)의 몰비는 0.4:1 내지 2.5:1에서 선택됨),

(a3) 혼합물 (a1)을 기준하여, 쇄연장제 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0 내지 10 중량%,

(a4) 혼합물 (a1)을 기준하여, 에스테르를 형성할 수 있는 3개 이상의 기를 갖는 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0 내지 20 중량%, 및

(b1) 혼합물 (a1)을 기준하여, 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 하드록시카르복실산(b1) 또는 이의 둘 이상의 혼합물 0.01 중량% 이상 50 중량% 미만

을 포함하는 혼합물을 반응시켜 수득할 수 있는, 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 생분해성 코폴리에스테르(B1) 10 내지 80 중량%

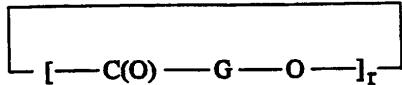
를 포함하며,

지방족(지환족) 및 방향족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위가 임의로 분포되며, 코폴리에스테르의 점도수(25°C에서 0.5 중량%의 코폴리에스테르 농도에서 o-디클로로벤젠/페놀(중량비: 50/50) 중에서 측정됨)가 5 내지 450 mL/g이며, 성분 (a13) 및 (a4)의 양이 각각 동시에 0이 아닌 폴리에스테르 분산액의 비료 과립 코팅용 용도에 관한 것이다.

화학식 IIa



화학식 IIb



상기 식에서,

p는 정수 1 내지 1,500이고,

r은 1, 2, 3 또는 40이고,

G는 페닐렌, $-(\text{CH}_2)_n$ 기(이때, n은 정수 1, 2, 3, 4 또는 5임), $-\text{C}(\text{R})\text{H}$ 기 또는 $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ 기(이때, R은 메틸 또는 에틸임)이다.

상기 화학식에서, p는 바람직하게는 1 내지 약 1,000이고; r은 바람직하게는 1 또는 20이고; n은 바람직하게는 1 또는 50이다.

반응된 혼합물 중의 하드록시카르복실산 함량(b1)은 혼합물 (a1)을 기준하여, 약 0.1 내지 30 중량%이다.

하드록시카르복실산(b1)으로서 바람직하게 사용된 물질은 글리콜산, D-, L-, D,L-락트산, 6-하드록시헥사노산; 글리콜라이드(1,4-디옥산-2,5-디온)와 같은 이의 환식 유도체, D-, L-디락티드(3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온); 3-폴리하드록시부티르산, 폴리하드록시발레르산, 폴리락티드(예를 들면, 품명 EcoPLA^R(Cargill)로 입수 가능한 바와 같음), 및 3-폴리하드록시부티르산과 폴리하드록시발레르산의 혼합물(이는 품명 Biopol^R로 Zeneca로부터 입수 가능함)과 같은 p-하드록시벤조산 및 이의 올리고머 및 중합체이며, 상기에 정의한 저분자량 및 환식 유도체를 사용한다.

자연적으로, 상기에 정의한 둘 이상의 하드록시카르복실산 혼합물을 역시 사용할 수 있다.

추가의 양태에서는 상기에 기술한 하드록시카르복실산(b1)의 환식 유도체를 본 발명에 따라 사용한 생분해성 코폴리에스테르와의 반응에서 사용하여, '개환 중합 반응'에 의해 자체가 공지된 방식으로, 각 경우에서 1개 이상의 하드록시카르복실산 단위(b1)를 통해 서로에 결합된 본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르(B)로 이루어진 블럭 구조를 함유하는 상기에 정의한 유형의 코폴리에스테르가 생성된다('개환 중합 반응'에 대하여, 문헌[참조: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, 2. Ed., John Wiley & Sons, 1988, p. 36-41]을 참조함).

본 발명의 범위 내에서 특히 바람직하게 사용한 코폴리에스테르의 조성은 성분 (a11), (a12) 및 (a2)에

대해 하기와 같으며, 여기에서 이들 코폴리에스테르가 쇄연장제 및(또는) 성분 (a3) 및 (a4)로서 정의한 화합물을 함유할 뿐만 아니라, 슬포기도 가질 수 있다는 것을 고려해야 한다. 문제의 성분 뒤의 괄호 안의 데이터는 이들 성분 양(몰%)에 상응한다:

테레프탈산(75)-아디프산(25)-네오펜틸 글리콜(100),

테레프탈산(70)-아디프산(30)-부탄디올(100),

Ts(70)-아디프산(25)-이소프탈산(5)-네오펜틸 글리콜(100).

본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르는 하기 특성을 특징으로 한다:

각 경우에서 25°C에서 0.5 중량%의 코폴리에스테르 농도에서 o-디클로로벤젠/페놀(중량비: 50/50) 중에서 측정한 이들 코폴리에스테르의 점도수는 약 5 내지 450 mL/g, 바람직하게는 약 50 내지 약 350 mL/g, 보다 바람직하게는 약 100 내지 약 350 mL/g, 특히 약 200 내지 약 350 mL/g이다.

또한, 본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르는 말단 히드록실기 뿐만 아니라, 말단 카르복실기도 갖는다.

본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르의 히드록실기는 0 내지 약 30, 바람직하게는 0 내지 약 20, 특히 0 내지 약 10이다.

본 발명의 범위 내에서 사용할 수 있는 지방족(지환족) 디카르복실산, 방향족 디카르복실산, 디올 및(또는) 아미노 알콜, 및 추가 성분 (a3), (a4) 및 (b1)에 관한 추가 설명에 대해서는, 선행 기술을 논의할 때 초기에서 언급한 Basf AG의 특허원, US 5 446 079의 특허원 및 유사한 특허원 WO92/09654를 참조하며, 거기에 기술된 코폴리에스테르 및 이들의 제법에 관한 내용은 참조의 방법으로 본원에 인용한다.

그러나, 하기는 본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르의 제법에 관한 간단한 논의로서 간주된다.

폴리에스테르의 상기 제법은 원칙적으로 공지되어 있다(Sorensen 및 Campbell, 'Preparative Methods of Polymer Chemistry', Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, p. 111-127; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1988, p. 1-75; Kunststoffhandbuch, Vol. 3/1, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992, p. 15-23(preparation of polyesters) 및 상기에 언급한 특허원을 참조함).

따라서, 예를 들면, (a1) 중에 함유된 디카르복실산(a11/a12)의 디메틸 에스테르와 성분 (a2)와의 반응 ('트랜스에스테르화') 및 경우에 따라, 성분 (a13) 및(또는) (b1)과의 반응은 약 160 내지 약 230°C에서 용융물 중에서 대기압 하에, 바람직하게는 불활성 기체 대기 하에 수행할 수 있다.

본 발명에 따라 사용한 생분해성 코폴리에스테르의 제조시, 사용한 디카르복실산을 기준한 물과량, 예를 들면 최대 약 2.5배 이하, 바람직하게는 약 1.5배 이하 양의 성분 (a2)를 사용하는 것은 유리하다.

상기에 언급한 코폴리에스테르의 제조는 통상, Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li 및 Ca와 같은 원소 기재의 금속 화합물, 바람직하게는 유기 산의 염, 알콕시드, 아세틸아세토네이트 등과 같은 상기 금속 기재, 특히 Zn, Sn 및 Ti 기재의 유기금속성 화합물과 같은 자체가 공지되어 있는 적합한 촉매를 첨가하면서 수행한다.

통상적으로, 성분 (a1), (a2) 및 경우에 따라, (b1)의 반응은 감압 하에 또는 불활성 기체 스트림 중에서, 예를 들면 질소 하에, 말단 카르복실기 대 말단 히드록실기의 목적하는 물비를 고려하면서, 목적하는 분자량에 달할 때까지 180 내지 260°C까지 추가로 가열하면서 수행한다. 이어서, (a3) 및(또는) (a4)를 통상적으로는 대기압 하에 약 50 내지 약 200°C에서 첨가할 수 있으며, 반응을 계속할 수 있다.

바람직하지 못한 분해 및(또는) 2차 반응을 피하기 위해서는, 경우에 따라 이 방법 단계에서 안정제를 첨가할 수 있지만, 이들 함량은 가능하면 소량으로 선택하여야 하며, 통상 코폴리에스테르를 기준하여 0.1 내지 200 ppm의 양이다. 그러한 안정제의 예는 예를 들면, EP-A 13 461, US 4 328 049 및 Basf AG의 상기에 언급한 특허원에 기술되어 있는 것인 인화합물이다.

폴리에스테르 분산액의 제법 자체는 너무 공지되어 있으며 특히, US 3 546 008, EP-A-0 332 980 및 EP-A-0 498 156에 기술되어 있으며, 거기에 기술되어 있는 폴리에스테르 분산액의 제법에 관한 그 내용은 참조의 방식으로 본원에 인용한다.

본 발명에 따라 사용한 수성 폴리에스테르 분산액을 제조하기 위해, 본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르 (B) 또는 코폴리에스테르 (B1)을 우선, 상기에 상세히 논의된 바와 같이 제조한 후 생성된 코폴리에스테르를 적합한 중화제를 사용하여 수성 매질 중에서 중화 및 분산시킨다.

이 목적을 위해, 통상적으로는 코폴리에스테르를 원칙적으로, 약 150 내지 약 230°C의 고온 용융물로서 중화제의 수용액 또는 분산액으로 처리하는 방법을 수행한다. 용융물의 점도는 후자의 용액 중에서의 토크(torque)를 통해 결정한다. 첨가된 중화제 양은 후자가 산 기를 완전히 되기까지 부분적으로 중화시킬 수 있는 방식으로 선택되며, 본원에서 '부분적 중화'란 폴리에스테르 중에서 약 70% 이상의 카르복실기가 중화되는 정도를 의미한다. 통상적으로, 폴리에스테르 함량이 약 10 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 65 중량%인 수성 폴리에스테르 분산액이 생성되는 양으로 물을 첨가한다. 과량의 중화제를 첨가할 수 있지만, 이는 실제적으로 불리하다.

이미 상기에 언급한 바와 같이, 물과 중화제의 혼합물을 약 150 내지 약 230°C, 바람직하게는 약 150 내지 약 200°C에서 폴리에스테르 용융물에 첨가한다. 그러나, 이는 약 150°C 미만에서 수행해서는 안되는데, 그렇지 않으면 폴리에스테르가 수중에서 미세하게 분산 분포되지 않아 위험하기 때문이다. 수성 폴리에스테르 분산액은 또한, 필요한 물 양의 약 1/2 이하를 우선 서서히 첨가한 다음 중화제를 첨가하고, 나머지 물 양만을 최종적으로 첨가하는 방식으로 용융물로부터 제조할 수 있다. 물 또는 물과 중화제의 혼합물을 용융물에 첨가할 때, 후자의 온도는 강하한다.

중화제/물 혼합물의 도입이 종결된 후, 생성된 폴리에스테르 분산액의 온도는 통상적으로 약 70 내지 약 100°C이다. 생성된 폴리에스테르 분산액을 경우에 따라, 95°C 이하의 승온에서 2 내지 12시간, 바람직하게는 4 내지 6시간 동안 추가로 교반한 후, 주위 온도까지 냉각시킨다.

사용할 수 있는 중화제는 통상적으로 종래의 모든 중화제이다. 언급할 수 있는 예는 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 모르풀린, N-메틸모르풀린, 2-아미노-2-메틸-1-프로판을 및 이의 둘 이상의 혼합물이다. 바람직하게 사용한 중화제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸모르풀린, 메틸디에탄올아민 및 암모니아이다. 또한 사용할 수 있는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 알칼리 금속 수산화물을 사용할 수 있지만, 덜 바람직하다.

분산 방법을 종결한 후, 물을 증류시켜 일부를 제거하여 최고로 가능한 고형물 함량을 또한 수득할 수 있다.

또한, 코폴리에스테르 제조에서 수득한 용융물을 적합한 유기 용매, 예를 들면 메틸 에틸 케톤 또는 테트라하이드로푸란을 사용하여 우선 처리하고, 내부의 중합체를 용해시킨 후, 혼합물을 중화제로 처리하고, 중화 및 분산시키기 위해 물로 처리한 후, 혼합물을 진공 중에서 증류시켜, 물과 혼화성이어야 하거나 또는 적어도 물에 분산성이어야 하는 유기 용매를 증류시켜 경우에 따라, 과량의 물과 함께 제거할 수 있다.

통상적으로, 이로써 고형물 함량이 약 10 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 65 중량%, 보다 바람직하게는 약 15 내지 약 40 중량%, 특히 약 20 내지 약 30 중량%인 수성 폴리에스테르 분산액이 생성된다.

또한, 본 발명은 상기에 정의한 바와 같은 코폴리에스테르 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 코팅으로 코팅된 비료 과립에 관한 것이기도 하다. 추가의 양태에서, 본 발명은 적어도 1층의 내부층, 및 상기에서 이미 상세히 논의한 코폴리에스테르 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 1층의 외부층을 포함하는 다층 코팅을 갖는 비료 과립에 관한 것이다. 내부층(들)을 위해 사용할 수 있는 물질은 원칙적으로, 코팅 비료를 위해 사용할 수 있고 본 발명에 따라 사용한 코폴리에스테르와는 상이한 모든 물질일 수 있다. 코팅의 적어도 1층의 내부층은 바람직하게는, 외부층 중의 코폴리에스테르와는 상이한 1층 이상의 생분해성 물질 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 다시 포함한다.

본 발명의 상기 양태는 각각이 본 발명에 따라 사용된 코폴리에스테르의 정의 하에 있는 상이한 생분해성 코폴리에스테르를 포함하는 2층 이상의 층을 포함하는 코팅의 발전, 또는 본 발명에 따라 사용된 코폴리에스테르를 포함하는 외부층, 및 코폴리에스테르의 정의 하에 있지 않으며, 바람직하게는 또한 생분해성인 물질을 포함하는 1층 이상의 내부층을 포함하는 코팅의 발전을 포함한다.

지방족 폴리에스테르, 예를 들면 아디프산 부탄디올 폴리에스테르, 숙신산 부탄디올 폴리에스테르, 아디프산 네오펜틸 글리콜 폴리에스테르, 아디프산 에틸렌 글리콜 폴리에스테르, 생분해성 셀룰로스 유도체, 예를 들면 니트로셀룰로스, 에틸셀룰로스 및 트리아세틸셀룰로스; 본 발명의 범위 내에서 성분 (b1)로서 기술한 히드록시카르복실산의 단독중합체 또는 공중합체와 같은 폴리(히드록시카르복실산), 폴리비닐 알콜 등을 코폴리에스테르의 정의 하에 있지 않는 특히 적합한 생분해성 물질로서 언급할 수 있다.

코팅을 위해 적합한 영양소-함유 물질은 또한 코팅의 내부층으로서 사용할 수 있다.

코팅을 위해 적합한 비료 과립은 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. 1987, Vol. A10, p. 323-431(특히, 챕터 2.1 및 4를 참조함)]에 기술된 바와 같이 유기 및 무기 비료의 통상적으로 공지된 과립이다.

적합한 물질은 예를 들면, 단독으로 또는 경우에 따라, 질소, 칼륨 또는 인과 같은 영양소와 경우에 따라, 이의 염 형태로 조합하여 포함하는 스트레이츠(straights) 및 화합물 비료이다. 예는 NP, NK, PK 및 NPK 비료; 니트로초크, 황산암모늄, 암모늄 니트레이트 술페이트 및 우레아와 같은 질소-함유 스트레이츠; 및 또한, 서방성 비료, 특히 우레아 기재의 서방성 비료, 예를 들면 이소부틸리덴디우레아, 크로토닐리덴디우레아 및 우레아/포름알데히드 축합물이다.

또한, 상기에 언급한 주성분에 더하여, 소량, 즉 통상적으로는 약 0.01 내지 약 5 중량%의 Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo 및(또는) B의 염을 추가로 포함하는 출발 비료 과립을 사용할 수 있다.

출발 비료 과립의 최장 평균 직경은 통상적으로 약 0.5 내지 약 10 mm, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 5 mm이다. 이들 과립의 벌크 밀도는 통상적으로 약 0.5 내지 약 1.5 kg / l 이다.

비료 과립 또는 코팅은 또한, 예를 들면 DE-A 41 28 828, DE 195 03 827.4 및 DE 196 31 764.9 및 거기에 인용한 선행 기술에 기술된 바와 같은 종래의 기타 첨가제, 예를 들면 질화 억제제, 특히 피라졸, 피라졸 유도체; 작물 보호에서 사용한 성장 조절제 및 활성 성분, 예를 들면 제초제, 살진균제 및 살충제를 포함할 수 있다.

본 발명은 또한, 상기에 정의한 바와 같은 수성 폴리에스테르 분산액을 비료 과립에 도포하는, 본 발명에 따라 코팅된 비료 과립의 제조 방법에 관한 것이다. 다층 코팅으로 코팅된 비료 과립을 제조하기 위해, 외부 코팅 중의 코폴리에스테르와는 상이한 1층 이상의 추가 물질 또는 이들의 둘 이상의 혼합물의 1층 이상의 분산액을 추가로 도포한 후, 상기에 정의한 바와 같은 수성 폴리에스테르 분산액을 도포한다.

수성 분산액은 바람직하게는, 약 10 내지 약 65 중량%, 보다 바람직하게는 약 15 내지 약 40 중량%의 코폴리에스테르 또는 코폴리에스테르가 아닌 나머지 물질을 포함한다.

또한, 비료의 방출을 조절하는 물질을 용액 또는 분산액에 첨가할 수 있다. 이들 물질은 주로 리그닌, 전분 및 셀룰로스와 같은 물질이다. 이들 물질 양은 코팅 물질 총량을 기준하여, 통상적으로 약 0.1 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 3 중량%이다.

코팅을 형성하는 중합체(공중합체)의 용액 또는 분산액은 편리하게는, 약 10 내지 약 110°C, 바람직하게는 약 30 내지 약 70°C에서 상부에 분무시켜 도포한다.

수성 분산액 또는 용액을 사용하고 이들을 도포할 때 출발 비료 과립의 초기 용해를 피하기 위해, 제한량 만의 용액 또는 분산액을 단위 시간마다 도포하고 신속한 물의 증발에 대비한다.

이는 편리하게는, 출발 비료 과립을 유동화 가스로 유동화시켜 제조한 유동층을 약 10 내지 약 110°C, 바람직하게는 약 30 내지 약 70°C에서 용액 또는 분산액으로 분무시켜 달성한다. 용액 또는 분산액을 상부에 분무한 후, 유동층을 통상적으로, 용매 또는 분산 매질이 증발되기에 충분한 장시간 동안 유지시킨다.

따라서, 본 발명은 또한, 출발 비료 과립을 유동화 가스로 유동화시켜 생성된 유동층을 10 내지 110°C에서 상기에서 정의한 바와 같은 수성 폴리에스테르 분산액으로 분무시키거나, 또는 1종 이상인, 바람직하게는 외부층 중의 코폴리에스테르와는 상이한 1종 이상의 생분해성 물질인 1종 이상의 분산액으로 우선 분무시킨 후 생성된 과립을 상기에서 정의한 바와 같은 수성 폴리에스테르 분산액으로 분무시키는, 코팅된 비료 과립의 제조 방법에 관한 것이다.

그러한 유동층 도포 방법은 통상적으로 US-A-5 211 985에서 코팅된 비료 과립의 제법을 위해 공지 및 기술되어 있다. 이들 방법은 특히 균일하고 얇은 코팅이 형성되도록 허용하며, 이의 두께는 통상적으로 약 10 내지 약 150 μm , 바람직하게는 약 10 내지 약 100 μm , 특히 약 20 내지 약 80 μm 이다.

코팅된 비료 과립이 점성 및 케익으로 되려는 경향을 추가로 감소시키기 위해, 과립을 본원에서 기술한 물질로 코팅한 후, 헬석, SiO_2 , Al_2O_3 또는 TiO_2 와 같은 미분 고형물을 도포하는 것이 유리할 수 있다.

코팅된 비료 과립을 경우에 따라, 질화 억제제 또는 성장 조절제와 함께, 종래의 방법으로 토양에 도포하며, 여기에서 이들 과립은 장시간에 걸쳐 영양소를 방출한다. 비료 과립은 특히, 이들 과립이 승온에서 조차 점착성 및 케익으로 되려는 경향이 비교적 낮으며, 이들 과립의 코팅이 전형적으로 이동 및 수송될 때, 특히 신속한 현대적 공정 기계에 의해 도포될 때 발생하는 바와 같은 기계적 응력에 대한 내성을 갖는다는 사실을 특징으로 한다.

본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법으로 제조한 코팅된 비료 과립, 및 본에 따라 코팅된 비료 과립을 토양에 도포하거나, 또는 토양과 혼합하거나, 또는 토양에 혼입시키는 비옥화 방법에 관한 것이다.

하기에서는 일부 실시예를 본원에 첨부한 도면과 함께 사용하여 본 발명을 설명할 것이다.

도 1은 코팅 품질을 결정하기 위한 측정 장치의 개략적 대표도를 도시한다.

도 2는 본 발명에 따라 사용한 폴리에스테르로 코팅된 NPK 비료로부터의 질소 방출을 도시한다.

도 3은 오스모코트(Osmocote)[®] 플러스(Plus) 3-4 M 기재의 코팅을 사용하는 상응하는 질소 방출을 도시한다.

실시예

표 1에 나타낸 방향족 및 지방족 디카르복실산 및 디히드록시 화합물을 표 1에 또한 나타낸 양으로 100 ppm의 테트라부틸 오르토티타네이트(TBOT)(톨루엔 중의 10% 용액으로서 첨가됨)와 함께 4구 플래스크에 넣었고 170 내지 190°C까지 가열하였고, 이 온도에서 3 내지 4시간 동안 반응시켰다. 온도를 연속하여 240°C까지 상승시켰고 과량의 네오펜틸 글리콜을 진공 중에서 증류 제거하였다. 폴리에스테르의 애가를 측정하였고 네오펜틸 글리콜을 첨가하여 24로 하였다.

<분산액의 제조>

코폴리에스테르 PE 1 내지 3(실시예 1 내지 3에서 나타낸 바와 같음)을 110°C에서 반응기에서 용융시켰다. 표 1에 나타낸 피로멜리트산 이우수물(PMDA) 양을 생성된 폴리에스테르 용융물에 첨가하였고, 혼합물을 50 rpm으로 교반하였다. 온도를 180°C까지 서서히 상승시켰고, 표 1에 나타낸 HDI 함량이 될 때까지 헥사메틸렌 디아소시아네이트(HDI)를 0.5 mL 분획으로 첨가하였다. 이 첨가 동안, 토크를 동시에 측정하였고, 50%의 토크(실험실 계량기 RE162 또는 Janke & Kunkel로 측정됨)에 도달하였을 때, 300 mL의 메틸 에틸 케톤을 첨가하였고, 이 동안 문제의 코폴리에스테르를 용해시켰다. 중합체 용액을 40°C까지 냉각시킨 후, 코폴리에스테르의 산 기를 화학양론적 양의 에탄올아민으로 중화시켰다. 이어서, 1 L의 물을 용액으로 부어넣었고 혼합물을 격렬하게 교반하였다. 200 mL의 아세톤을 형성된 분산액에 첨가하였다. 아세톤을 MEK와 함께 연속하여 진공 중에서 60°C에서 증류 제거하였다.

[표 1]

코폴리에스테르	TA(몰%)	AA(몰%)	NPG(몰%)	DEG(몰%)	CHDM(몰%)	PMDA(중량%)	HDI(중량%)
PE1	75	25	100	20	10	4	1.8
PE2	72.5	27.5	100	20	10	4	1.3
Cop3	70	30	110	10	10	4	1.3

TA = 테레프탈산
AA = 아디프산
NPG = 네오펜틸 글리콜
DEG = 디에틸렌 글리콜
CHDM = 시클로헥산디메탄올

상업적으로 시판중인 유동층 피복기에서, 예열된 공기를 사용하여 출발 비료 과립 니트로포스카(Nitrophoska)[®] 퍼펙트(Perfekt)(15 + 5 + 20 + 2)를 유동화시켰고 목적 온도까지 가열하였다. 문제의 수

성 폴리에스테르 분산액을 적합한 노즐을 통해 상부에 분무시켜서, 출발 비료 과립을 코폴리에스테르 코팅으로 코팅시켰다. 분무 속도는 비료의 초기 용해를 피하도록 선택하였다. 상부 분무 공정을 종결한 후, 생성된 코팅된 비료 과립을 유동층에서 약간 오래 수분 동안 건조시켰다.

이로써 주위 온도에서 비점착성인 가공성이 양호한 코팅된 비료 과립이 생성되었다.

영양소 방출을 특징으로 하기 위해, 코팅된 비료 과립을 침출 시험하였다. 이를 종결하기 위해, 시험할 코팅된 비료 과립(1) 시료(10 g)를 도 1에 도시한 장치에 도입시킨 후, 장치를 25°C에서 종류수(2)를 1 mL/분으로 흘려싱시켰다.

수집된 플러싱 액(3)은 그의 영양소 함량(대부분은 질소일 뿐임)을 매일 시험하였고, 결과는 출발 비료 과립 중의 양양소 양에 대한 %로서 나타내었다. 수일에 걸쳐 수행한 시험 결과는 도 2에 도시한 바와 같은 첨부된 침출 곡선에서 집계된다.

도 3은 가교결합된 식물성 유 기재의 비분해성 코팅(Scotts가 시판하는 Osmocote[®] Plus 3-4M)을 갖는 상업적으로 시판중인 제품을 사용하여 달성한 질소 방출에 관한 결과를 도시한다. 본 발명에 따라 코팅된 비료 과립이 현재까지 시판중이었으며 이들의 질소 방출이 만족스러웠던 코팅과 동일하지만, 또한 생분해성이라는 유리한 특징을 가져서 토양에 어떠한 잔류물도 초래하지 않는다는 것이 주지될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 물 20 내지 90 중량%, 및

(B) (a1) (a11) 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 10 내지 95 몰%,

(a12) 방향족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 5 내지 90 몰%, 및

(a13) 슬포네이트-함유 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0 내지 10 몰%

를 포함하는 혼합물(이때, 각 몰%의 합은 100임),

(a2) 디히드록시 화합물, 아미노 알콜 또는 이의 둘 이상의 혼합물(이때, (a1) 대 (a2)의 몰비는 0.4:1 내지 2.5:1에서 선택됨),

(a3) 혼합물 (a1)을 기준하여, 쇄연장제 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0 내지 10 중량%, 및

(a4) 혼합물 (a1)을 기준하여, 에스테르를 형성할 수 있는 3개 이상의 기를 갖는 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0 내지 20 중량%

를 포함하는 혼합물을 반응시켜 수득할 수 있는, 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 생분해성 코폴리에스테르(B) 10 내지 80 중량%

를 포함하며,

지방족(지환족) 및 방향족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위가 임의로 분포되며, 코폴리에스테르의 점도수(25°C에서 0.5 중량%의 코폴리에스테르 농도에서 아-디클로로벤젠/페놀(중량비: 50/50) 중에서 측정됨)가 5 내지 450 mL/g이며, 성분 (a13) 및 (a4)의 양이 각각 동시에 0이 아닌 폴리에스테르 분산액의 비료 과립 코팅용 용도.

청구항 2

(A) 물 20 내지 90 중량%, 및

(B) (a1) (a11) 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 10 내지 95 몰%,

(a12) 방향족 디카르복실산, 이의 에스테르-형성 유도체 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 5 내지 90 몰%, 및

(a13) 슬포네이트-함유 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0 내지 10 몰%

를 포함하는 혼합물(이때, 각 몰%의 합은 100임),

(a2) 디히드록시 화합물, 아미노 알콜 또는 이의 둘 이상의 혼합물(이때, (a1) 대 (a2)의 몰비는 0.4:1 내지 2.5:1에서 선택됨),

(a3) 혼합물 (a1)을 기준하여, 쇄연장제 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0 내지 10 중량%,

(a4) 혼합물 (a1)을 기준하여, 에스테르를 형성할 수 있는 3개 이상의 기를 갖는 화합물 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0 내지 20 중량%, 및

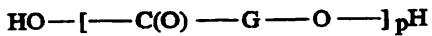
(b1) 혼합물 (a1)을 기준하여, 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 하드록시카르복실산(b1) 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 0.01 중량% 이상 50 중량% 미만

을 포함하는 혼합물을 반응시켜 수득할 수 있는, 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 또는 이들의 유도체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 생분해성 코폴리에스테르(B) 10 내지 80 중량%

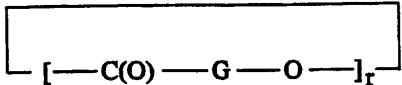
를 포함하며,

지방족(지환족) 및 방향족 카르복실산으로부터 유도된 반복 단위가 임의로 분포되며, 코폴리에스테르의 점도수(25°C에서 0.5 중량%의 코폴리에스테르 농도에서 o-디클로로벤젠/페놀(중량비: 50/50) 중에서 측정됨)가 5 내지 450 mL/g이며, 성분 (a13) 및 (a4)의 양이 각각 동시에 0이 아닌 폴리에스테르 분산액의 비료 과립 코팅용 용도.

<화학식 11a>



<화학식 11b>



상기 식에서,

p는 정수 1 내지 1,500이고,

r은 1, 2, 3 또는 4이고,

G는 페닐렌, $-(\text{CH}_2)_n$ 기(이때, n은 정수 1, 2, 3, 4 또는 5임), $-\text{C}(\text{R})\text{H}$ 기 또는 $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ 기(이때, R은 메틸 또는 에틸임)이다.

청구항 3

제1항 또는 2항에 정의한 코폴리에스테르 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 코팅으로 코팅된 비료 과립.

청구항 4

적어도 1층의 내부층, 및

제1항 또는 2항에 정의한 코폴리에스테르 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 1층의 외부층
을 포함하는 다층 코팅으로 코팅된 비료 과립.

청구항 5

제4항에 있어서, 다층 코팅의 적어도 1층의 내부층이 외부층 중의 코폴리에스테르 또는 이의 둘 이상의 혼합물과는 상이한 1종 이상의 생분해성 물질을 포함하는 비료 과립.

청구항 6

제1항 또는 2항에 정의한 수성 폴리에스테르 분산액을 출발 비료 과립에 도포하는 것을 포함하는 코팅된 비료 과립의 제조 방법.

청구항 7

외부층 중의 코폴리에스테르 또는 이의 둘 이상의 혼합물과는 상이한 1종 이상의 생분해성 물질을 포함하는 1종 이상의 분산액을 도포한 후, 제1항 또는 2항에 정의한 수성 폴리에스테르 분산액을 추가로 도포하는 것을 포함하는 다층 코팅으로 코팅된 비료 과립의 제조 방법.

청구항 8

제6항 또는 7항에 있어서, 출발 비료 과립을 유동화 가스로 유동화시켜 생성된 유동층을 10 내지 110°C에서 제1항 또는 2항에 정의한 수성 폴리에스테르 분산액으로 분무시키거나, 또는 외부층 중의 코폴리에스테르와는 상이한 1종 이상의 생분해성 물질을 포함하는 1종 이상의 분산액으로 우선 분무시킨 후 생성된 과립을 제1항 또는 2항에 정의한 수성 폴리에스테르 분산액으로 분무시키는 방법.

청구항 9

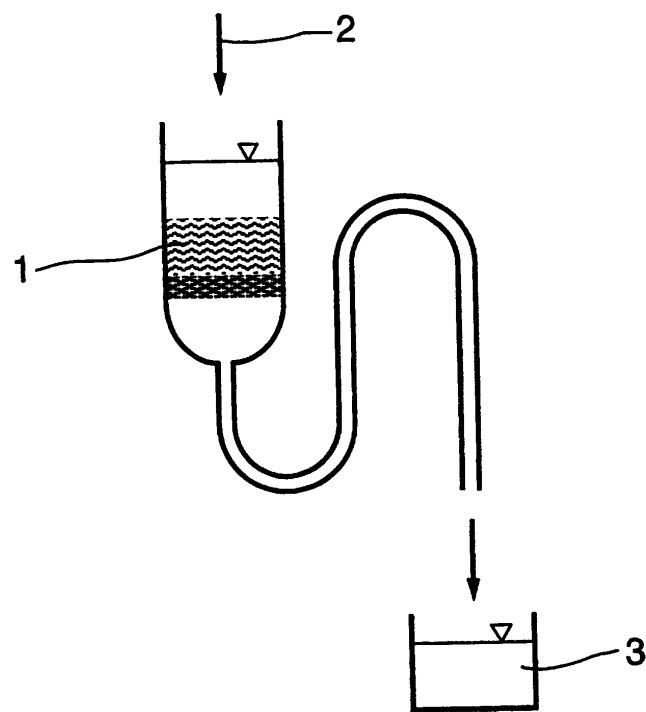
제6항 내지 8항 중 어느 한 항에 정의된 방법으로 수득할 수 있는 코팅된 비료 과립.

청구항 10

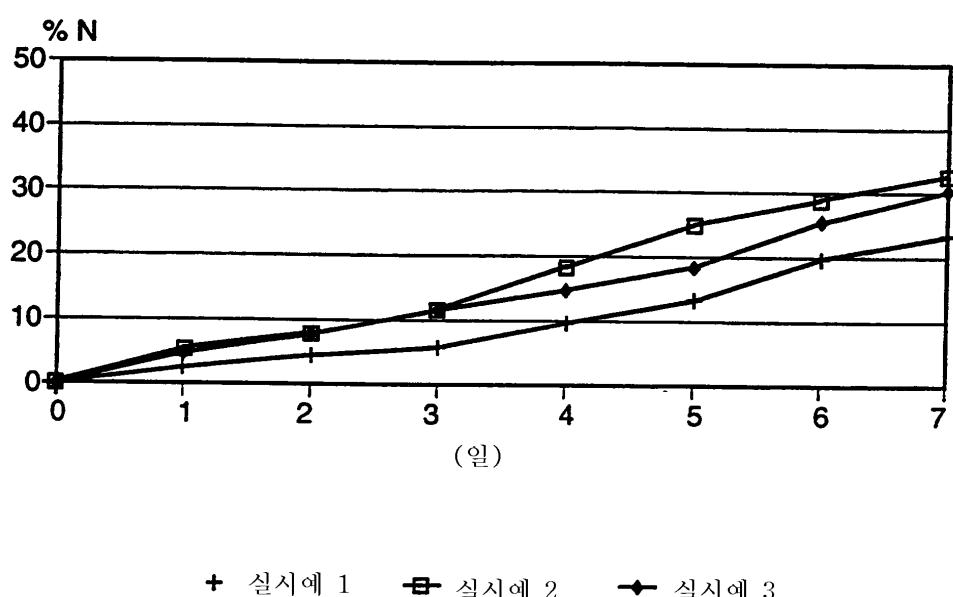
제3항 내지 5항 및 9항 중 어느 한 항에 정의된 코팅된 비료 과립을 토양에 도포하거나, 또는 토양과 혼합하거나, 또는 토양에 흡입시키는 것을 포함하는 토양의 비옥화 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

