



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0040731
(43) 공개일자 2024년03월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>A01N 25/04</i> (2006.01) <i>A01N 47/06</i> (2006.01)
 <i>A01N 47/36</i> (2006.01) <i>A01P 13/00</i> (2006.01)
 <i>B65D 77/00</i> (2017.01) <i>B65D 85/82</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>A01N 25/04</i> (2013.01)
 <i>A01N 47/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7002033
 (22) 출원일자(국제) 2022년08월08일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년01월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/030312
 (87) 국제공개번호 WO 2023/017809
 국제공개일자 2023년02월16일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2021-131666 2021년08월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 이시하라 산교 가부시끼가이샤
 일본 오오사카시 니시꾸 에도보리 1쪼메 3방 15고</p> <p>(72) 발명자
 고바야시, 유스케
 일본 5500002 오오사카후 오오사카시 니시꾸 에도보리 1쪼메 3방 15고 이시하라 산교 가부시끼가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 이제형, 이석재</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 수지제 농약 용기의 변형 방지 방법

(57) 요약

농약 유성 현탁제는 액상 농약 제제품 중에서도 자주 이용되는 제제 형태이지만, 그것을 충전하는 용기로서 수지제 농약 용기를 채용하면, 보존 중이나 운반 중에 용기의 변형이나 파손이 발생하는 경우가 있다. 특정한 산화방지제를 사용하는 것에 주목하여, 농약 유성 현탁제의 유성 성분의 산화를 억제함으로써 화학적으로 안정한 유성 현탁제를 조제하고, 그것을 수지제 농약 용기에 충전함으로써, 당해 용기의 변형을 방지하는 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

A01N 47/36 (2013.01)

A01P 13/00 (2021.08)

B65D 77/00 (2018.01)

B65D 85/82 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법으로서, 당해 수지제 농약 용기에 충전하는 농약 유성 현탁제가 (1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 함유하는 것인, 상기 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화 방지제가 페놀 유도체 및 갈산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 방지제가 페놀 유도체인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페놀 유도체가 디부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔, 2,5-디-tert-아밀히드로퀴논, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸) 및 비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)설피드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유성 성분이 식물유, 알킬에스테르화된 식물유, 광물유 및 방향족유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유성 성분이 지방산글리세라이드인, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 지방산글리세라이드가 α -리놀렌산, 리놀레산, 올레산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 아라키드산, 에이코센산, 베헨산, 에루스산, 리그노세르산, 에루크산 및 리시놀산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 지방산의 글리세라이드인, 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 지방산글리세라이드가 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드 또는 그들의 혼합물인, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화 방지제와 상기 유성 성분의 중량비가 0.01:99.99 내지 15:85인, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농약 유성 현탁제를 상기 수지제 농약 용기에 충전한 후, 추가로 용기 내의 공간부의 가스를 질소 가스로 치환하는, 방법.

청구항 11

(1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸으로 이루어지는 군에서

선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 함유하는 농약 유성 현탁제로서, 수지제 농약 용기에 충전된 후에 용기 내에서 발생하는 유성 성분의 산화가 억제된, 수지제 농약 용기의 변형 방지용의, 상기 농약 유성 현탁제.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 산화 방지제가 페놀 유도체 및 갈산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 농약 유성 현탁제.

청구항 13

수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법으로서,

(1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 혼합하여 농약 유성 현탁제를 조제하고,

이어서 당해 농약 유성 현탁제를 수지제 농약 용기에 충전하고,

충전 후에 수지제 농약 용기 내부의 산소가 소비되는 것에 의한 당해 수지제 농약 용기 내의 감압을 억제하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 산화 방지제가 페놀 유도체 및 갈산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 농약 유성 현탁제를 충전한 후, 상기 수지제 농약 용기의 공간 부분에 질소 가스를 공급하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법, 및 그 방법에 사용되는 농약 유성 현탁제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 농약의 액상 제제품의 용기에는, 통상 가공의 용이성, 경량성, 가스 배리어성, 유리병과 같이 쉽게 깨지지 않는 등의 편리성이 우수한 수지제 용기가 많이 채용되고 있다. 한편, 농약의 액상 제제품 중에서도, 유성 현탁제는 농약의 유효 성분을 유성 성분에 분산시킨 제제이며, 유성 성분을 살포액 중에 균일하게 분산시킬 목적으로 첨가한 계면 활성제의 작용에 의해, 작물에 대한 부착성이나 침투성이 우수해지는 점에서, 살포액에 전착제의 가용(加用)은 불필요로 하여, 액상 농약 제제품 중에서도 자주 이용되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 포름알데히드 도너 화합물, 및 갈산에스테르, 페놀 유도체, L-아스코르브산 및 그들의 염 및 유도체, 그리고 토크페롤 및 그들의 유도체로부터 선택되는 항산화제를 함유하는 살균성 조성물을 사용하여, 연료나 윤활제와 같은 공업 제품의 보존 중 및 수송 중의 네크인 효과의 문제를 저감시키는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에는, 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 용기에 관한 기재는 없다.

[0004] 특허문헌 2에는, 액상 약제를 플라스틱 용기에 채워 보존할 때의 플라스틱 용기의 변형 방지 방법으로서, 액상 약제의 용존 산소 농도를 30ppm 이하로 하는 것이 기재되고, 용존 산소 농도를 저감시키는 구체적인 방법로서는, 약제액 중에 질소 가스 등의 불활성 가스를 취입하는 방법, 불활성 가스 분위기 하에서 가열하는 방법, 및 감압한 후 불활성 가스로 상압으로 되돌리는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 유기 용매를 포함하는 액상 약제를 조제 후, 탈기 처리를 행하고, 상압 혹은 가압 하에 있어서 정치 혹은 교반하여 상기 액상 약제에 기체를 재용해시키고, 액상 약제 내의 기체량을 일정 이상의 상태로 되돌려, 액상 약제 내의 용존 기체량을 조정함으로써 용기의 변형을 방지하는 방법이 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에는, 농약 유성 현탁제에 산화 방지제로서, 디부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔, t-부틸히드

로퀴논이나 갈산프로필을 첨가할 수 있는 것이 기재되고, 인용 문헌 5에는 안정제로서 디부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔 및 에피클로로히드린을 첨가할 수 있는 것이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 4 및 특허 문헌 5에는, 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 용기에 관한 기재는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-82595호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-97103호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2017-114506호 공보
- (특허문헌 0004) 중국 특허 출원 공개 공보 제101785455호
- (특허문헌 0005) 중국 특허 출원 공개 공보 제107439578호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 농약 유성 현탁제는 전술한 바와 같이, 액상 농약 제제품 중에서도 자주 이용되는 제제 형태이지만, 그것을 충전하는 용기로서 수지제 용기를 채용하면, 보존 중이나 운반 중에 용기의 변형이나 파손이 발생하는 경우가 있어, 이것을 방지하는 것을 과제로서 들 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 전술한 과제를 해결하기 위해 연구한 결과, 농약 유성 현탁제 중의 유성 성분은, 공기 중의 산소, 습기, 열, 광, 금속 이온, 미생물 등의 작용에 의해 산화되는 성질을 갖고, 특히 광이나 열에 의해 산화가 촉진되는 것에 주목하여, 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 용기의 보존 상태에 따라서는, 용기 내의 공간에 존재하는 산소가 유성 성분과 반응함으로써 산소가 소비되거나 하여, 용기 내가 감압 상태로 되어, 용기의 변형이나 파손이 발생하는 것이 아닐까라는 생각에 이르렀다. 그리고, 그 과제의 해결 수단으로서, 특정한 산화 방지제를 사용하는 것에 주목하여, 농약 유성 현탁제의 유성 성분의 산화를 억제함으로써 화학적으로 안정한 유성 현탁제를 조제하고, 그것을 수지제 용기에 충전함으로써, 당해 용기의 변형을 방지할 수 있다는 지견을 얻어, 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따르면, 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명은, 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법으로서, 당해 수지제 농약 용기에 충전하는 농약 유성 현탁제가 (1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 함유하는 것인, 상기 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법에 관한 것이다.
- [0012] 또한 본 발명은, (1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 함유하는 농약 유성 현탁제로서, 수지제 농약 용기에 충전된 후에 용기 내에서 발생하는 유성 성분의 산화가 억제된, 수지제 농약 용기의 변형 방지용의, 상기 농약 유성 현탁제에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명에 있어서, 수지제 농약 용기의 변형이란, 용기의 형상에, 농약 유성 현탁제를 충전한 시점의 상태로부터 팽임, 수축, 변형, 파손, 균열 등이 발생하여, 복원되지 않는 상태를 가리킨다.
- [0014] 본 발명에 있어서의 농약 유효 성분으로서, 유성 현탁제로 조제 가능한 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 니코솔푸론, 플라자솔푸론, 톨피라레이트, 티아페나실, 메소트리온, 아트라진, 브로복시닐, 터부틸라진,

아세트클로르, 메틸라클로르, 클로르플루아주론, 포스티아제이트, 플로니카미드, 시클라닐리프롤, 이소페타미드, 시아조파미드, 피리오페논, 플루아지남 등을 들 수 있다.

- [0015] 그 중에서도, 니코솔푸론, 플라자솔푸론, 톨피라레이트, 플로니카미드, 이소페타미드, 시아조파미드, 피리오페논 또는 플루아지남이 바람직하고, 니코솔푸론 또는 톨피라레이트가 보다 바람직하다.
- [0016] 본 발명에 있어서의 유성 성분으로서는, 농약 유성 현탁제가 수지제 농약 용기에 충전된 후, 용기 내의 산소와 반응하는 부위로서 불포화 탄화수소를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 식물유, 알킬에스테르화된 식물유, 광물유, 방향족유를 들 수 있고, 이들을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0017] 식물유 또는 알킬에스테르화된 식물유로서는, 대두유, 채종유, 톨유, 올리브유, 피마자유, 파파야유, 동백유, 야자유, 팜유, 참깨유, 옥수수유, 미유, 피넛유, 면실유, 아마인유, 해바라기유, 님유, 홍화유 및 그들의 알킬에스테르유를 들 수 있고, 그 중에서 채종유, 옥수수유, 대두유 및 그들의 메틸에스테르유가 바람직하다.
- [0018] 또한, 유성 성분으로서, 지방산글리세라이드를 사용할 수 있다. 지방산글리세라이드는, 예를 들어 식물유로부터 얻는 것이 가능하다. 지방산의 치환수는 임의이며, 모노글리세라이드, 디글리세라이드 또는 트리글리세라이드를 들 수 있다. 디글리세라이드 또는 트리글리세라이드인 경우, 동일하거나 또는 다른 지방산의, 임의의 위치에 치환된 것이어도 되고, 다른 지방산이 치환되는 경우, 그들은 불포화 지방산과 포화 지방산 중 어느 것이어도 된다. 또한, 2종류 이상의 지방산글리세라이드를 혼용할 수도 있다.
- [0019] 상기 지방산으로서, α-리놀렌산, 리놀레산, 올레산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스탄, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 아라키드산, 에이코센산, 베헨산, 에루크산, 리그노세르산, 에루크산, 리시놀산 등을 들 수 있고, 그 중에서 리놀레산, 올레산, 팔미트산, 스테아르산, 에루크산이 바람직하다. 또한, 지방산 부분이 알킬에스테르화된 알킬에스테르화지방산글리세라이드가 바람직하고, 메틸화지방산글리세라이드가 특히 바람직하다.
- [0020] 광물유로서는, 기계유, 파라핀 오일 및 나프텐 오일을 들 수 있고, 그 중에서 파라핀 오일이 바람직하다. 광물유는 주로 포화 탄화수소를 포함하는 것이지만, 불포화 탄화수소가 혼재되어 있는 경우가 있어, 본 발명의 대상으로 된다.
- [0021] 방향족유로서는, 솔벤트 나프타, 크실렌을 들 수 있고, 그 중에서 솔벤트 나프타가 바람직하다.
- [0022] 본원 발명에 있어서의 산화 방지제로서는, 예를 들어 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸을 들 수 있다.
- [0023] 산화 방지제는 제제 중에 첨가함으로써 목적으로 하는 효과가 얻어지지만, 산화 방지제를 제제 중에 용해시킨 상태가 바람직하고, 본 발명의 농약 유성 현탁 제제는 기름을 베이스로 한 농약 제제인 점에서, 친유성의 산화 방지제가 특히 바람직하다.
- [0024] 페놀 유도체로서는, 예를 들어 디부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔, 2,5-디-tert-아밀히드로퀴논, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)술피드를 들 수 있고, 그 중에서 디부틸히드록시톨루엔이 바람직하다.
- [0025] 갈산에스테르로서는, 예를 들어 갈산메틸, 갈산에틸, 갈산2-히드록시에틸, 갈산프로필, 갈산이소프로필, 갈산부틸을 들 수 있고, 그 중에서 갈산프로필이 바람직하다.
- [0026] 산화 방지제로서는, 특히 디부틸히드록시톨루엔이 바람직하다.
- [0027] 본 발명에 있어서의 산화 방지제는, 첨가량이 미량이라도 원하는 효과가 얻어지지만, 장기간에 걸쳐 수지제 농약 용기의 변형을 억제하기 위한, 산화 방지제와 유성 성분의 중량비는 통상 0.0001:99.9999 내지 30:70이며, 바람직하게는 0.001:99.999 내지 20:80이며, 보다 바람직하게는 0.01:99.99 내지 15:85이다.
- [0028] 본 발명에 있어서 농약 유성 현탁제를 충전하는 수지제 농약 용기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐리덴, 니트릴 수지, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌 비닐알코올 수지, 퍼플루오로알콕시불소 수지 등의 재료로부터 다이렉트 블로우 성형법이나 연신 블로우 성형법 등에 의해 공업적으로 생산되는 수지제 농약 용기가 바람직하다. 용량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100mL, 500mL, 1L, 5L, 10L, 20L, 200L 및 1000L 등을 들 수 있고, 500mL, 1L 및 5L가 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 농약 유성 현탁제에 있어서의 농약 유효 성분, 유성 성분 및 산화 방지제의 배합 비율은, 각각의 중

류, 성상 등에 따라서 적절히 변경하는 경우가 있고, 일률적으로 규정할 수 없지만, 예를 들어 이하와 같다.

- [0030] 농약 유효 성분은 0.1 내지 80중량부이며, 바람직하게는 0.5 내지 50중량부이며, 더욱 바람직하게는 2 내지 35중량부이다.
- [0031] 유성 성분은 1 내지 99중량부이며, 바람직하게는 5 내지 95중량부이며, 보다 바람직하게는 15 내지 75중량부이다.
- [0032] 산화 방지제는 0.001 내지 10중량부이며, 바람직하게는 0.01 내지 10중량부이며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3중량부이다.
- [0033] 본 발명의 농약 유성 현탁제는 계면 활성제, 동결 방지제, 침강 방지제, 소포제, 용제 등의 제제 보조제를, 필요에 따라서 적절히 첨가할 수 있다.
- [0034] 상기 계면 활성제로서는, 예를 들어 지방산염, 벤조산염, 알킬술포숙신산염, 디알킬술포숙신산염, 알킬황산에스테르염, 알킬황산염, 알킬디글리콜에테르황산염, 알코올황산에스테르염, 알킬술포산염, 알킬아릴술포산염, 알킬디페닐에테르디술포산염, 폴리스티렌술포산염, 알킬인산에스테르염, 알킬아릴인산염, 스티릴아릴인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산염, 폴리옥시에틸렌스티릴아릴에테르황산염, 폴리옥시에틸렌스티릴아릴에테르황산암모늄염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴인산에스테르염, 폴리옥시에틸렌스티릴아릴에테르인산에스테르 또는 그의 염과 같은 음이온계의 계면 활성제; 소르비탄지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 지방산폴리글리세라이드, 지방산알코올폴리글리콜에테르, 아세틸렌글리콜, 아세틸렌알코올, 옥시알킬렌 블록 폴리머, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌스티릴아릴에테르, 폴리옥시에틸렌알릴페닐에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜알킬에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세린지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시에틸렌피마자유, 폴리옥시프로필렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르, 폴리옥시에틸렌메틸폴리실록산과 같은 비이온계의 계면 활성제; 알콕실화지방족 아민과 같은 양이온계의 계면 활성제; 등을 들 수 있고, 필요에 따라서 이들의 2종 이상을 혼용해도 된다. 당해 계면 활성제의 배합 비율은 0 내지 80중량부이며, 바람직하게는 5 내지 70중량부이다.
- [0035] 상기 동결 방지제로서는, 2가 알코올이 바람직하고, 구체적으로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜을 들 수 있고, 그 중에서도 프로필렌글리콜을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 2가 알코올은 점도 저감제로서의 작용도 갖고, 동결 방지 효과에 더하여, 농약 유성 현탁제의 점도를 저감시켜, 유동성이 개선되는 경우가 있다. 동결 방지제의 배합 비율은 통상 2 내지 30중량부이며, 바람직하게는 5 내지 10중량부이다.
- [0036] 상기 침강 방지제로서는, 예를 들어 크산탄검, 램잔검, 로커스트빈검, 카라기난, 켈란검 등의 천연 다당류; 폴리아크릴산소다 등의 합성 고분자류; 카르복시메틸셀룰로오스 등의 반합성 다당류; 알루미늄타그네슈실리케이트, 스택타이트, 벤토나이트, 핵토라이트, 건식법 실리카, 유기 벤토나이트, 유기 핵토라이트 등의 광물질 미분말, 알루미늄 졸 등을 들 수 있고, 필요에 따라서 이들 2종 이상을 혼용해도 된다. 침강 방지제의 배합 비율은 통상 0.01 내지 10.0중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5.0중량부이다.
- [0037] 소포제로서는, 예를 들어 유효 성분으로서 폴리디메틸실록산을 포함하는 실리콘계 소포제, 실리카 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 상품명 SILCOLAPSE 432(Bluestar silicones사제), 상품명 SILFOAM SC 120(아사히 가세이바커 실리콘사제), 상품명 SAG 47, SAG 1538, SAG 1572(모멘티브사제) 등을 들 수 있고, 필요에 따라서 실리카를 혼용해도 된다. 소포제의 배합 비율은 통상 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2.0중량부이다.
- [0038] 용제로서는, 예를 들어 물, 디옥산, 아세톤, 이소프로판, 메틸이소부틸케톤, 클로로벤젠, 시클로헥산, 디메틸술포폭시드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸C8-C12아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 2-에틸헥산올, γ -부티로락톤, 알코올, 아세트산, 부티르산, 락트산, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 락트산디메틸, 벤젠, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌 등을 들 수 있고, 필요에 따라서 이들 2종 이상을 혼용해도 된다. 용제의 배합 비율은 통상 0.1 내지 30중량부, 바람직하게는 0.5 내지 20중량부이다.
- [0039] 본 발명의 농약 유성 현탁제의 제조 방법으로서, 당해 기술 분야에 있어서의 통상적인 방법에 준하여 행할 수 있지만, 예를 들어 계면 활성제와 침강 방지제나 안정화제를 유성 성분에 첨가하여 혼합한 후, 농약 유효 성분을 첨가하고, 필요에 따라서 기타 보조제도 첨가하여 균질기 등으로 예비 분쇄 후, 지르콘 비즈 등을 사용하여, 습식 분쇄기에 의해 소정의 입자경까지 미분쇄한 후, 증점제 등의 보조제를 첨가하여 혼합하는 방법이나, 농약 유효 성분을 계면 활성제 등의 보조제와 함께 건식 분쇄한 것을, 계면 활성제와, 침강 방지제와 기타 보조제를

용해시킨 유성 성분에 첨가하여 균질기 등으로 예비 분쇄 후, 글래스 비즈 등을 사용하여 습식 분쇄기에 의해 소정의 입자경까지 미분쇄한 후, 필요에 따라서 증점제나 안정화제 등의 보조제를 첨가하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 농약 유효 성분의 입자경은 통상 0.1 내지 5 μ m 전후까지 분쇄하는 것이 바람직하고, 농약 유효 성분의 물성에 따라서 입자경을 변화시키는 것이 바람직하다.

- [0040] 본 발명의 농약 유성 현탁제를 제조할 때에 사용할 수 있는 분쇄기로서는, 비즈 밀, 진동 밀, 유성 밀 등의 습식 분쇄기를 들 수 있지만, 예를 들어 페인트 셰이커(도요 셰이키 셰이사쿠쇼제), 분쇄 나노타로 NP-100(THINKY 사제), 다이노밀 KD형(WAB사제), 레이디밀 RMH형(아이맥스사제) 등을 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 비즈로서는 글래스 비즈, 지르코니아 비즈, 지르콘 비즈 등을 들 수 있다. 비즈 입자경으로서 0.01 내지 1.5mm의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 1.0mm의 범위의 것이 보다 바람직하다. 입자경이 작은 비즈를 사용함으로써, 평균 입자경이 작은 농약 유성 현탁제를 제조할 수 있다.
- [0041] 농약 유효 성분의 평균 입자경은, 예를 들어 마이크로트랙 MT3300-EXII(닛키소사제), Mastersizer 3000(Malvern사제) 등의 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 측정은, 마이크로트랙 MT3300-EXII를 사용하는 경우, 시료를 n-헥산과 같은 유기 용제에 분산시켜 행할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 농약 유성 현탁제의 점도는, 예를 들어 TVB-10형 점도계(도끼 산교사제), Brook Field 점도계(Brook Field사제)로 측정할 수 있다. 측정은, TVB-10형 점도계를 사용하는 경우, 시료 액온 20℃, 회전수 60rpm, 로터 M2 또는 M3을 사용하여 행할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 있어서는, 농약 유성 현탁제를 수지제 농약 용기에 충전한 후, 카트리지식 질소 붐베(나리카사제)와 같은 장치로부터 질소 가스를 용기의 공간 부분에 공급함으로써, 용기의 공간 부분을 질소로 치환할 수 있다. 질소 치환한 용기는, 인덕션 라이너(DGF-500형, 란즈위크사제)와 같은 장치로 밀폐할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 바람직한 양태를 이하에 기재한다.
- [0045] [1] 농약 유성 현탁제를 충전한 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법으로서, 당해 수지제 농약 용기에 충전하는 농약 유성 현탁제가 (1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀴으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 함유하는 것인, 상기 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법.
- [0046] [2] 상기 산화 방지제가 페놀 유도체 및 갈산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1]에 기재된 방법.
- [0047] [3] 상기 페놀 유도체가 디부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔, 2,5-디-tert-아밀히드로퀴논, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸) 및 비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)술피드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 또는 [2]에 기재된 방법.
- [0048] [4] 상기 갈산에스테르가 갈산메틸, 갈산에틸, 갈산2-히드록시에틸, 갈산프로필, 갈산이소프로필 및 갈산부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 또는 [2]에 기재된 방법.
- [0049] [5] 상기 유성 성분이 식물유, 알킬에스테르화된 식물유, 광물유 및 방향족유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 내지 [4]에 기재된 방법.
- [0050] [6] 상기 식물유 또는 알킬에스테르화된 식물유가 대두유, 채종유, 톨유, 올리브유, 피마자유, 파파야유, 동백유, 야자유, 팜유, 참깨유, 옥수수유, 미유, 피넛유, 면실유, 아마인유, 해바라기유, 님유, 홍화유 및 그들의 알킬에스테르유로 이루어지는 군에서 선택되는, [5]에 기재된 방법.
- [0051] [7] 상기 광물유가 기계유, 파라핀 오일 및 나프텐 오일로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [5]에 기재된 방법.
- [0052] [8] 상기 방향족유가 솔벤트 나프타 및 크실렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [5]에 기재된 방법.
- [0053] [9] 상기 유성 성분이 지방산글리세라이드인, [1] 내지 [4]에 기재된 방법.
- [0054] [10] 상기 지방산글리세라이드가 α -리놀렌산, 리놀레산, 올레산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 아라키드산, 에이코센산, 베헨산, 에루스산, 리그노세르산, 에루크산 및 리

시놀산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 지방산의 글리세라이드인, [9]에 기재된 방법.

- [0055] [11] 상기 지방산글리세라이드가 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드 또는 그들의 혼합물인, [9] 또는 [10]에 기재된 방법.
- [0056] [12] 상기 산화 방지제와 상기 유성 성분의 중량비가 0.01:99.99 내지 15:85인, [1] 내지 [11]에 기재된 방법.
- [0057] [13] 상기 농약 유성 현탁제를 수지제 농약 용기에 충전한 후, 추가로 용기 내의 공간부의 가스를 질소 가스로 치환하는, [1] 내지 [12]에 기재된 방법.
- [0058] [14] 상기 농약 유효 성분이 니코솔푸론, 플라자솔푸론, 톨피라레이트, 티아페나실, 메소트리온, 아트라진, 브로목시닐, 터부틸라진, 아세트클로르, 메톨라클로르, 클로르플루아주론, 포스티아제이트, 플로니카미드, 시클라닐리프롤, 이소페타미드, 시아조파미드, 피리오페논 또는 플루아지남인, [1] 내지 [13]에 기재된 방법.
- [0059] [15] 상기 농약 유효 성분이 니코솔푸론 및 톨피라레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 내지 [13]에 기재된 방법.
- [0060] [16] 상기 [1] 내지 [15]에 기재된, 수지제 농약 용기의 변형 방지용의, 농약 유성 현탁제.
- [0061] [17] 수지제 농약 용기의 변형을 방지하는 방법으로서, (1) 농약 유효 성분, (2) 유성 성분 그리고 (3) 페놀 유도체, 갈산에스테르 및 에톡시퀸으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화 방지제를 혼합하여 농약 유성 현탁제를 조제하고,
- [0062] 이어서 당해 농약 유성 현탁제를 수지제 농약 용기에 충전하고,
- [0063] 충전 후에 수지제 농약 용기 내부의 산소가 소비되는 것에 의한 당해 수지제 농약 용기 내의 감압을 억제하는, 방법.
- [0064] [18] 상기 산화 방지제가 페놀 유도체 및 갈산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [17]에 기재된 방법.
- [0065] **실시예**
- [0066] 이하에, 본 발명에 관한 실시예를 기재하지만, 이들이 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 먼저, 제제예를 기재한다.
- [0067] 제제예
- [0068] 하기 표 A에 나타내는 양의 각 성분을, 균질기 ULTRA-TURRAX T25basic(IKA사제)로 혼합 분쇄하여, 유성 현탁제를 조제한다. 표 A 중의 숫자는 중량부를 나타낸다. 표 A 중의 (C) 성분인 계면활성제 (C1) 내지 (C7)은 각각 표 B에 나타낸 것이며, 또한 표 A 중에 기재한 상품의 성분은 각각 이하의 것이다.
- [0069] · 상품명 「SAG47」 : 실리콘계 소포제(모멘티브사제)
- [0070] · 상품명 「Agnique ME 18RD-F」 : C16-18 포화 지방산과 C18 불포화 지방산의 메틸에스테르(BASF사제)

[0071] · 상품명 「콘 셸러드유」 : 트리아실글리세롤(보소 유사사제)

표 A

성분		제제예			
		1	2	3	4
(a)	톨피라레이트	12.0	3.0	—	10.0
(b)	니코솔푸론	12.0	3.0	6.0	—
(c)	(c)-1	10.5	12.0	10.0	3.0
(c)	(c)-2	1.2	—	1.0	—
(c)	(c)-3	—	5.0	—	—
(c)	(c)-4	—	—	15.0	—
(c)	(c)-5	3.0	—	—	10.0
(c)	(c)-6	3.3	—	2.0	—
(c)	(c)-7	—	1.0	—	2.0
(d)	건식법 실리카	3.0	—	—	—
(e)	유기 벤토나이트	1.5	1.0	1.0	1.0
(f)	SAG47	—	0.5	—	—
(g)	2-에틸헥산올	—	—	7.2	—
(h)	Agnique ME 18RD-F	54.7	—	65.4	72.0
(h)	콘 셸러드유	—	70.5	—	—

[0072]

표 A 계속

성분		제제예			비교예
		5	6	7	1
(a)-2	플로니카미드	24.0	—	—	—
(a)-3	아트라진	—	24.0	—	—
(a)-4	브로목시닐	—	—	24.0	—
(a)-5	글리포세이트	—	—	—	24.0
(c)	(c)-1	—	—	—	—
(c)	(c)-2	1.2	1.2	1.2	1.2
(c)	(c)-3	—	—	—	—
(c)	(c)-4	—	—	—	—
(c)	(c)-5	3.0	3.0	3.0	3.0
(c)	(c)-6	3.3	3.3	3.3	3.3
(c)	(c)-7	—	—	—	—
(d)	건식법 실리카	3.0	3.0	3.0	3.0
(e)	유기 벤토나이트	1.5	1.5	1.5	1.5
(f)	SAG47	—	—	—	—
(g)	2-에틸헥산올	—	—	—	—
(h)	Agnique ME 18RD-F	54.7	54.7	54.7	54.7
(h)	콘 셸러드유	—	—	—	—

[0073]

표 B

표기	성분명
(c)-1	폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르
(c)-2	폴리옥시에틸렌피마자유
(c)-3	폴리옥시에틸렌알릴페닐에테르
(c)-4	폴리옥시에틸렌알킬아민
(c)-5	폴리옥시에틸렌알킬에테르
(c)-6	알킬벤젠술폰산칼슘
(c)-7	알킬벤젠술폰산나트륨

[0074]

[0075] 다음에 시험예를 기재한다.

[0076] 시험예 1

[0077] 이하와 같이, 농약 유효 성분이 있는 유성 현탁제와, 농약 유효 성분이 없는 유성 현탁제를 조제하였다.

[0078] [농약 유효 성분 있음]

[0079] 농약 유효 성분(톨피라레이트 12.0중량부, 니코솔푸론 12.0중량부), 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르 10.5중량부, 폴리옥시에틸렌피마자유 1.2중량부, 알킬벤젠술폰산칼슘 3.3중량부, 유기 벤토나이트 1.5중량부, 폴리옥시에틸렌모노알킬에테르 3.0중량부, 건식법 실리카 3.0중량부를 혼합하고, Agnique ME18RD-F(상품명: C16-18 포화 지방산과 C18 불포화 지방산의 메틸에스테르, BASF사제)를 54.7중량부 첨가하여 1L가 되도록 조제하였다. 그 후, 균질기 ULTRA-TURRAX T25basic(IKA사제)에 의해 혼합 분쇄하고, 농약 유효 성분의 입자경이 5 µm 이하가 되도록 비즈 밀로 추가로 분쇄하여 유성 현탁제를 얻었다.

[0080] [농약 유효 성분 없음]

[0081] 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르 6.2중량부, 폴리옥시에틸렌피마자유 0.7중량부, 알킬벤젠술폰산칼슘 1.9중량부, Agnique ME18RD-F(상품명: C16-18 포화 지방산과 C18 불포화 지방산의 메틸에스테르, BASF사제)를 79.2중량부 가하여 1L가 되도록 조제하고 나서, 균질기 ULTRA-TURRAX T25basic(IKA사제)에 의해 혼합 분쇄하여 유성 현탁제를 얻었다.

[0082] 각 유성 현탁제에, 제1표에 나타난 산화 방지제(디부틸히드록시톨루엔 또는 아스코르브산)를 첨가, 혼합하여 시험 샘플을 조제하고 나서, 용량 500ml의 폴리에틸렌제 보틀 용기(형식 번호: NSW-500-2(M) 보틀, 도토 세이케이 가부시키키가이사제)에 각각 200ml씩 충전하였다. 인덕션 라이너로 보틀 용기를 밀봉하기 전에 산소 농도 측정용 칩을 공간부에 장착함과 함께, 일부 샘플은 보틀 용기 공간 부분에 질소 가스(카트리지식 실험용 기체(나리카사제))를 사용하여 보틀 용기 공간부의 가스를 질소 가스로 치환하고, 인덕션 라이너(DGF-500형, 란즈워크사)로 밀폐하여, 실온에서 863일간 보관하였다. 보관 후, 보틀 용기의 외관을 하기 기준으로 조사하고, 보틀 용기 내의 산소 농도도 측정하였다. 조사 결과는 제1표에 나타났다.

[0083] 보틀 용기의 외관 ○: 변화가 없거나 미미함, ×: 동체 부분에 큰 패임 있음

제1표

농약 유효 성분	산화 방지제명	첨가량 (중량부)	외관	산소 농도
				863일 후
있음	디부틸히드록시톨루엔 [BHT]	0.2	○	15.4%
	BHT+ 질소 치환	0.02	○	0.7%
	아스코르브산	0.02	×	0.8%
없음	디부틸히드록시톨루엔 (BHT)	0.2	○	13.2%
		0.02	×	1.5%
있음	무가용	—	×	1.2%

[0084]

[0085] 시험예 1의 결과로부터, 장기 보존 조건 하에서, 본 발명의 산화 방지제를 0.2중량부 포함함으로써 보틀 용기의 변형이 억제되었다. 또한, 산화 방지제를 0.02중량부 포함하고, 보틀 용기 내의 공기를 질소 치환함으로써도 보틀 용기의 변형이 억제되었다. 또한, 제제 중에 농약 유효 성분을 포함하는 쪽이, 산소 농도가 조금 높았다.

[0086] 시험예 2

[0087] 시험예 1과 동일한 방법으로 유성 현탁제를 조제하고, 제2표에 나타난 산화 방지제 0.01중량부 내지 3.0중량부를 첨가, 혼합한 후, 보틀 용기의 외관 및 보틀 용기 내의 산소 농도를 측정하였다. 조사 결과는 제2표에 나타났다.

제2표

농약 유효 성분	산화 방지제명	첨가량 (중량부)	외관	산소 농도
				140일 후
있음	디부틸히드록시톨루엔 (BHT)	3.0	○	14.7%
		0.2	○	13.2%
		0.1	○	13.9%
		0.01	○	10.3%
	아스코르브산	3.0	○	7.2%
		0.2	×	0.16%
		0.1	×	0.23%
		0.01	×	0.14%
	갈산프로필	0.2	○	9.4%
	에톡시퀸	0.2	○	12.0%
질소 치환	—	○	0.19%	
무가용	—	×	0.72%	
없음	디부틸히드록시톨루엔 (BHT)	3.0	○	9.4%
		0.2	○	7.7%
		0.1	○	5.2%
		0.01	×	—
	아스코르브산	3.0	×	0.29%
		0.2	×	0.28%
		0.1	×	0.23%
		0.01	×	—
	질소 치환	—	○	0.25%
	무가용	—	×	0.77%

[0088]

[0089]

시험예 2의 결과로부터, 장기 보존 조건 하(140일)에 있어서, 본 발명의 산화 방지제인 디부틸히드록시톨루엔을 0.01 내지 3.0중량부, 갈산프로필 0.2중량부 또는 에톡시퀸 0.2중량부를 첨가함으로써 보틀 용기의 변형이 억제 되었지만, 아스코르브산과 같은 친수성 산화 방지제에 비해 친유성 산화 방지제쪽이 억제 효과는 높았다. 또한, 보틀 용기 내의 공기를 질소 치환함으로써도 보틀 용기의 변형이 억제되었다. 또한, 제제 중에 농약 유효 성분을 포함하는 쪽이, 산소 농도가 높고, 보틀 용기의 변형 방지 효과도 높았다.

[0090]

시험예 3

[0091]

시험예 2에서 조제한 유성 현탁제 70g을 100ml의 유리병에 측량하고, 알루미늄 포장 용기(야나기사제, 형식 번호 0401, 12×22cm)에 넣어, 알루미늄 라미네이트의 체적이 400 내지 430ml가 되도록 내부의 공기량을 조정하고, 히트 실러(후지 임펠스사제, 형식 번호 PS-310E형)로 밀폐하여, 실온에서 130일간 보관하였다. 알루미늄 라미네이트 용기의 체적 변화는, 미리 1.5L의 물을 가득 채운 2L의 메스실린더에 알루미늄 라미네이트 용기를 가라앉혔을 때의 물 체적을 계량함으로써 조사하였다. 조사 결과는 제3표에 나타냈다.

제3표

농약 유효 성분	산화 방지제명	첨가량 (중량부)	감소량 (ml)
있음	디부틸히드록시톨루엔 (BHT)	3.0	0
		0.2	5
		0.1	5
		0.01	10
	아스코르브산	3.0	15
		0.2	60
		0.1	55
		0.01	60
	D-이소아스코르브산	3.0	10
		0.2	70
		0.1	50
	DL- α -토코페롤	3.0	55
		0.2	40
		0.1	30
	갈산프로필	3.0	10
		0.2	10
0.1		20	
에톡시퀸	3.0	5	
	0.2	5	
	0.1	5	
질소 치환	—	0	
무가용	—	60	
없음	디부틸히드록시톨루엔 (BHT)	3.0	15
		0.2	15
		0.1	20
		0.01	60
	아스코르브산	3.0	60
		0.2	60
		0.1	55
		0.01	55
	질소 치환	—	-5
	무가용	—	60

[0092]

[0093]

시험예 3의 결과로부터, 장기 보존 조건 하(실온에서 130일)에 있어서, 디부틸히드록시톨루엔을 0.01 내지 3.0 중량부, 갈산프로필 0.2 내지 3.0중량부 또는 에톡시퀸 0.1 내지 3.0중량부를 첨가함으로써 알루미늄 라미네이트 용기의 변형이 억제되었다. 한편, 친수성의 산화 방지제인 아스코르브산 및 D-이소아스코르브산, 혹은 토코페롤을 첨가한 경우의 용기의 변형 방지 효과는 낮았다. 또한, 보틀 용기 내의 공기를 질소 치환함으로써도 알루미늄 라미네이트 용기의 변형이 억제되었다. 또한, 제제 중에 농약 유효 성분을 포함하는 쪽이, 알루미늄 라미네이트 용기의 변형 방지 효과가 높았다.

[0094]

시험예 4

[0095]

제4표에 나타난 농약 유효 성분을 사용하여, 시험예 1과 동일한 방법으로 유성 현탁제를 조제하고, 디부틸히드록시톨루엔 0.01중량부 내지 0.2중량부를 첨가, 혼합한 후, 40℃에서 28일간 보존하였다. 보틀 용기의 상태 조사를 위해, 보틀 용기의 외경(중양부 및 하부(바닥으로부터 2cm))을 측정하고, 하기 식에 의해, 외경의 변화율 CV값을 산출하였다. CV값이 작을수록 용기의 변형이 작으며 변형 방지 효과가 높다. 조사 결과는 제4표에 나타났다.

[0096] $CV값 = \frac{\text{용기 외경의 표준 편차}}{\text{용기 외경의 평균값}} \times 100$

제4표

농약 유효 성분	BHT 첨가량 (중량부)	외경의 CV값	
		중양부	하부
톨피라레이트 120 g/L + 니코솔푸론 120 g/L	0.2	0.32	0.57
	0.1	0.51	0.44
	0.01	0.65	0.57
	무첨가	2.26	3.25
플로니카미드 240 g/L	0.2	0.39	0.17
	0.1	0.31	0.30
	0.01	0.73	2.78
	무첨가	1.16	3.09
아트라진 240 g/L	0.2	0.33	0.45
	0.1	0.27	0.30
	0.01	3.18	5.42
	무첨가	4.04	5.83
브로복시닐 240 g/L	0.2	0.20	0.22
	0.1	0.62	0.49
	0.01	1.24	1.84
	무첨가	1.38	3.10
글리포세이트 240 g/L	0.2	1.57	0.90
	0.1	2.25	4.51
	0.01	0.63	4.79
	무첨가	0.46	1.15
없음	0.2	0.50	0.56
	0.1	0.43	0.47
	0.01	2.33	2.83
	무첨가	2.06	2.92

[0097]

[0098] 시험예 4의 결과로부터, 글리포세이트 이외의 농약 유효 성분을 포함하는 각 제제품은, 디부틸히드록시톨루엔을 샘플 100mL당 0.1중량부 이상의 첨가에 의해 보틀 용기의 변형이 억제되었다.

[0099] 또한, 2021년 8월 12일에 출원된 일본 특허 출원 제2021-131666호의 명세서, 특허 청구 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서, 도입하는 것이다.