(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
A01N 25/14

(45) 공고일자 2000년03월15일
(11) 등록번호 10-0249447
(24) 등록일자 1999년12월24일

(21) 출원번호	10-1996-0701494	(65) 공개번호	특1996-0704462
(22) 출원일자	1996년03월22일	(43) 공개일자	1996년10월09일
(86) 국제출원번호	PCT/US 94/09632	(87) 국제공개번호	WO 95/08265
(86) 국제출원일자	1994년08월29일	(87) 국제공개일자	1995년03월30일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 EP 유럽특허 : 핀랜드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체크 그루지야 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 리투아니아 라트비아 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 우크라이나 미국 우즈베키스탄 베트남 에스토니아 라이베리아		
(30) 우선권주장	8/125895 1993년09월23일 미국(US)		

(73) 특허권자 이.아이.듀우판드네모아앤드캄파니
미합중국 19898 델라웨어주 윌밍톤 마킷트스트리트 1007
(72) 발명자 샌델, 라이오넬, 새뮤얼
미합중국 19810-2247 델라웨어주 윌밍톤 보딘 드라이브 2900
위송, 로버트, 데이비드
미합중국 19810-3430 델라웨어주 윌밍톤 케네디 로드 2826
(74) 대리인 주성민

심사관 : 이충재

(54) 가열압출에의해 제조되는 농업용 수분산성과 립상조성물

요약

본 발명은 (a) 1종 이상의 활성 성분 0.01 내지 80중량%, (b) 염기 0 내지 60중량, (c) 우레아 5 내지 95중량%, (d) 1종 이상의 우레아 개질제 1 내지 30중량%, 및 (e) 습윤제, 분산제, 윤활제, 고결 방지제, 화학 안정화제 및 불활성 희석제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 임의의 첨가제 (조성물의 총 중량을 기준으로 함)로 어루어지며 신속하게 분해되는 농업용 수분산성 과립상 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 다른 실시 태양은 (a) 상기에 기재된 성분들로 이루어지는 건조 프리믹스를 승온, 바람직하게는 115℃ 미만의 온도에서 다이 또는 스크린을 통해 압출시키고, (b) 압출된 스트랜드를 절단, 분쇄 또는 체져서 과립을 형성하는 것으로 이루어지는, 신속하게 분해되는 수분산성 과립상 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

가열 압출에 의해 제조되는 농업용 수분산성 과립상 조성물

[발명의 배경]

본 발명은 농업용 활성 성분들로 이루어지며 신속하게 분해되는 수분산성 과립상 조성물에 관한 것이다.

수분산성 과립상 조성물은 농업 분야에서 그 수요가 점차 증가하고 있다. 따라서, 개선된 수분산성 과립상 조성물 및 그의 제조 방법을 개발하는 것이 유리하다. 현재 사용되고 있는 대부분의 과립화 방법은 본 명세서에서 일반적으로 습식과립화라고 부르는 것인데, 이 방법은 과립화하기 위해 물을 도입한 후 물을 제거하기 위해 건조시키는 단계를 필요로 한다. 건조 단계는 비용이 많이 들고 시간 소모적이며 먼지를 발생시킬 수 있으므로, 물을 사용하지 않고 과립화시키는 것이 더욱 유리할 것이다.

농업용 과립상 조성물은 가장 통상적으로는 혼합 탱크 내에서 유효 성분을 물로 희석시키고, 처리하고자 하는 위치에 분무시킴으로써 적용된다. 과립의 중요한 특성은 이들의 분무수 중에서 분해되는 최종 분산액 또는 용액을 형성하는 속도이다. 분해 속도가 빠를수록 바람직하다.

국제 특허 공개 제92/15197호에는 가열 압출에 의해 제조되는 농업용 활성 성분들의 수분산성 과립상 조성물이 개시되어 있다. 과립화는 감열성 성분들의 융합에 의해 달성되며, 물을 첨가하지 않아 건조 단계

를 필요로 하지 않는다. 그러나, 이 기술의 과립상 조성물은 물 중에서, 습식 과립화에 의해 제조된 과립상 조성물과 같이 신속하게 분해되기 위해서 발포제의 도입을 필요로 한다는 한계가 있다.

발포제 성분들은 수분에 매우 민감하고 제조 및 보관 도중 미리 반응해 버리는 경향이 있어서, 취급상에 특별한 주의를 기울여야 하고, 보존 수명이 제한될 수 있다.

본 발명은 성분들의 선택에 의해 종래 기술을 개선함으로써, 더욱 빠른 분해 속도 및 개선된 보존 수명을 갖는, 가열 압출에 의해 제조되는 비발포성 과립상 조성물을 제공한다.

[발명의 개요]

본 발명은 신속하게 분해되는 농업용 수분산성 과립상 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 조성물은,

(a) 1종 이상의 농업용 활성 성분 0.01 내지 80중량%,

(b) 염기 0 내지 60 중량%,

(c) 우레아 5 내지 95 중량%,

(d) 1종 이상의 우레아 개질제 1 내지 30 중량%, 및

(e) 임의로, 습윤제, 분산제, 윤활제, 고결(固結) 방지제, 화학 안정화제 및 불활성 희석제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제 (상기 각 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 하고, 모든 성분량의 합은 100 중량%임)로 이루어진다.

바람직하게, 활성 성분은 0.03 내지 70 중량%이고, 우레아는 7 내지 75 중량%이며, 우레아 개질제는 3 내지 15 중량%이다.

보다 바람직하게, 활성 성분은 10 내지 65 중량%이고, 우레아는 10 내지 65 중량%이다.

본 발명의 다른 실시 태양은,

(a) 상기에 기재된 조성을 갖는 건조 프리믹스를 승온, 바람직하게는 115℃미만의 온도에서 다이 또는 스크린을 통해 압출시키고,

(b) 압출된 스트랜드를 절단, 분쇄 또는 체쳐서 과립을 형성하는 것으로 이루어지는, 신속하게 분해되는 농업용 수분산성 과립상 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

활성 성분은 적어도 1종의 살충제 또는 작물 보호용 화학 물질이다. 특히, 2종의 활성 성분들의 혼합물을 함유하는 조성물이 유리하다. 보다 구체적으로, 활성 성분은 제초제, 살진균제, 살균제, 살충제, 곤충용 미각 기피제, 진드기 구충제, 살비제, 살선충제 및 식물 성장 조절제로 이루어진 군에서 선택된다.

본 발명의 조성물이 염으로서 수용성이 되는 산성 활성 성분을 함유하는 경우, 염기를 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 종류의 산성 활성 성분의 예로는 글리포세이트, 2, 4-D 및 술포닐우레아 종류의 제초제들을 들 수 있다. 염기의 함유량은 염기 대 염 형성 활성 성분의 몰비가 2:1 이하, 바람직하게는 0.4:1 내지 1.6:1 범위, 가장 바람직하게는 0.8:1 내지 1.2:1 범위로 한다. 어느 경우에라도, 염기의 양은 일반적으로 조성물의 60%를 초과하지 않아야 한다. 적당한 염기로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 산화물, 수산화물, 인산염, 인산수소염, 규산염, 벤조산염 및 붕산염을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들 중 인산염이 바람직하다.

상기 성분 (d)는 성분 (c)의 우레아와 조합되어 순수한 우레아의 융점(132℃)보다 훨씬 낮은 온도에서 압출이 일어나도록 하는 신규한 압출 보조제를 생성하기 때문에 "우레아 개질제"라고 칭하였다. 압출 온도는 바람직하게 115℃미만이다.

[발명의 상세한 설명]

최근, 수분산성 과립 기재의 조성물들은 다른 종류의 농업용 조성물에 비해 여러 가지 잇점을 제공하기 때문에 그 수요가 점차 증가하고 있다. 이들은 침전 가능성이 있는 액상 수화제에 비해 보관 및 운반에 있어 더 안정하다. 이들은 취급 및 계량이 편리하고, 수화제에 비해 비교적 먼지가 없다. 또한, 이들은 유제 및 유기 액상 수화제과 같은 용매 기재 조성물들이 갖고 있는 독성, 환경 문제 및 악취 문제가 없다.

수분산성 과립을 도포에 유용하도록 하기 위해서는, 이 과립을 일반적으로 물이 담긴 혼합 탱크 중에서 희석시켜 살포가능한 용액 또는 현탁액을 제조한다. 분산된 입자들은 노즐 막힘 또는 시기 상조의 침전으로 인해 살충제가 불균일하게 살포되는 것을 방지하기 위하여, 최대 치수가 50μ이하이어야 한다. 따라서, 과립상 조성물은 희석수 중에서 신속하고 완전하게 분해되어야 한다. 본 발명의 모든 과립상 조성물들은 희석시 물에 완전히 용해될 수 있지만 수분산성이라 부르기로 한다.

수분산성 과립상 조성물을 제조하기 위한 통상의 습식 과립화 방법은, (1) 유동층 또는 팬 과립화 장치를 사용한 물 분무 단계, (2) 분무 건조 단계, (3) 습윤 페이스트의 압출단계, 및 (4) 건조 압축 단계를 포함한다. 그러나, 유동층, 분무건조 또는 팬 과립화에 의해 제조된 과립은 일반적으로 물에 희석시 신속하게 분해 되기는 하나, 과립화 단계에서 물을 사용하므로 후에 이 물을 제거해야 한다. 비발포성 조성물 및 페이스트 압출물을 건조 압축시키는 경우 일반적으로 신속하게 분해되는 과립이 얻어지지 않으며, 페이스트 압출물도 건조 단계를 필요로 한다.

본 발명은 비발포성 및 수분산성 과립상 조성물, 및 이 조성물의 건조 프리믹스를 승온에서 다이 또는 스크린을 통해 압출시키고 압출된 재료를 절단, 체치기 또는 분쇄시켜서 물 중에서 신속하게 분해되는 과립

상 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법에서는 본 발명의 조성물의 성분들을 혼합하여 프리믹스를 제조하고 이 프리믹스를 블렌드하여 균질 혼합물을 얻을 수 있다. 또한, 프리믹스는 평균 입경을 감소시키기 위하여 분쇄될 수도 있다. 별법으로, 성분들을 프리믹스에 도입시키기 전에 따로 따로 분쇄시킬 수도 있다.

이 프리믹스를 전기 저항기 또는 증기와 같은 통상의 수단으로 가열시킨 압출기에 공급 또는 계량 투입한다. 적당한 압출기로는 단일 및 이축 스크루 모델, 및 롤형 압출 프레스(방사상 압출기)가 있다. 이들 중 이축 스크루 압출기가 바람직하다. 몇몇 형태의 압출 장치, 예를 들면 캘리포니아 펠릿 밀(California Pellet Mill)은 마찰에 의해 열을 발생할 수 있다. 프리믹스의 다른 가열 수단으로는 프리믹스를 압출전에 예열하거나, 또는 프리믹스의 각 성분들을 블렌드하기 전에 가열하는 것이 포함된다. 몇몇 개별 성분들은 프리믹스에 혼입하는 것보다 압출기에 따로 따로 공급하는 것이 바람직할 수 있다.

압출기는 특정 조성물에 대한 적합한 온도 프로필로 가열하고 유지시킨다. 전형적으로, 압출기 배럴을 따라 수개의 가열 영역이 존재하며, 이들은 약 20℃(공급구) 내지 130℃(최대 온도 영역, 바람직하게 최대 115℃) 이하 범위에서 상이한 온도로 설정될 것이다. 배럴의 적합한 온도 프로필은 조성물에 따라 달라질 것이며, 당업자는 이를 쉽게 결정할 수 있다. 높은 온도는 활성 성분 및 우레아의 분해를 초래할 수 있으므로 피해야 한다.

가열된 프리믹스를 다이 또는 스크린을 통해 압출시킨다. 다이 홀을 통해 균일하게 용융 유동하는 조성물이 바람직하다. 다이 홀의 직경은 0.25㎜ 내지 7㎜, 바람직하게는 0.5㎜ 내지 3㎜이다. 사용되는 조성물 및 압출기 형태에 따라, 압출된 재료를 스트랜드 조직이 균일해질 때까지 재순환시켜도 좋다. 압출된 재료는 일반적으로 경화 및 점성 감소를 위해 냉각시키는데, 이 단계는 필수적인 것은 아니다. 점성을 띄지 않고 신속하게 경화되는 조성물은 보다 쉽게 과립으로 절단되기 때문에 바람직하다. 압출된 스트랜드를 절단, 체치기 또는 롤링시킨 후 선별하여 과립을 얻는다. 일부의 경우, 스트랜드는 충분히 물러서 짧은 길이로 저절로 부숴질 수도 있다.

본 발명의 조성물은, (a) 1종 이상의 농업용 활성 성분, (b) 우레아, (c) 오르가노술포네이트 염류 및 알코올 에톡실레이트류로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 수용성 우레아 개질제, 및 (d) 임의로 1종 이상의 첨가제로 이루어진다.

농업용 활성 성분으로는 제초제, 살진균제, 살균제, 살충제, 곤충용 미각 기피제, 진드기 구충제, 살비제, 살선충제 및 식물 성장 조절제가 포함된다. 활성 성분은 수용성 또는 수불용성일 수 있으며, 압출 온도 범위에서 화학적으로 안정해야 한다. 활성 성분의 융점은 압출 온도보다 높은 것이 바람직하고, 저융점 활성 성분도 사용될 수 있으나 이들은 담체를 필요로 할 수 있다. 적당한 활성 성분의 예로는 제초제(예: 아시플루오르펜, 아술란, 아트라진, 벤술푸론 메틸, 벤타존, 브로마실, 브로목시닐, 히드록시벤조니트릴, 클로람벤, 클로리무론 에틸, 클로록수론, 클로르술푸론, 클로르톨루론, 시아나진 다조메트, 데스메디판, 디캄바, 디클로르베닐, 디클로르프로프, 디페나미드, 디프로페트린, 디우론, 티아메투론, 페낙, 페누론, 플루오메투론, 플루리돈, 포메사펜, 글리포세이트, 헥사지논, 이마자메타벤즈, 이마자퀸, 이마제타피르, 이옥시닐, 이소프로투론, 이소우론, 이속사벤, 카르부틸레이트, 레나실, MCPA, MCPB, 메페나세트, 메플루다이드, 메타벤즈티아우론, 메타졸, 메트리부진, 메트술푸론 메틸, 모누론, 나프탈람, 네부론, 니트랄린, 노르플루라존, 오리잘린, 페르플루이돈, 펜메디팜, 피클로람, 프로메트린, 프로나미드, 프로파닐, 프로파진, 피라존, 림술푸론, 시두론, 시마진 술포메투론 메틸, 테부티우론, 테르바실, 테르부틸라진, 테르부트린, 티펜술푸론 메틸, 트리클로피르, 2, 4-D, 2, 4-DB, 트리아술푸론, 트리벤우론메틸, 트리플루술푸론, 프리미술푸론, 피라조술푸론 에틸, 니코술푸론, 에타메트술푸론 메틸, 2[2, 4-디클로로-5-(2-프로피닐)옥시]페닐-5,6,7,8-테트라히드로-1,2,4-트리아졸로-[4,3-a]-피리딘-3(H)-온, 메틸 2[[[[(4,6-디메톡시-2-피리미디닐)아미노]카르보닐]아미노]술포닐]-6-(트리플루오로메틸)-3-피리딘카르복실레이트 나트륨염, N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-1-메틸-4-(2-메틸-2H-테트라졸-5-일)-1H-피라졸-5-술폰아미드 및 N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-1-메틸-4-에톡시카르보닐-5-피라졸술폰아미드), 살진균제(예: 카르벤다짐, 티우람, 도딘, 클로로넵, 캅탄, 폴페트, 티오파네이트메틸, 티아벤다졸, 클로로탈로닐, 디클로란, 캅타폴, 이프로디온, 빈클로졸린, 카수가마이신, 트리아디메놀, 플루트리아폴, 플루실라졸, 헥사코나졸 및 페나리몰), 살균제(예: 옥시테트라시클린 이수화물), 살비제(예: 헥사티족스, 옥시티오퀴녹스, 디에노클로르 및 시헥사틴) 및 살충제(예: 카르보푸란, 카르바릴, 티오디카르브, 델타메트린 및 테트라클로르빈포스)가 있다. 활성 성분은 상기 활성 성분들의 염도 포함한다.

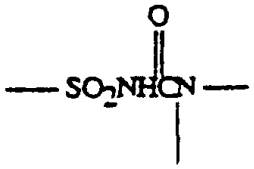
활성 성분이 실질적으로 수불용성인 경우, 활성 성분은 a) 그의 융점 또는 연화점이 압출 온도보다 높거나, 또는, b) 압출 온도보다 높은 융점 또는 연화점을 갖는 담체에 의해 지지되어야 한다. 그렇지 않으면, 최종 생성물을 분무 탱크 중에서 희석시킬 때 활성 성분이 문대어져서 잘 분산되지 않을 것이다.

활성 성분의 바람직한 조합은 메트술푸론 메틸과, 클로리무론 에틸, 벤술푸론메틸, 프로파닐, MCPA, 2,4-D, 글리포세이트, 트리아술푸론 중 1종 이상과의 조합을 포함한다. 또다른 바람직한 조합은 벤술푸론 메틸과, 프로파닐, 메페나세트, N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-1-메틸-4-에톡시카르보닐-5-피라졸술폰아미드, N-[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카르보닐]-1-메틸-4-(2-메틸-2H-테트라졸-5-일)-1H-피라졸-5-술론아미드 중 1종 이상과의 조합을 포함한다. 가장 바람직한 것은 메트술푸론 메틸 및 벤술푸론 메틸이다.

본 발명의 바람직한 실시 태양에서, 활성 성분 및 임의로, 첨가제는 수용성이므로, 최종 과립상 조성물도 수용성이 된다. 수용성 과립상 조성물은 프리믹스가 일반적으로 별도의 분쇄 단계를 필요로 하지 않아 시간 및 비용이 절감된다는 잇점을 갖는다. 또한, 물에 완전히 또는 거의 용해되는 과립상 조성물은 수불용성 성분들을 다량 함유하는 과립상 조성물에 비해 더 신속하게 분해되는 경향이 있다.

본 발명의 또 다른 바람직한 실시 태양은 수용성이 낮은 활성 성분이 상기 염기 존재하에 그 수용성이 더 커지는 경우에, 상기 조성물에 염기를 포함시키는 것이다. 염기 존재하에 용해도가 증가하는 활성 성분의 예로는 글리포세이트, 2, 4-D, 브로목사닐 및 술포닐 우레아 종류의 제초제가 있다. 이들 중 술포닐우레아 제초제가 특히 바람직하며, 이것은 하기 관능기 및 이와 밀접하게 관련된 화학 관능기를 갖는 모든 종

류의 제초제를 포함한다.



적당한 염기는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 산화물, 수산화물, 인산염, 인산수소염, 규산염, 벤조산염 및 붕산염을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들 중 인산염이 바람직하며, 2 염기 및 3 염기의 인산나트륨 및 인산칼륨이 가장 바람직하다. 염기의 유용한 양은 산성 활성 성분에 대한 몰비가 2:1 이하가 되도록 하는 양이다. 암모늄 및 알칼리 금속의 탄산염 및 중탄산염 종류는 승온에서 압출되는 동안 기체(NH_3 및 CO_2)가 방출될 가능성이 있기 때문에 덜 바람하다.

본 발명의 조성물은 우레아 및 우레아 개질제의 조합물인 신규한 압출 보조제를 함유한다. 우레아 개질제로서 사용되는 물질은 농업용 조성물 중에서 습윤제 및 분산제로서 작용하는 것으로 잘 알려져 있다. 본 발명자들은 놀랍게도, 이들을 우레아와 조합하는 경우 우레아 단독의 융점(132℃)보다 훨씬 낮은 온도에서의 본 발명의 압출 공정의 진행을 가능하게 하는 신규한 압출 보조제가 생성된다는 사실을 발견하였다. 용융된 우레아 단독은 유용한 압출 보조제가 아니며, 우레아의 융점에 도달하는 온도에서 압출시키는 것은 바람직하지 않다.

우레아 개질제로는 오르가노술포네이트 염류, 예를 들면 (a) 벤젠 술포네이트 및 알킬 치환된 벤젠 술포네이트, (b) 알킬 α-올레핀 술포네이트, (c) 나프탈렌 술포네이트 및 알킬 치환된 나프탈렌 술포네이트, 및 (e) 상기 (c)와 포름알데히드와의 축합물이 포함된다. 보다 구체적으로, 알킬 치환된 벤젠 술포네이트는 일-, 이- 및 삼치환된 유도체(여기서, 알킬은 일치환된 유도체의 경우 C_1 내지 C_{20}이고, 이- 및 삼치환된 유도체의 경우 C_1 내지 C_6임)을 포함하고, 알킬 α-올레핀 술포네이트는 C_{10} 내지 C_{20} 알킬을 포함하고, 알킬 치환된 나프탈렌 술포네이트는 일-, 이- 및 삼치환된 유도체(여기서, 알킬은 C_1 내지 C_6임)을 포함한다. 관련 양이온은 오르가노술포네이트를 수용성으로 만드는 적당한 농업용 양이온이라면 어느 것이나 가능하나, 나트륨 및 암모늄이 바람직하다. 바람직한 오르가노술포네이트 우레아 개질제는 나트륨 및 암모늄 알킬 나프탈렌 술포네이트, 나트륨 및 암모늄 알킬 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 축합물, 및 이들의 혼합물이다.

본 발명잘들은 가열 및 가압하에 우레아 및 오르가노술포네이트 우레아 개질제 사이에 공융 혼합물이 형성되는 것으로 생각한다. 공융물의 연화점은 성분들 중 어느 것의 연화점보다도 더 낮다. 공융물 형성은 수분 잔류량과 무관한 것으로 밝혀졌다.

또한, 우레아 개질제는 산화에틸렌 3 내지 20 몰로 에톡실화된 C_6 내지 C_{20} 직쇄 알코올로부터 유도된 알코올 에톡실레이트도 포함한다. 바람직한 HLB 범위는 8 내지 17이다. 8 내지 14개의 알코올 탄소 원자 및 3 내지 10의 산화에틸렌 단위를 갖는 직쇄 알코올 에톡실레이트가 가장 바람직하다. 시판 중인 직쇄 알코올 에톡실레이트는 분지된 알코올 에톡실레이트를 소정 %로 함유한다. 직쇄 알코올 에톡실레이트의 백분률이 85%를 넘는 것이 바람직하고 90%를 넘는 것이 보다 바람직하다. 본 발명자들이 알고 있기로, 직쇄 알코올 에톡실레이트의 함량이 가장 높은 알코올 에톡실레이트원은 비스타 케미칼사(Vista Chemical) 제품인 알포닉(Alfonic®) 계열이다.

본 발명자들은 알코올 에톡실레이트 우레아 개질제(실온에서 액상 또는 연질 페이스트)가 우레아와의 포접 착화합물을 형성하는 것으로 생각한다. 착화합물은, (1) 별도의 단계에서 (필요한 경우 가열시킨) 알코올 에톡실레이트를 분쇄된 우레아 중으로 분무, 블렌딩 및 전단시키거나, 또는 (2) (필요한 경우 가열시킨) 알코올 에톡실레이트를 직접 우레아 함유 프리믹스 중으로 분무, 블렌딩 및 전단시켜서 형성할 수 있다. 이 공정에 적합한 블렌더는 리틀포드(Littleford) 혼합기이다. 포접 화합물은 압출 보조제로서만 작용하는 것이 아니고, 다이를 통한 유동의 균일성을 개선시키고 압출된 스트랜드가 파쇄되는 속도를 증가시킴으로써, 다이 페이스(face)에서의 스트랜드 절단을 더욱 용이하게 하는 것으로 보인다. 바람직한 실시 태양에서, 본 발명의 조성물은 우레아 개질제로서 오르가노술포네이트 및 직쇄 알코올 에톡실레이트를 모두 함유한다.

종래 기술에 사용되는 폴리에톡실레이트화 디노닐페놀과 같은 열가소성 중합체에 대한 본 발명의 우레아 기재 압출 보조제의 잇점은, 본 발명의 압출 보조제는 물에 더 빠르게 용해됨으로써, 발포제 또는 다른 분해 보조제를 사용하지 않고도 물 중에 신속하게 분해되는 최종 과립상 조성물을 제공한다는 것이다.

본 발명의 조성물은 우레아 개질제로서 사용된 것 이외의 습윤제 및 분산제, 윤활제, 고결 방지제, 화학 안정화제 및 희석제와 같은 첨가제를 임의로 함유할 수 있다. 당업자라면 이들 첨가제의 목적 및 선택법을 알 것이다.

습윤제로는 알킬 술포숙시네이트, 타우레이트, 알킬 술페이트 및 포스페이트 에스테르, 아세틸렌 디올, 에톡시플루오르화 알코올, 에톡실화 실리콘 및 알킬 페놀 에톡실레이트 뿐만아니라 우레아 개질제로서 사용되는 유기 술포네이트 및 알코올 에톡실레이트가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가의 습윤제가 필요한 경우 그의 유용한 양은 약 5 중량% 이하이다.

분산제로는(임의로 폴리에톡실화된) 리그닌술포네이트의 나트륨염, 칼슘염 및 암모늄염, 말레산 무수물 공중합체의 나트륨염 및 암모늄염, 및 농축된 페놀술폰산의 나트륨염 뿐만아니라 우레아 개질제로서 사용되는 나프탈렌 술포네이트-포른알데히드 축합물이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가의 분산제가 필요한 경우 그의 유용한 양은 약 10 중량% 이하이다.

윤활제로는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 및 폴리에틸렌 옥사이드 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 평균 분자량이 50,000보다 크고 용융 유동 온도가 적어도 98℃이며 계편 활성제로서 작용

하지 않는다. 이들 중 폴리에틸렌 옥사이드가 바람직하다. 윤활제가 필요한 경우 조성물 중에 약 3 중량% 이하의 양으로 함유될 수 있다. 이보다 많은 양은 과립의 분해 속도를 감소시키는 경향이 있기 때문에 덜 바람직하다.

고온 저장소 조건하에 저장되는 과립의 응집을 막기위한 고결 방지제로는 이산나트륨, 인산암모늄, 아세트산나트륨, 메타규산나트륨, 황산마그네슘, 황산아연, 황산칼슘, 수산화마그네슘, (임의로 이들 모두의 수화물), 무수 염화칼슘, 분자체, 일킬술포숙신산나트륨, 산화칼슘 및 산화바륨 등이 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 고결 방지제가 필요한 경우 그의 유용한 양은 약 10 중량% 이하이다.

보관 도중 활성 성분이 분해되는 것을 방지하기 위한 화학 안정화제로는 마그네슘, 아연, 알루미늄 및 철과 같은 알칼리 토금속 및 전이 금속의 황산염; 인산리튬, 인산나트륨 및 인산칼륨; 염화칼슘 및 산화칼슘; 및 붕산 무수물 등이 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 화학 안정화제가 필요한 경우 그의 유용한 양은 약 10 중량%이다.

희석제는 수용성 또는 수불용성일 수 있다. 수용성 희석제로는 물 중에서 빠르게 용해되는 염, 계면 활성제 또는 탄수화물일 수 있으며, 그 예로는 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산아연, 염화나트륨, 염화칼륨, 소르비톨, 벤조산나트륨, 락토오즈, 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 인산염 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 수불용성 희석제로는 점토, 합성 실리카, 규조토 실리카, 규산칼슘, 규산마그네슘, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화칼슘, 산화아연, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산칼슘, 황산바륨 및 목탄을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 수용성 희석제가 바람직하다. 희석제가 필요한 경우 약 60 중량% 이하의 양으로 함유시킬 수 있다.

본 발명의 가열 압출된 비발포성 과립상 조성물의 잇점은, (1) 물 중에서의 신속한 분해, (2) 양호한 내고결성, (3) 균일한 크기 및 벌크 밀도, (4) 양호한 내마멸성, (5) 비수성이어서 건조 단계를 필요로 하지 않는 간단한 제조 방법, 및 (6) 발포제 성분의 배재로 인한 양호한 가공성 및 보존 기간이다.

과립의 분해 속도는 길이 30.5㎝ 및 내경 40㎜인 유리관 어셈블리를 사용하여 측정한다. 유리관 중간을 잘라 길이가 15.25㎝인 두개의 반관으로 만든다.

각 반관의 한쪽 말단을 밀폐시킨다. 다른 말단은 개방된 상태로 남겨두고 바닥을 편평하게 한다. 두개의 반관의 개방된 말단에 외경 6㎝의 바이톤(Viton) "O"고리를 장착하도록 홈을 낸다. 어셈블리의 저부 반관을 탈이온수 90 ㎖로 채우고, 과립 0.5g을 저부 관의 개방 말단 위를 덮게 설치한 반원형 20 메쉬 스크린 위에 놓는다. (별법으로, 과립을 저부 관 중의 물에 직접 첨가시킬 수도 있다.) "O"고리를 저부 반관의 개방 말단 위의 홈에 놓는다. 이어서, 상부 반관의 홈이 형성된 말단을 "O" 고리 위에 설치하고, 이 어셈블리를 유리 파이프 클램프를 사용하여 수밀(水密) 클램핑한다. 밀폐된 이 어셈블리를 "로토(Roto)-토르크(Torque)" 강력회전기[콜-파머 인스트루먼트사(Cole-Parmer Instrument Co.) 제품]에 그 중심을 부착시킨다. 이어서, 시료가 물 중에서 완전히 분해될 때까지 6 rpm으로 끝에서 끝으로(end-over-end)회전시킨다. 회전을 시작한 후(또는 시료를 물에 직접 첨가 한 후)부터 분해가 완결될 때까지의 시간을 기록한다. 150초 미만의 분해 시간이 바람직하며, 120초 미만이 더욱 바람직하다. 냉수(예, 40℃) 중의 분해는 이보다 더 오랜 시간, 즉 5분 이하까지 허용가능하다.

내고결성은 다음과 같은 방법으로 측정한다. 스테인레스강 디스크(두께 0.9㎜ x 직경 51㎜)를 우리 실린더(길이 75㎜, 내경 46.5㎜ 및 외경 51㎜)의 바닥과 평평하게 고정시키고 테이프로 고정시킨다. 과립상 조성물의 시료(20g)를 실린더 어셈블리에 공급하여 저부 디스크 위에 놓고, 시료를 평평하게 하고, 또 다른 스테인레스강 디스크(두께 0.9㎜ x 직경 44.5㎜)를 과립위에 올려 놓는다. 400g의 분동(직경 45㎜ 이하)을 상부 디스크 위에 놓고, 전체 어셈블리를 54℃의 오븐에 넣고 1 주간 방해없이 방치한다. 이어서, 어셈블리를 오븐에서 꺼내고, 분동을 제거시키고, 시료를 실온으로 냉각시킨다. 이후, 시료가 최대한 흔들리지 않게 하면서 저부 디스크를 실린더로부터 탈착시킨다. 시료가 실린더 밖으로 자유 유동하는 경우 내고결성이 우수한 것이고, 시료가 실린더 중에 남아 있는 경우, 케이크를 제거하고 편평한 표면 위에 올려 놓은 후, 단날 면도칼을 갖는 경도계를 사용하여 케이크를 절단하는데 필요한 최소한의 힘을 측정한다. 100g 미만의 힘을 필요로 하는 케이크를 함유하는 조성물이 허용가능하며, 5g 미만의 힘이 요구되는 것이 바람직하다. 시험 기간 후 자유 유동하는 조성물이 가장 바람직하다.

과립상 조성물의 벌크 밀도는 분산 속도에 영향을 주며, 벌크 밀도가 높을 수록 주어진 조성물에 대한 분해 시간이 느려진다. "미측정된(untapped)" 벌크 밀도는 50cc 또는 100cc 눈금 실린더로 측정한다.

마멸도는 미합중국 특허 제3,920,442호(컬럼 8, 제5~48행)에 기재된 방법에 따라 측정한다. 시판 중인 과립의 크기(예: 74 내지 2,000μ)를 갖는 시험 시료를 사용하기 위하여 시험을 변형시킨다. 40% 미만의 마멸도 값이 허용가능하며, 30% 미만의 값이 바람직하다.

하기 실시예들은 본 발명의 방법을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[실시예에서 사용된 성분들의 종류]

명 칭	종 류
로마르(Lomar®) PW	소듐 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 축합물
[헨켈사(Henkel Corp) 제]	[에머리(Emery) 5353으로 공지되어 있음]
모르웹(Morwet®) EFW	소듐 알킬 나프탈렌 술포네이트 및
[위트코사(Witco Corp) 제]	알킬 카르복실레이트의 혼합물

알칸올(Alkanol®) XC 소듐 알킬 나프탈렌 술포네이트
[듀폰사(DuPont Co.) 제]

시포네이트(Siponate®) DS-10 소듐 도데실 벤젠 술포네이트
[롱-뿔랑사(Rhone-Poulenc Co) 제]

시포네이트® 301-10F 소듐 알킬 알파-올레핀술포네이트
(롱-뿔랑사 제)

탐올(Tamol®)SN 소듐 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 축합물
[롬 앤드 하스사
(Rohm and Haas Co) 제]

폴리옥스(Polyox®) WSR N-750 폴리에틸렌 옥사이드
[유니온 카바이드사
(Union Carbide Corp) 제]

알포닉(Alfonic®) 1412-60 직쇄 알코올 에톡실레이트
(비스타 케미칼사 제) $CH_3(CH_2)_xCH_2(OCH_2CH_2)_nOH$
(식 중, 평균적으로 x는 10 내지 12이고, n은 7임)

[실시예 1]

이 실시예는 우레아 개질제로서 나프탈렌 술포네이트 축합물 및 알킬 나프탈렌 술포네이트를 함유하며 신속하게 분해되는 압출성 조성물을 예시한다. 이 조성물은 염기인 2 염기의 인산칼륨을 산성 활성 성분인 메트술푸론 메틸에 대해 약 1:1의 몰비로 함유한다.

하기에 열거된 성분들로부터 프리믹스 500g을 배합하였다. 성분들을 블렌드시킨 후 미크로풀버라이저(MikroPulverizer) 햄머 밀에 통과시켰다. 분쇄된 프리믹스를 3:1의 압축비를 갖는 스크루를 사용하여 24:1 L/D 배럴이 장착된 1 인치 웨인(Wayne) 단일 스크루 압출기에 서서히 첨가하였다. 이 압출기는 배럴을 따라 3개의 전기 가열 영역과, 다이용 밴드 히터를 갖는다. 다이 근처의 수압을 측정하기 위하여 기계적 또는 전기적 압력 지시기를 배럴의 말단 근처에 고정시켰다. 또한, 다이 바로 전방의 용융 온도를 측정하기 위하여 온도 프로브를 배럴의 말단 근처에 위치시켰다.

프리믹스를 직경이 0.9mm인 8개의 구멍이 원형 패턴으로 배열되어 있는 다이를 통해 압출시켰다. 압출된 생성물을 수 분간 냉각시킨 후 소형 식품 가공기로 절단시키고 선별하여 14 내지 20 U.S 시이브 커트 크기로 얻었다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
모르웹® EFW	3.0
K_2HPO_4	10.0
우레아	60.0

압출조건

압출 온도 범위(℃)	
영역 1 (공급 영역)	31~32
영역 2	55~59

영역 3	87～88
다이	90～92
수압 범위 (10^6 Pa)	1.4～10.7
융점 (℃)	99～101

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	24, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	없음, 자유 유동
벌크 밀도 (g/cc)	0.45

[실시예 2 내지 3]

이들 실시예는 윤활제로서 소량의 고분자량 폴리에틸렌 옥사이드를 조성물에 첨가시킨 효과를 설명한다. 실시예 1의 방법을 사용하여 각 프리믹스 300g을 제조하고 압출시켰다.

	실시예 2	실시예 3
	중량%	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0	22.0
로마르® PW	5.0	5.0
모르웹® EFW	3.0	3.0
K_2HPO_4	10.0	10.0
폴리옥스® WSR-N750	0.5	1.0
우레아	59.5	59.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)		
영역 1 (공급 영역)	30～33	30～34
영역 2	56～59	55～58
영역 3	85～86	82～84
다이	90～91	85～88
수압 범위 (10^6 Pa)우레아	1.6～18.3	4.7～31.2
융점 (℃)	99～100	99～100

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	32	52
고결성 (힘 g)	없음, 자유 유동	없음, 자유 유동
벌크 밀도(g/cc)	0.50	0.46

실시예 2 및 3에서 압출된 스트랜드는 실시예 1의 것보다 더 연질이었고, 폴리 에틸렌 옥사이드 함량이 증가함에 따라 분해 속도가 증가되었다. 두 실시예의 과립들은 완전이 용해되었다.

[실시예 4]

이 실시예는 다른 알킬 나프탈렌 술포네이트인 알칸올® XC의 사용을 설명한다.

실시예 2의 방법에 따라 수행하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
알칸올® XC	3.0
K_2HPO_4	10.0
우레아	60.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	28～30
영역 2	52～58
영역 3	85～87
다이	89～91
수압 범위 (10^6 Pa)우레아	4.6～17.8
융점 (℃)	99～101

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	33, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	없음, 자유 유동
벌크 밀도(g/cc)	0.51

[실시예 5]

이 실시예는 알킬 나프탈렌 술포네이트를 보다 낮은 농도로 사용한 예를 설명한다. 실시예 1의 방법을 이용하되, 단 프리믹스는 상이한 방법으로 분쇄시켰다. 프리믹스는 햄머밀링 처리된 공업용 과립상 우레아를 사용하여 제조하였다. 프리믹스 150g을 테크마르(Tekmar) 모델 A20 블렌더형 밀을 사용하여 5 x 5초로 분쇄 시켰다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
알칸올® XC	1.0
K_2HPO_4	10.0
우레아	62.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	30
영역 2	55～57
영역 3	87～89
다이	89～91
수압 범위 (10^6 Pa)우레아	10.0～50.4
융점 (℃)	99～101

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	46, 과립이 용해됨

벌크 밀도(g/cc)	0.56

[실시예 6]

이 실시예는 다른 나프탈렌 술포네이트 축합물인 탐올® SN의 사용을 설명한다.
실시예 2의 방법에 따라 수행하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
탐올® SN	5.0
알칸올® XC	3.0
K_2HPO_4	10.0
우레아	60.0

압출조건	
압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	29～30
영역 2	57～58
영역 3	85～86
다이	89～91
수압 범위 (10^6 Pa)우레아	1.8～11.6
융점 (℃)	98～99

과립의 특성	
평균 분해 시간 (초)	21, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	없음, 자유 유동
벌크 밀도(g/cc)	0.50

[실시예 7]

이 실시예는 직쇄 알코올 에톡실레이트를 우레아 일부와, 알포닉® 1412-60 1부 대 우레아 4 부의 비율로 미리 블렌드시킨 조성물을 설명한다. 프리믹스는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	15.0
알칸올® XC	3.0
K_2HPO_4	10.0
우레아	45.0

압출조건	
압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	31～32
영역 2	55～58

영역 3	83～84
다이	84～86
수압 범위 (10^6 Pa)	3.9～26.3
융점 (℃)	96～98

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	39, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	〈19, 부분적으로만 고결됨
벌크 밀도(g/cc)	0.61

[실시예 8]

이 실시예는 제2 우레아 개질제로서 알킬 벤젠 술포네이트인 시포네이트® DS-10을 함유하는 조성물을 설명한다. 프리믹스는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
알칸올® XC	3.0
K_2HPO_4	10.0
시포네이트® DS-10	2.0
우레아	58.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	29～30
영역 2	56～59
영역 3	87～88
다이	90～91
수압 범위 (10^6 Pa)	3.9～15.9
융점 (℃)	100～101

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	39, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	없음, 자유 유동
벌크 밀도(g/cc)	0.45

[실시예 9]

이 실시예는 제2 우레아 개질제로서 알킬 알파-올레핀 술포네이트인 시포네이트® 301-10P를 함유하는 조성물을 설명한다. 프리믹스는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
알칸올® XC	3.0

K_2HPO_4	10.0
시포네이트® 301-10P	2.0
우레아	58.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	29～29
영역 2	53
영역 3	87
다이	91～92
수압 범위 (10^6 Pa)	2.4～12.2
융점 (℃)	100～102

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	24, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g) (1주/54℃)	〈19, 부분적으로 고결됨
벌크 밀도(g/cc)	0.48

[실시예 10]

이 실시예는 2 염기 인산칼륨 및 산화칼슘으로 이루어진 염기성 성분들을 함유하는 조성물을 설명한다. 전체 염기 대 활성 성분의 몰비는 2:1이다. 프리믹스는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
모르웹® EFW	3.0
K_2HPO_4	10.0
폴리옥스® WSR-N750	0.5
산화칼슘	3.0
우레아	56.5

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	28～29
영역 2	55～58
영역 3	85～86
다이	88～91
수압 범위 (10^6 Pa)	0.41～6.5
융점 (℃)	100～101

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	57 (시료의 3/4에 대한 값임. 시료의 약 1/4는 장치의 유리벽에 들러 붙었음)
고결성 (힘 g)	없음, 자유 유동

벌크 밀도(g/cc)	0.53

[실시예 11]

이 실시예는 수용성 희석제로서 염화칼륨을 함유하는 조성물을 설명한다. 프리믹스는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
K_2HPO_4	10.0
KCl	19.0
우레아	18.5
카보실(Cabosil)®	0.5

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	32～34
영역 2	55～57
영역 3	86
다이	89～92
수압 범위 (10^6 Pa)	2.3～17.2
융점 (℃)	99～101

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	52, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	〈19, 부분적으로 고결됨
벌크 밀도(g/cc)	0.62

[실시예 12]

이 실시예는 수용성 희석제로서 황산칼륨을 함유하는 조성물을 설명한다. 프리믹스는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
K_2HPO_4	10.0
K_2SO_4	19.0
우레아	18.5
카보실®	0.5

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	

영역 1 (공급 영역)	33～35
영역 2	55～56
영역 3	85～87
다이	89～91
수압 범위 (10^6 Pa)	2.3～9.5
융점 (℃)	100

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	55, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	63, 부분적으로 고결됨
벌크 밀도(g/cc)	0.64

[실시예 13]

이 실시예는 52%의 공업용 메트술푸론 메틸을 함유하는 조성물을 설명한다.

염기인 인산이칼륨 대 활성 성분의 몰비는 1:1이다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	52.0
로마르® PW	5.0
모르웹® EFW	3.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	17.1
K_2HPO_4	22.9

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	32
영역 2	55
영역 3	85
다이	92～97
수압 범위 (10^6 Pa)	2.2～31.6
융점 (℃)	106～111

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	115, 과립이 용해됨
고결성 (힘 g)	150, 부분적으로 고결됨
벌크 밀도(g/cc)	0.61

[실시예 14]

이 실시예는 활성 성분인 티펜술푸론 메틸 대 염기인 K_3PO_4의 몰비가 1보다 큰 조성물을 설명한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	52.0
로마르® PW	5.0

1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
K_3PO_4	18.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	71
영역 2	87
영역 3	104
다이	95
수압 범위 (10^6 Pa)	6.2
융점 (℃)	100

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	90
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 15]

이 실시예는 활성 성분으로서 트리벤우론 메틸, 및 염기로서 K_3PO_4/CaO를 함유하는 조성물을 설명한다. CaO도 활성 성분의 화학 안정성을 개선시킨다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	52.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
K_3PO_4	3.5
CaO	7.5
우레아	7.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	--
영역 2	--
영역 3	--
다이	--
수압 범위 (10^6 Pa)	2.0
융점 (℃)	76

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	72
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 16]

이 실시예는 활성 성분으로서 글리포세이트를 메트술푸론 메틸과 조합시킨 예이다.

프리믹스 조성물	중량%
글리포세이트, 나트륨염 (공업용)	36.0
공업용 메트술푸론 메틸	1.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
K_2HPO_4	1.0
CaO	5.0

압출조건	
압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	--
영역 2	--
영역 3	--
다이	--
수압 범위 (10^6 Pa)	4.7
융점 (℃)	87

과립의 특성	
평균 분해 시간 (초)	72
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 17]

이 실시예는 활성 성분으로서 헥사지논을 함유시킨 예이다. 이 조성물은 염기를 사용하지 않은 수용성 조성물이다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 헥사지논	52.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
우레아	18.0

압출조건	
압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	45
영역 2	64
영역 3	79
다이	80
수압 범위 (10^6 Pa)	6.1
융점 (℃)	80

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	62
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 18]

이 실시예는 활성 성분으로서 디우론을 함유시킨 예이며, 염기를 사용하지 않은 경우의 신속한 분산을 보여준다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 티우론	62.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
KCl	8.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	57
영역 2	74
영역 3	88
다이	--
수압 범위 (10^6 Pa)	1.5
융점 (℃)	86

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	60
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 19]

이 실시예는 오르가노술포네이트를 사용하지 않고 직쇄 알코올 에톡실레이트만을 사용한 메트술푸론 메틸 압출물을 설명한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	22.0
1:3 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	50.0
K_2HPO_4	10.0
우레아	18.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	72
영역 2	80
영역 3	93
다이	95

수압 범위 (10^6 Pa)	10.0
융점 (℃)	97

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	40
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 20]

이 실시예는 2,4-D/트리벤우론 메틸 조합의 화학적으로 안정한 압출물을 설명한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트벤우론 메틸	2.1
2,4-D	52.0
로마르® PW	4.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	20.0
K_3PO_4	5.0
우레아	16.9

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	42
영역 2	75
영역 3	77
다이	77
수압 범위 (10^6 Pa)	4.7
융점 (℃)	76

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	55
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 21]

이 실시예는 2,4-D/트리벤우론 메틸 조합의 화학적으로 안정한 압출물을 설명한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 트리벤우론 메틸	2.1
2,4-D	52.0
로마르® PW	4.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	20.0
K_3PO_4	5.0

우레아	16.9

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	--
영역 2	--
영역 3	--
다이	13.1
수압 범위 (10^6 Pa)	71
융점 (℃)	

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	45
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 22]

이 실시예는 활성 성분으로서 트리플루술푸론을 함유하는 조성물을 설명한다.

우레아 개질제로는 직쇄 알코올 에톡실레이트를 단독으로 사용하였다. 또한, 염기를 사용하지 않은 경우의 신속한 분산도 예시한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 트리플루술푸론 메틸	52.0
로마르® PW	5.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0
KCl	18.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	49
영역 2	68
영역 3	76
다이	79
수압 범위 (10^6 Pa)	--
융점 (℃)	79

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	64
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 23]

이 실시예는 활성 성분으로서 2-[2,4-디클로르-5-(2-프로피닐)옥시]페닐-5,6,7,8-테트라히드로-1,2,4-트리아졸로-[4,3-a]-피리딘-3-3(H)-온을 함유하는 조성물을 설명한다. 또한, 실시예 23에서와 동일한 분산을 예시한다.

프리믹스 조성물	중량%
2-[2,4-디클로르-5-(2-프로피닐)옥시] 페닐-5,6,7,8-테트라히드로-1,2,4-트리아졸로-[4,3-a]-피리딘-3-3(H)-온	62.0
모르웹® D425	5.0
모르웹® EFW	8.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	15.0
KCl	10.0

압출조건	
압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	48
영역 2	77
영역 3	87
다이	89
수압 범위 (10^6 Pa)	4.1
융점 (℃)	86

과립의 특성	
평균 분해 시간 (초)	120
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 24]

이 실시예는 활성 성분으로서 클로리무론 에틸/메트술푸론 메틸을 함유하는 조성물을 설명한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	26.0
공업용 클로리무론 에틸	26.0
로마르® PW	4.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	20.0
K_3PO_4	15.0
KCl	9.0

압출조건	
압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	93
영역 2	94
영역 3	93
다이	90
수압 범위 (10^6 Pa)	18.6

융점 (℃)	90

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	120
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 25]

이 실시예는 활성 성분으로서 트리플루술푸론을 설명한다.

프리믹스 조성물	중량%
공업용 메트술푸론 메틸	52.0
로마르® PW	4.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	20.0
Na_2SiO_3	15.0
KCl	9.0

압출조건

압출 온도 범위 (℃)	
영역 1 (공급 영역)	42
영역 2	48
영역 3	66
다이	69
수압 범위 (10^6 Pa)	15.2
융점 (℃)	69

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	115
고결성 (힘 g)	--
벌크 밀도(g/cc)	--

[실시예 26 내지 28 및 비교예 A 내지 C]

하기 모든 실시예에 대하여 동일한 방법을 사용하였다. 각 경우, 조성물 300g을 평량하고, 소형 고속 랩 밀 [IKA 유니버설(Universal) M20]을 사용하여 각각 5 x 5 초로 분쇄하였다. 이어서, 프리믹스를 자르(jar) 내에서 3분간 회전시켜서 수동 블렌드시켰다. 이후, 이것을 소형 케이트론(Kaytron®) 공급기에 첨가하여 분말을 프리즘 엔지니어링(Prism Engineering) 16㎜ 이축 스크루 압출기에 공급하였다. 압출기는 2개의 가열 영역을 갖는 배럴 내부에 15:1 L/D 비율의 쌍 스크루 어셈블리가 장착되어 있다. 분말이 압출기에 유입되는 배럴의 공급구를 물로 냉각시켰다. 직경이 1.5㎜인 단일 다이홀을 갖는 다이를 배럴 말단에 고정시키고, 밴드 히터를 사용하여 각각 가열시켰다. 스크루 속도는 100 rpm으로 하였다. 배럴 및 다이 고정점 온도, 용융 압력 및 용융 온도는 다음에 기재한 바와 같다. 압출된 스트랜드를 소형 식품 가공기로 절단시키고, 10 내지 20 메쉬 U.S. 시이브의 스택을 사용하여 체쳤다. -10 메쉬/+20 메쉬 크기 범위의 과립을 모아서 분해 속도를 측정하는 데에 사용하였다. 이들 과립은 상기 실시예들에서 사용된 것보다 더 크고, 결과적으로 분해 시간이 더 길다.

비교예 A는 국제 공개 제92/15197호에 기재된 실시예 5의 방법으로 수행하되, 단, 발포제인 시트르산(1.0%) 및 중탄산나트륨(1.5%)을 사용하지 않고 수용성 희석제인 소르비톨을 2.5% 증가시켜서 차이점을 만들고, 압출기로는 본 명세서의 실시예 1에서 사용한 1 인치 압출기를 사용하였다. 비교예 A는 상기 실시예 13의 조성물인 실시예 26에 비교된다. 비교예B는 국제 공개 제92/15197호에 기재된 실시예 5의 방법으로 수행하되, 단, 본 명세서의 실시예 1의 1 인치 압출기를 사용하고, 메트술푸론 메틸을 (52.0%에서 22.0%로) 감소시키고, 발포제를 사용하지 않는 대신 수용성 희석제(소르비톨 대신 우레아를 사용)를 증가시켰다. 비교예 B는 상기 실시예 4의 조성물인 실시예 27에 비교된다. 본 발명의 조성물은 종래의 가열

압출된 비발포성 조성물에 비해 분해 속도가 더 빠르다는 알 수 있다.

프리믹스 조성물	26	A	27	B
공업용 메트술푸론 메틸	52.0	52.0	22.0	22.0
로마르 PWA		7.0		7.0
로마르 PW	5.0		5.0	
플루로닉(Pluronic) F108	8.0		8.0	
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	17.1			
모르웹® EFW	3.0			
K_2HPO_4	22.9		10.0	
폴리플라스돈(Polyplasdone)®XL-10		2.0		2.0
알칸올® XC			3.0	
우레아			60.0	61.0
소르비톨		31.0		

압출조건

압출 온도 범위 (℃)				
영역 1 (공급 영역)	67～74	58～69	67～74	67～73
영역 2	95～97	71～96	94～96	96～97
다이	97～99	71～98	96～99	97～99
수압 범위 (10^6 Pa)	1.0～3.4	1.4～2.3	1.4～1.7	2.2～3.4

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	1'58"	4'46"	1'48"	3'25"

비교예 C의 조성물은 국제 공개 제92/15197호에 기재된 실시예 1의 방법으로 제조하였다. 비교예 C는 본 명세서의 실시예 18의 조성물인 실시예 28에 비교된다. 여기서도, 본 발명의 조성물은 종래의 가열 압출된 비발포성 조성물에 비해 분해 속도가 더 빠르다는 것을 알 수 있다.

프리믹스 조성물	28	C
공업용 메트술푸론 메틸	62.0	62.4
로마르® PWA	5.0	10.0
1:4 알포닉® 1412-60/우레아 프리블렌드	25.0	
KCl	8.0	
마콜(Macol®) DNP150		5.0
모르웹® EFW		2.0
폴리플라스돈® XL-10		2.0
우레아		18.6

압출조건

압출 온도 범위 (℃)		
영역 1 (공급 영역)	78～88	88
영역 2	90～95	90～91

다이	90～95	90～91
수압 범위 (10^6 Pa)	1.7～3.3	1.6～3.6

과립의 특성

평균 분해 시간 (초)	54	200

[실시예 29]

이 실시예는 페이스트 압출법에 통상적으로 사용되는 돔(dome) 과립화기를 사용한 예이다. 하기 프리믹스 200g을 본 명세서의 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다.

	중량%
라임술푸론(Rimsulfuron)	52
K_3PO_4	17
에머리 5353	10
우레아	21

직경 50㎜의 공급 스크루, 및 다스의 직경 1.0㎜ 구멍을 갖는 두께 1.0㎜의 돔이 장착된 후지 파우달사(Fuji Paudal Co., Ltd.) 제품인 돔 과립화기 모델 DG-L1를 사용하여, 70℃로 예열된 프리믹스를 충전용 호퍼에 공급하고, 압출기의 돔, 호퍼, 베럴 및 스크루를 고온 공기총을 사용하여 약 80℃로 예열하였다. 35rpm 이상의 스크루 속도에서, 압출의 정상 상태가 도달되었는데, 이때 외부 가열을 중지시켰고, 스크루의 말단 와이퍼 플라이트와 돔의 내부 사이의 프리믹스 위의 마찰 전단으로 인해 용융 압출을 유지하였다. 단일 또는 이축 스크루 용융 압출기로 부터 얻은 것과 유사한 압출물이 얻어졌다. 이것을 상기 실시예에서와 같이 냉각 및 절단시켰고, 57초 내에 물에 완전히 용해된다는 것을 알았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 1종 이상의 수용성이 낮은 활성 성분 0.01 내지 80중량%,

(b) 상기 수용성이 낮은 활성 성분을 염으로서 수용성으로 만드는 염기 0.004내지 60 중량%,

(c) 우레아 5 내지 95 중량%,

(d) 우레아와 혼합될 경우 우레아 단독의 융점보다 훨씬 낮은 온도에서 압출 공정의 진행을 가능하게 하는 1종 이상의 우레아 개질제 1 내지 30 중량%, 및

(e) 임의로, 습윤제, 분산제, 윤활제, 고결(固結) 방지제, 화학 안정화제 및 불활성 희석제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제 (상기 각 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 하고, 모든 성분량의 합은 100 중량%임)를 포함하는, 신속하게 분해되는 농업용 수분산성 과립상 조성물.

청구항 2

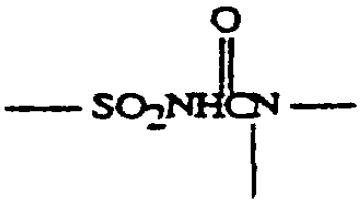
제1항에 있어서, 활성 성분이 0.03 내지 70 중량%이고, 우레아가 7 내지 75중량%이며, 우레아 개질제가 3 내지 15 중량%인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 활성 성분이 10 내지 65 중량%이고, 우레아가 10 내지 65 중량%인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 화학 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 술포닐우레아 제초제인 1종의 활성 성분을 함유하는 조성물.



청구항 5

제4항에 있어서, 활성 성분이 메트술푸론 메틸인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 메트술푸론 메틸 및 벤술푸론 메틸인 2종의 활성 성분을 함유하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 활성 성분은 수용성이고, 우레아 개질제는 나프탈렌술포네이트의 나트륨염인 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서, 염기가 1 내지 20 중량%인 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 염기가 1 내지 20 중량%인 조성물.

청구항 10

(a) 제1항 기재의 성분들로 이루어지는 건조 프리믹스를 승온에서 다이 또는 스크린을 통해 압출시키고,

(b) 압출된 스트랜드를 절단, 분쇄 또는 체쳐서 과립을 형성하는 것으로 이루어지는, 신속하게 분해되는 수분산성 과립상 조성물의 제조 방법.