

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
A01N 25/00

(45) 공고일자 1993년05월 19일
(11) 공고번호 특 1993-0004036

(21) 출원번호	특 1986-0004221	(65) 공개번호	특 1986-0008715
(22) 출원일자	1986년05월 29일	(43) 공개일자	1986년 12월 18일
(30) 우선권 주장	739264 1985년05월30일 미국(US)		
(71) 출원인	아토켄 노스 아메리카, 인코포레이티드 안드레아 이. 유택트 미합중국 펜실바니아 19102 필라델피아 쓰리파크웨이		

(72) 발명자 루드비히 콘라드 후버
미합중국 펜실바니아 19087 웨인 왈리스 드라이브 612
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 공민호 (책자공보 제3265호)

(54) 폴리히드록시 중합체 방출시스템

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

폴리히드록시 중합체 방출시스템

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 활성물질의 방출을 조절하기 위한 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 본 발명은 매트릭스내 활성물질을 함유하는 폴리히드록시 중합체/보레이트/염 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리비닐 알콜(PVA)과 같은 폴리히드록시 중합체를 보레이트와 반응시켜 수-불용성 가교결합된 중합체를 형성시키는 방법은 공지되어 있다. 일본국 특허 제74/48073호에는, 방향제 및 난연제를 캡슐화하기 위해서 마이크로-캡셀(micro-capsules)의 형태로 사용되는 경화된 PVA에 대한 보락스(borax)의 용도가 기술되어 있다. 남아프리카공화국 특허 제69/00122호 및 제69/00088호에는 가소제 및 염료를 위한 PVA-보레이트 캡셀의 용도가 기술되어 있다. 미합중국 특허 제4,110,431호에는, 식물 처리 첨가제를 식물잎에 부착하기 위한 PVA와 보락스의 혼합물의 동일 반응계 내에서의 수-활성화에 의해 형성된 폴리비닐 알콜-보레이트 착화물의 용도가 기술되어 있다. 미합중국 특허 제4,440,746호에는 PVA/살충제 유액 또는 분산액을 보레이트와 반응시킴으로써 PVA를 조절방출성을 갖는 과립 매트릭스로 전환시킬 수 있다고 기술되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제4,439,488호에는, 전분 또는 PVA 페이스트를 알칼리성 pH에서 붕산 또는 유도체와 반응시켜, 살충제와 같은 화학 생물학적 시약을 조절 방출 적용을 위해 페입(entrap)시킬 수 있는 불용화된 겔 매트릭스를 형성하는 방법이 기술되어 있다.

폴리비닐 알콜과 같은 폴리히드록시 중합체는 각종 염을 첨가시킴으로써 수성 시스템으로부터 응집시킬 수 있다는 사실도 또한 공지되어 있다. 프랑스공화국 특허 제1,304,891호에는, PVA/염료 유액을 무기 황산염으로 처리하여 PVA 마이크로 캡셀로 전환시키는 방법이 기술되어 있다.

본 발명은

(a) 폴리히드록시 중합체(PHP)의 겔 또는 수용액을 포함하는 매트릭스-형성 물질중의 적합한 생물학적 활성제 및 임의의 충전제의 수성 유액 또는 분산액을 제조하고[여기서, 유액 또는 겔의 PHP 고체 농도는 약 3 내지 40%이고, 생물학적 활성제에 대한 PHP의 상대량은 활성제를 PHP의 매트릭스내에 페입시키기에 충분한 양이다];

(b) 무기염을 수성 유액 또는 분산액 전체에 분산시키기에 충분한 시간 동안 생성된 유액 또는 분산액에 배합하고[여기서, 염은 본 단계 생성물의 1 내지 30중량%를 구성한다];

(c) 단계(b)의 생성물을 알칼리성 pH에서 붕산과 반응시키거나 거의 중성 또는 알칼리성 pH에서 붕산유도체와 반응시켜, 불용화된 매트릭스 상으로부터 분리된 임의의 수성상 및 생물학적 활성제의 균질하게 분산된, 불연속 영역을 페입 상태로 갖는 불용화된 매트릭스 상을 형성시킨 후;

(d) 페입된 생물학적 활성제의 자유-유동 입자를 회수하는 단계를 포함함을 특징으로 하여 생물학적 활성제-함유 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법으로 제조된 과립 제품은 토양 또는 식물에 직접 적용에 의한 살충제의 장기간 방출

에 특히 유용하다.

활성성분을 수성 폴리히드록시 중합체(PHP)시스템(용액, 겔 또는 페이스트)중에 유화 또는 분산시키고, 무기염을 가한 다음, 생성된 혼합물을 완전하게 배합시킨다. 보레이트 첨가전의 반응 혼합물중의 PHP량은 본 반응 혼합물의 약 3 내지 약 40중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 30중량%를 구성한다. 반응 혼합물 중의 무기 염의 양은 보레이트 첨가전의 반응 혼합물의 중량을 기준으로 하며, 반응 혼합물의 약 1 내지 30중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 20중량%를 구성한다. 보레이트를 배합된 혼합물에 가하면, PHP의 가교결합(또는 착화)이 일어난다. 무기염을 가하기 전에 보레이트를 가할 수 있거나, 보레이트를 가하기 전에 무기염을 가할 수 있거나, 또는 두 가지를 동시에 가할 수 있다. 일반적으로는 보레이트를 마지막으로 가하는 것이 바람직하다. 겔은 보다 경질의 과립물질로 되기 때문에, 이러한 방법으로 취급이 곤란한(공기 폐입될 경우 다공질, 접착질, 점성질) PHP보레이트 겔은 회피하거나 최소화한다. 사용된 PHP, 충전제 및 무기염의 종류 및 농도에 따라서, 약간의 물이 분리될 것이며, 따라서 슬러리가 생성된다. 유리수를 기계적으로(예를 들어, 경사, 여과, 원심 분리) 제거함으로써, 건조시간 및 소요비용을 현저하게 감소시킬 수 있다. 이는, 활성 성분이 휘발성 또는 열 민감성인 경우, 또는 PHP의 점도 또는 용해도가 다량의 물의 사용을 필요로 하는 경우에 특히 중요하다.

이어서, 생성물을 주위 온도 및/또는 승온에서 건조시켜 잔류하는 흡수된 물을 제거한다. 필요시, 건조된 생성물을 분쇄하고, 목적하는 입자크기로 분류한다. 농업적 용도를 위해서, 약 14 내지 60메쉬의 입자크기가 과립제제용으로 사용된다. 분진의 경우, 바람직한 입자범위는 10 내지 40 μ 이다. 필요시, 응결방지제, 마스킹제, 방향제, 분진화 방지제 및 착색제 등과 같은 각종 첨가제를 여러 공정단계, 특히 분쇄 주기의 전후 및 분쇄 주기 동안에 가할 수 있다.

각종의 수용성/팽윤성 폴리히드록시 중합체를 본 발명을 위하여 사용할 수 있다. 이의 예로는 각종 폴리 비닐알콜, 전분(개질형, 비-개질형 및 치환형), 덱스트린, 천연 고무, 셀룰로오스 유도체 등이 있다. 폴리히드록시 중합체의 예는, 각종 분자량의 폴리비닐 알콜(PVA)로 시판되는 각종의 부분 또는 완전 가수분해된 폴리비닐 알세테이트, 옥수수 또는 감자 전분, 산화된 전분, 산-개질된 전분, 히드록시메틸 전분등 또는 이들의 혼합물이다.

본 발명에 유용한 무기 염에는, 각종 완충제를 포함하며, 각종의 알칼리 및 알칼리 토 셀페리트(Na, K, NH₄, Li, Mg, Ca), 황상 제1철, 각종 모노-, 디- 및 트리-염기성 알칼리 포스페이트 및 이들의 조합물과 같은 주로 수용성 셀페이트, 및 알칼리 및 알칼리 토 클로라이드, 니트레이트, 카보네이트, 포르메이트, 및 아세테이트가 포함된다. 이들 염은 고체로 또는 용액으로 사용할 수 있다. 또한, 산(황산, 염산 인산 등)과 적당한 염기(가성 알칼리, 암모니아 등)와의 조합물을 사용할 수도 있다.

각종 보레이트 이온의 공급원을 사용할 수 있다.

적합한 물질은 테트라보레이트 및 메타보레이트 음이온과 같은 보레이트 음이온의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 염이다. 이의 예로는 나트륨 보레이트(보락스), 나트륨 메타보레이트, 암모늄 펜타보레이트 및 칼륨 보레이트를 들 수 있다. 또한, 붕산과 알칼리화제와의 조합물이 효과적이다.

임의의 충전제에 관하여, 다양한 분말 또는 과립 물질을 사용할 수 있다. 이의 예로는 디아토마이트, 애터필라이트, 벤토나이트, 탈크, 몬트모릴로나이트, 파라이트, 질석, 옥수수속대 가루, 톱밥, 리그닌 설포네이트 등을 들 수 있다.

활성성분(들)으로는 다양한 생물학적 활성물질을 사용할 수 있다. 본 발명의 매트릭스는, 제초제 및 살충제 이외에도, 살비제, 살진균제, 살선충제, 살균제, 구서제, 훈증제, 동물 기피제, 곤충 기피제, 식물 성장 조절제, 비료, 페로몬, 생유인제, 풍미제, 방향제, 약제, 다이어트 보충제, 생물학적 살충제 등에 대한 방출 시스템으로써 일반적으로 사용할 수 있을 것이다. 전형적인 살충제는 예를 들어 메틸 파라티온, 파라티온, 에토프로프, 포노포스, 웨니트로티온, 클로르피리포스, 디아지논, 포레이트 등이며, 이들은 적당한 용액 또는 유화성 농축물의 형태로 또는 충전제 또는 염과 함께, 또는 조합물의 형태로 사용할 수 있다. 전형적인 제초제에는, 트리플루알린, 엔도탈, 2,4-D, 모누론, 알라클러, 메톨라클러, 아트라진, 및 메트리부진에 포함된다.

이들 매트릭스중의 하나로부터 방출될 수 있는 생물학적 활성제의 형태는 시스템과의 허용성에 의해서만 제한된다. 예를 들면, 생물학적 활성제는 공정에 의해서 분해되거나 매트릭스 형성을 방해하는 방식으로 반응하여서는 안되며, 중합체에 비가역적으로 결합되지 않아야 한다. 수-용해성 및 중합체/충전제 허용성의 조합은 활성제가 수성상 중에서 거의 상실되지 않을 정도이어야 한다.

최종 제제중의 각종 성분의 중량은 광범하게 변화시킬 수 있으며, 약 5 내지 90%의 PHP(들), 1 내지 50%의 활성성분(들), 0 내지 80%의 충전제(들), 2 내지 40%의 무기염, 및 1 내지 25%의 보레이트의 범위이다. 바람직한 범위는 10 내지 70%의 PHP, 5 내지 40%의 활성성분, 5 내지 60%의 충전제, 2 내지 30%의 무기염, 및 1 내지 15%의 보레이트이다. 최적의 효능을 위해 필요한 무기염 및 보레이트의 정확한 양은 다른 성분들의 형태 및 양에 따라 변화하며, 실험에 의하여 가장 정확하게 결정할 수 있다.

하기의 실시예에서, 달리 언급되지 않는 한 모든 백분율은 중량 기준이다.

[실시예 1]

5g의 Gelvatol 9000[몬산토 코퍼레이션(Monsanto Corp.)에 의해 시판되는 부분 가수분해된 PVA; 가수분해율 85 내지 88%, 중간 정도의 점도]을 45g의 물중에 용해시킨다.

이 용액에 19.0g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트 분말[14.5g의 Celatom MN-39(Eagle picher)를 메틸렌 클로라이드 약 40ml중의 공업용 메틸 파라티온 4.5g으로 침지시키고, 약 50°C/130mmHg에서

취발성분을 제거하여 제조함]을 가한다.

이어서 9.0g의 25% Na_2SO_4 용액을 교반하면서 적가하고, 5.6g의 10% 가온 보락스 용액을 적가한다. 생성된 혼합물을 여과하고, 여과 케이크(42.8g의 거친 가루)를 주위온도에서 방배 건조시킨다.

거의 무수의 생성물(24.4g)을 약 75℃에서 2.5시간 동안 더 건조시킨 다음, 생성물질(24.0g)을 배합 기내에서 분쇄하고, 14 내지 40메쉬크기로 분별해낸다. 생성물질은 13.0%의 메틸파라티온을 함유한다.

대조용으로, 상기 실험과 유사하게 19.0g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트 분말(상기와 동일하게 제조함)을 50g의 10% Gelvatol 9000수용액중에 분산시킨다. 5.0g의 10% 가온 보락스 용액을 가하면, 고무상 고체 덩어리가 생성되는데, 이는 물을 보유하며 잘 혼합되지 않는다. 생성물을 칼을 사용하여 작은 조각으로 자르고, 주위온도에서 방배 건조시킨다. 생성물(여전히 바닥이 젖어있는 덩어리 35.7g)을 약 75℃에서 2.5시간 동안 더 건조시키고, 생성된 물질(23.4g)을 배합기중에서 분쇄하고, 14 내지 40메쉬크기로 분별해낸다. 과립은 13.2%의 메틸 파라티온을 함유한다.

건조시키기 전에, 2.25g의 Na_2SO_4 를 상기 고무상 물질의 일부에 가하고 완전하게 혼합시킬 경우, 고무상 덩어리는 물이 없는 과립으로 파괴된다. 이 혼합물을 여과한 후 전술한 바와 같이 후처리한다.

[실시예 2]

50g의 10% Gelvatol 9000 수용액과 19.0g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트를 실시예 1에서와 같이 조합한다.

이어서, 7.2g의 5% H^3BO_3 수용액을 교반하면서 가하고, 9.0g의 25% Na_2SO_4 용액을 가한다. 다소 크림상의 생성된 혼합물을 14.0g의 20% Na_2HOP_4 수용액을 적가하여 중화시킨다. 생성된 혼합물을 여과하고, 여과 케이크(43.0g)를 주위온도에서 방배 건조시킨 다음, 약 75℃에서 2.5시간 동안 더 건조시킨다.

무수 생성물(24.5g)을 배합기내에서 분쇄하고, 14 내지 40메쉬 크기로 분별해낸다. 본 생성물은 12.7%의 활성성분을 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 3]

19g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트 분말[9.25g의 공업용 메틸 파라티온을 9.75g의 교반된 Celatom MN-39에 적가하여 제조함]을 25g의 Vinol 205(에어 프로덕츠(Air Products)에 의해 시판되는 부분 가수분해된 PVA; 87 내지 89%의 가수분해율, 저점도)의 10% 수용액과 배합시킨다.

이어서, 4.5g의 25% Na_2SO_4 수용액을 교반하면서 가하고, 2.8g의 10% 가온 보락스 용액을 적가한다. 생성된 혼합물을 반복혼합시키면서 0.5시간 정치시킨 다음, 여과하고, 여과 케이크(34.8g)를 주위온도에서 방배 건조시키고, 약 75℃에서 2.5시간 동안 더 건조시킨다. 생성물(20.5g)을 배합기내에서 분쇄하고 14 내지 40메쉬크기로 분별해낸다. 본 생성물은 31.9%의 활성성분을 함유한다.

[실시예 4]

19g의 디아지논-함유 디아토마이트[4.5g의 공업용 디아지논을 14.5g의 교반된 Celatom MP-78(Eagle Picher)에 적가하여 제조함]을 25g의 Vinol 205의 10% 수용액과 배합시킨다. 이어서, 4.8g의 25% Na_2SO_4 수용액을 혼합하면서 가하고, 2.9g의 10% 가온 보락스 용액을 적가한다. 간헐적으로 혼합시키면서 2시간 동안 정치시킨 다음, 여과하고 통상적으로 후처리한다. 생성된 14 내지 40메쉬의 과립은 16.2%의 디아지논을 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 5]

19g의 클로르피리포스-함유 칼슘 설페이트 분말[15.4g의 스노우 화이트(Snow White) 충전제(United States Gypsum Company)를 메틸렌클로라이드 약 40ml중의 공업용 클로르피리포스 3.6g으로 침지시키고 약 50℃/130mmHg에서 취발성분을 제거하여 제조함]을 35g의 Vinol 205의 14.3% 수용액과 배합시킨다. 이어서, 6.5g의 25% Na_2SO_4 수용액을 교반하면서 적가하고, 5.6g의 10% 가온 보락스 용액을 적가한다.

간헐적으로 배합시키면서 약 1시간 동안 정치시킨 다음, 여과하고 통상적으로 후처리한다. 이렇게 하여 수득된 14 내지 40메쉬 과립은 15.1%의 활성성분을 함유한다.

[실시예 6]

19g의 디아포네이트-함유 탈크(3.8g의 공업용 다이포네이트를 15.2g의 교반된 탈크[Nytral 400; 알. 티. 반더빌트 람파니(R.T. Vanderbilt Company)에 의해 시판됨]에 적가하여 제조함]을 50g의 Vinol 205의 10% 수용액과 배합시킨다. 이어서 9.0g의 25% Na_2SO_4 수용액을 교반하면서 적가하고, 5.6g의 10% 가온 보락스 용액을 가한다. 약 0.5시간 동안 정치시킨 다음, 여과하여 액체를 제거하고, 생성물을 통상적으로 후처리한다. 생성된 14 내지 40메쉬 과립은 13.0%의 다이포네이트를 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 7]

Vinol 205의 17.2% 수용액 14.5g중의 Mocap EC[론 포울렌(Rhone Poulenc)] 6.4g의 유액을 12.6g의 Celatom MP-78과 혼합한다. 0.5시간 동안 침지시킨 다음, 습윤 과립을 3.0g의 25% Na_2SO_4 수용액 및 이어서 3.7g의 10% 가온 보락스 용액과 배합시킨다. 간헐적으로 혼합하면서 2시간 동안 정치시킨 다음, 생성물을 직접 건조시키고 통상의 방법으로 후처리한다.

생성된 14 내지 40메쉬 과립은 19.6%의 에토프로프를 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 8]

15ml의 6.6% NaOH 수용액을 적가하면서, 13.5g의 옥수수 전분[Starch 3005: 콘 프로덕츠(Corn Products)에 의해 시판], 21.5g의 물, 및 3.1g의 공업용 트리플루랄린의 혼합물을 워링(Waring) 배합기내에서 배합시킨다. 전분은 젤라틴화되고, 혼합물은 용융된 가온 트리플루랄린으로 되며 잘 분산되게 된다.

생성된 혼합물을 약 35℃로 냉각시키고, 6.0g의 무수 Na_2SO_4 를 교반하면서 증가량으로 가한다. 이어서, 1.5g의 미세하게 분쇄된 H_3BO_3 를 연속 배합시키면서 증가량으로 가하면, 이에 의하여 거친가루상 생성물은 더욱 경질로 미세하게 된다. 습윤 혼합물을 여과하고, 여과 케이크(34.0g의 경질 과립)를 주위 온도에서 방새 건조시킨다. 생성된 과립(21.3g)을 직접 분별하여 9.4g의 목적하는 14 내지 40메쉬 입자를 수득한다. 조 잔류물을 배합기내에서 약 15초동안 연마하여 총 14.8g의 14 내지 40메쉬 과립을 수득한다. 본 생성물은 12.1% 활성성분을 함유하는 것으로 분석되었다.

전술한 바와 유사한 실험에서, 무수 황산 나트륨과 붕산의 첨가순서를 바꾸어서 1.5g의 붕산을 옥수수 전분, 물, 트리플루랄린 및 수산화 나트륨의 혼합물과 반응시키고, 이어서 8g의 무수 황산 나트륨을 반응 생성물에 완전하게 혼합시킨다.

다시, 용이하게 여과될 수 있는 습윤 과립을 형성시킨다. 여과 케이크(33.8g의 경질 과립)를 주위온도에서 방새 건조시킨다.

생성된 무수 과립(21.2g)을 직접 분별하여 11.4g의 목적하는 14 내지 40메쉬 입자를 수득한다.

나트륨 설페이트를 사용하지 않는 것을 제외하고는 상기와 유사한 실험에서[참조 예 : D.Trimnell등; J.Appl. Pol. Sci. 27, 3919-28, (1982)], 다소 점착성인 고무상 덩어리 형태의 생성물을 수득하며, 이는 1.8g의 고체 전분 분말을 첨가하는 경우에도 큰 덩어리로 함께 접착 및 융합하는 강한 경향을 보인다. 생성물을 주위온도에서 방새 건조시키고, 생성된 20.8g의 덩어리를 채질한다. 거의 모든 생성물이 14메쉬체를 통과하지 못한다.

상기 물질을 배합기내에서 약 15초 동안 연마한 후 체질한다. 9회의 연마/체질후에, 14 내지 40메쉬의 과립의 총 양은 11.5g이다.

[실시예 9]

13.5g의 옥수수 전분, 21.0g의 물, 및 3.1g의 공업용 트리플루랄린의 혼합물을 워링 배합기 내에서 15ml의 6.6% NaOH 수용액을 적가하면서 배합시킨다. 전분의 겔화와 트리플루랄린의 용융결과, 잘 분산된 혼합물이 형성된다.

혼합물을 약 30℃로 냉각시킨다. 이어서, 6.0g의 MgSO_4 를 교반하면서 증가량으로 가하고, 1.5g의 미세하게 분쇄된 H_3BO_3 를 증가량으로 가한다. 약간 고무상의 비-점착성 덩어리를 수득한 후, 이를 여과하고, 생성된 필터케이스(32.0g, 거친가루)를 주위온도에서 방새 건조시킨다. 건조된 과립(20.9g)을 분쇄하고 2회 분별하여 15.1g의 14 내지 40메쉬 입자크기의 생성물을 수득한다. 생성물은 13.2%의 활성성분을 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 10]

16.5g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트[4.6g의 공업용 메틸 파라티온을 11.9g의 교반된 Celatom MP-78에 적가하여 제조함]과 21.8g의 Vinal 205의 10%의 수용액의 혼합물을 약 15분동안에 침지시킨다. 이어서, 1.0g의 미세한 분말의 황산 마그네슘을 교반하면서 가하고, 혼합물을 반복 배합시키면서 15분 동안 침지시킨다. 이어서, 3.35g의 10% 가온 보락스 용액을 교반하면서 증가량으로 가한다. 주로 과립상 습윤 혼합물이 형성된다. 간헐적으로 혼합하면서 수시간 동안 정치시킨 다음, 반응 혼합물의 액체부분을 배수한다. 잔류물을 주위온도에서 방새 건조시키고, 약 70℃에서 2.5시간 동안 더 건조시킨다.

18.7g의 과립/거친가루를 수득한다.

유사한 일련의 실험에서, 상기 황산 마그네슘 대신에 다른 첨가제들을 사용하여 주로 고립상 반응 혼합물 및/또는 유리수를 형성시키고, 유리수는 배수에 의해 간단하게 제거한다.

결과는 하기 표 I에 기재한다 :

[표 1]

염	사용량 (g)	사용한10%보락스 (g)	전조된반응생성물 (g)	배수된 물 (g)
MgSO ₄	1.0	3.4	18.7	6.9
Ca설페이트 ^{a)}	1.0	3.4	18.9	1.3
Ca설페이트 ^{b)}	1.0	3.4	19.2	1.0
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	0.9	15.3	18.8	13.0
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1.0	3.4	18.9	2.5
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O/Na ₂ HPO ₄	0.7÷1.0	4.5	19.7	3.1
Na ₂ HPO ₄ /Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	0.5÷1.2	3.4	19.4	1.0
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1.0	15.0	19.3	11.0
NaCl	1.0	3.4	18.7	4.9
KCl	1.0	3.4	18.7	3.8
CaCl ₂	1.0	4.4	19.6	0
NaNO ₃	2.0	3.4	19.4	4.4
NH ₄ NH ₂	1.0	5.0	18.9	4.3
NaHCO ₃	1.0	3.4	18.7	1.2
Ca 카보네이트 ^{c)}	2.0	4.4 ^{d)}	10.0	0
Na 포르메이트	1.0	3.4	18.6	6.5
Na 아세테이트 · 3H ₂ O	1.6	3.4	18.8	5.7

a) Snowwhite(U. S. Gypsum)

b) Molding Plaster(U. S. Gypsum)

c) Albacar(Pfizer)

d) 혼합물은 1.5일후에 과립화된다.

[실시에 11]

33g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트[9.2g의 공어용 메틸 파라티온을 23.8g의 교반된 Celatom MP-78(Eagle Picher)에 적가하여 제조함]를 약 15분 동안 43.6g의 Vinol 205의 10% 수용액중에 침지시킨다. 이어서, 7.95g의 25% 황산 나트륨 수용액을 교반하면서 적가한다. 약 15분 동안 침지시킨 다음, 6.7g의 10% 가온 보락스 용액을 교반하면서 증가량으로 가한다.

주로 과립상인 습윤 혼합물이 형성된다. 간헐적으로 배합시키면서 2시간 동안 정치시킨 다음, 혼합물을 배수하고, 고체를 주위온도에서 밤새 건조시키고(41.5g), 최종적으로 약 70℃에서 2.5시간 동안 건조시킨다. 대부분의 생성된 거친가루/과립(37.6g)은 14메쉬 체를 통과할 수 있다. 생성물을 다시 체질하고, 조 부분은 배합기내에서 연마시킨 다음, 생성물을 분별하여 31.4g의 14 내지 40메쉬 과립을 수득한다.

황산 나트륨 용액 대신에 1.95g의 미세하게 분쇄된 황산 칼륨을 사용하는 것을 제외하고는 상기와 유사한 실험에서, 30.1g의 14 내지 40메쉬 과립을 수득했다.

황산 나트륨 용액 대신에 7.9g의 25%의 황산 암모늄 수용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기와 유사한 실험에서, 30.1g의 14 내지 40메쉬 과립을 수득했다.

대조용으로, 상기와 유사한 실험에서 Vinol 205의 10% 수용액 43.6g 중의 메틸 파라티온-함유 Celatom MP-78 33g의 혼합물을 6.7g의 10% 가온 보락스 수용액으로 처리한다. 고무상 고체 덩어리가 형성되고, 이를 칼로 작은 조각으로 절단하고, 다소 혼합한다. 정치시키면, 조각들은 물의 분리 및/또는 과립의 형성 없이 함께 융합한다. 절단과 혼합을 반복하면서 2시간 동안 정치시킨 다음, 생성물을 다시 절단하고 분무하여 상기와 같이 건조시킨다. 주위온도에서 밤새 건조시킨 후의 중량은 53.8g이었고, 24시간 더 건조시킨 후에는 36.1g이었다. 생성물을 최종적으로 약 70℃에서 2.5시간 동안 건조시켜서 35.4g의 덩어리를 수득하는데, 이는 상기 생성물과 마찬가지로 14 메쉬체를 통과하지 못한다. 배합기내에서 분쇄하고 분별하여 23.2g의 14 내지 40메쉬 과립을 수득한다.

[실시에 12]

19g의 메틸-파라티온-함유 디아토마이트 분말(실시에 1에 기술된 바와 같이 제조함)을 50g의 Vinol 107의 10% 수용액[에어 프로덕츠(Air Products)에 의해 시판되는 완전하게 가수분해된 PVA; 98 내지 99%의 가수분해됨, 저점도]중에 분산시킨다. 이어서, 9.0g의 25% Na₂SO₄ 수용액을 교반하면서 적가하고, 17.5g의 10% 가온 보락스 용액을 적가한다. 생성된 혼합물을 여과하고, 여과 케이크(47.9g 거친가루)를 주위온도에서 밤새 건조시킨 후 최종적으로 약 75℃에서 2.5시간 동안 건조시킨다. 생성물 질(24.4g)을 배합기내에서 분쇄하고, 14 내지 40메쉬크기로 분별한다. 본 생성물은 13.2%의 메틸 파

라티온을 함유한다.

상기와 유사한 실험에서 Vinol 107 용액 대신에 50g의 Vinol 350[에어 프로덕츠에 의해 시판되는 완전하게 가수분해된 PVA; 98 내지 98.8% 가수분해됨, 고-점도]의 10% 수용액을 사용한다. 생성된 과립물질은 12.6%의 메틸 파라티온을 함유한다.

다른 실험에서, Vinol 107 용액 대신에 50g의 Gelvatol 40-20[몬산토 코포레이션에 의해 시판되는 부분적으로 가수분해된 PVA; 73 내지 77% 가수분해됨, 매우 낮은 점도]의 10% 수용액을 사용한다. 생성된 과립물질은 11.9%의 메틸 파라티온을 함유한다.

또 다른 실험에서는, Vinol 125[에어 프로덕츠에 의해 시판되는 초-가수분해된 PVA; 99.6% 가수분해됨, 중간 정도의 점도]의 10% 수용액 21.9g중의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트[4.6g의 공업용 메틸 파라티온 및 11.9g의 Celatom MP-78로부터 제조함] 16.5g을 4.0g의 25%Na₂SO₄ 수용액으로

처리하고, 3.35g의 10% 가온 보락스 용액으로 처리한다. 생성된 약간 습윤된 고립을 건조시키고 분별하여 14 내지 40메쉬 과립을 수득한다.

[실시예 13]

4.0g의 Clineo 716D[클린톤 콘 프로세싱 캄파니(Clinton Corn Processing Co.)에 의해 시판되는 히드록시 메틸화된 전분]와 16g의 물로부터 제조된 20g의 수성 겔을 균질한 오렌지색 혼합물이 형성될 때까지 교반하면서 0.4g의 공업용 트리플루랄린과 함께 가열한다. 이어서, 계속 교반하면서, 5.0g의 황산나트륨을 주위온도에서 증가량적으로 가하고, 2.5g의 10% 가온 보락스 수용액을 적가한다. 혼합물이 보다 더 밀집화/과립화된다. 간헐적으로 배합시키면서 수시간 동안 정치시킨 후에, 혼합물을 여과하여 10.2g의 호박색의 거친가루를 수득한다. 생성물을 주위온도에서 밤새 건조시키고, 무수 거친가루(5.8g)를 배합기내에서 분쇄한 다음, 분별하여 76%의 총 생성물에 상응하는 14 내지 40메쉬 범위의 과립 4.4g을 수득한다.

황산나트륨 부재하에 수행하는 것을 제외하고는 상기와 유사한 실험에서는 수-분리가 일어나지 않는다.

상기와 유사한 실험에서, Clineo 716D의 20% 수성겔 20g중의 공업용 트리플루랄린 0.4g의 황산나트륨만으로 처리한다. 간헐적으로 추가 배합시키면서 수시간 동안 정치시킨 다음, 혼합물을 여과하여 13.85g의 황색 조 분말을 수득한다.

생성물을 주위온도에서 밤새 건조시킨 후, 생성된 가볍고 보다 연질의 분말/과립(7.15g)을 추가로 24시간 동안 건조시킨다.

생성물(7.05g)을 체질하고 분별하여 14 내지 40메쉬 범위의 보다 연질의 과립 4.0을 수득하는데, 이는 56%의 총 생성물에 상응한다.

상기 황산나트륨/보락스 공정과 유사한 다른 실험에서, Clineo 756B 대신에 4.0g의 Clinsize 756B [클린톤 콘 프로세싱 캄파니에 의해 시판되는 시아노메틸화된 전분]를 사용하여 5.8g의 트리플루랄린-함유 생성물을 수득한다.

[실시예 14]

19g의 메틸 파라티온-함유 디아토마이트 분말(실시예 1에 기술된 바와 같이 제조함)을 50g의 10% Gelvatol 9000수용액과 조합한다. 이어서, 12.0g의 25% Na₂SO₄ 수용액을 교반하면서 적가하고, 12.9g의 20% 메타붕산 나트륨염 용액을 적가한다. 혼합물을 여과하고, 여과 케이크(57.3g, 미세한 거친가루)를 주위온도에서 밤새 건조시키고, 최종적으로 약 75°C에서 2.5시간 건조시킨다. 생성된 과립(25.7g)을 배합기 내에서 분쇄하고 14 내지 40메쉬크기로 분별한다. 본 생성물은 12.9%의 활성성분을 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 15]

실시예 3의 과립 제품을, 시험 생물로서, 3일된 집파리 유충을 사용하여 실험실적 토양생물 검정중에서 시험한다.

토양을 과립 제품으로 처리한 후에, 25마리의 유충을 3,31,45 및 59일의 간격으로 처리 토양에 노출시키고, 토양으로부터 발생하는 성충 파리의 수를 센다. 과립 제품은, 40인치 이격하여 6" 너비로 적용된 에이커당 0.51b의 활성성분에 상응하는 비율로 사용한다. 결과는 하기 표 II에 기록한다. 살충율은 토양으로 부터 발생하는 성충 집파리의 감소율이다. 대조용으로 시판되는 과립상 토양 살충제[상품명 로스반 15G(Lorsban 15G)로 시판됨]를 사용한다. 대조용 실험도 역시 어떠한 살균제도 사용하지 않은 토양에서 실시한다.

[표 II]

살충율(%)

일	3	31	45	59
실시예 3	35	93	93	87
Lorsban 15G	87	72	46	29
대조용	5	1	0	5

[실시예 16]

실시예 5에의 과립 제품을 실시예 15에 기술된 방법으로 시험한다. 결과는 하기 표 III에 기재한다.

대조용으로, 시판되는 살충제(상품명 로스반 15G로 시판됨)를 사용한다.

[표 III]

살충율(%)

일	3	31	45	59
실시예 3	57	93	65	36
Lorsban 15G	74	43	23	13
대조용	0	0	20	7

[실시예 17]

실시예 6의 과립 제품을 실시예 15에 기술된 방법으로 시험한다. 결과는 하기 표 IV에 기재한다. 대조용으로, 시판되는 과립 토양 살충제[상품명 다이포네이트 20G(Dyfonate 20G)로 시판]를 사용한다.

[표 IV]

살충율(%)

일	3	31	45	59
실시예 6	97	99	98	95
Dyfonate 20G	100	100	97	77
대조용	2	9	14	2

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리히드록시 중합체(PHP)의 겔 또는 수용액을 포함하는 매트릭스-형성 물질중의 적합한 병충해 방제제 및 임의 충전제의 수성 유액 또는 분산액을 제조하는 단계[여기서, 용액 또는 겔의 PHP의 고체농도는 약 3 내지 40%이고, 병충해 방제제에 대한 PHP의 상대량은 병충해 방제제를 PHP의 매트릭스 내에 폐입시키기에 충분한 양이다] :

(b) 암모늄, 알칼리 및 알칼리 토 설페이트, 포스페이트, 클로라이드, 카보네이트, 니트레이트, 포르메이트 및 아세테이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 염을 수성 유액 또는 분산액 전체에 분산시키기에 충분한 시간 동안 생성된 유액 또는 분산액에 배합하는 단계[여기서, 염은 본 단계의 생성물의 1 내지 30중량%를 구성한다] ;

(c) 단계(b)의 생성물을 알칼리성 pH에서 봉산과 반응시키거나 거의 중성 또는 알칼리성 pH에서 봉산유도체와 반응시켜, 불용화된 매트릭스상으로부터 분리된 임의 수성상과 병충해 방제제의 균질하게 분산된 불연속 영역을 폐입상태로 갖는 불용화된 매트릭스 상을 형성시키는 단계 및

(d) 폐입된 병충해 방제제의 자유-유동 입자를 회수하는 단계로 필수적으로 구성됨을 특징으로 하여, 서방성, 병충해 방제제-함유 조성물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(b)와 (c)를 역으로 수행하거나 동시에 수행하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 병충해 방제제를 제초제, 살충제, 살비제, 살진균제, 살선충제, 살균제, 구서제, 훈증제, 동물기피제, 곤충기피제, 페로몬, 성 유인제 및 생물학적 병충해방제제로 이루어진 그룹 중에서 선택하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 병충해 방제제를 충전제 위에 위치시키거나, 충전제를 단계(b)와 동시에 또는 단계(b)직후, 단계(c)전에 PHP 혼합물중에 배합시키는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 자유-유동 입자의 회수 단계가, 반응생성물 매스(mass)를 경사, 여과 또는 원심 분리시키고, 건조시킨 후, 필요시 건조된 생성물을 목적하는 입자크기를 분쇄하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 자유-유동 입자의 회수단계가, 생성물 매스를 건조시킨 후, 필요시 건조된 생성물을 목적하는 입자 크기로 분쇄하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, PHP가 폴리비닐 알콜인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 염이 황산나트륨인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 병충해 방제제가 파라티온- 또는 메틸 파라티온인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 병충해 방제제가 디아지논인 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 병충해 방제제가 클로르피리포스인 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 병충해 방제제가 포노포스인 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 병충해 방제제가 에토프로프인 방법.

청구항 14

제5항 또는 제6항에 있어서, PHP가 전분인 방법.

청구항 15

제4항에 있어서, 염이 황산나트륨인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 병충해 방제제가 트리플루칼린인 방법.