(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
A01N 25/14
A01N 57/20

(45) 공고일자 1992년03월20일
(11) 공고번호 92-0002215

(21) 출원번호	특1990-0005291	(65) 공개번호	특1990-0015608
(22) 출원일자	1990년04월16일	(43) 공개일자	1990년11월10일

(30) 우선권주장 339,448 1989년04월17일 미국(US)

(71) 출원인 몬산토캄파니 아놀드 하비 콜
미합중국 미조리주 63167 세인트루이스시 노스린드버그 불바드 800

(72) 발명자 카지카와 아키라
일본국 이바라키켄 류가사키시 코시바신덴마치 37, C9-2
쿠치카타 마수오
일본국 이바라키켄 류가사키시 사누키마치 158-1
사토 타츠오
일본국 토쿄도 초후시 미도리가오카 1-36-38
로날드 오운 리차드슨
미합중국 미조리주 63011 엘리스빌 필드 에브뉴 1231

(74) 대리인 임석재

심사관 : 정상섭 (책자공보 제2697호)

(54) 수용성을 증가시키는 개량된 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수용성을 증가시키는 개량된 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 물에 대한 용해성이 증가된 미립자 형태의 살충제를 포함하는 조성물과 그러한 조성물을 제조하는 과정에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 건조하고 수용성이며, 물에 분산되고 농업적으로 쓰일 수 있는 하나 이상의 제초제를 포함하는 제초용 조성물과 이러한 조성물을 제초시 이용하는 방법 및 제초하는 방법에 관한 것이다.

관용명이 글리포세이트인 N-포스포노메틸글리신은 기술 분야에서 매우 효과적인 제초제로 잘 알려져 있다. 또한 유기산인 글리포세이트는 용해가 잘 안되는 것으로 알려져 있다. 글리포세이트는 전형적으로 수용성 염 특히 잡초나 식물을 죽이거나 그 양을 조절하는 염인 모노-이소프로필아민(IPA)으로 구성되어 있다. 글리포세이트는 Monsanto 회사에서 라운드업이라는 상표를 붙여 IPA염 용액 형태로 판매하고 있다.

글리포세이트의 여러 염과 글리포세이트염의 제조방법, 글리포세이트의 제제및 잡초와 식물을 제거·조절하는 방법은 John E. Franz에 의해 1974년 3월 26일자와 1983년 9월 20일자에 출원된 미국 특허 3,799,75 과,405,531에 나와있다.

글리세이트염에 관한 다른 미국 특허로는 1982년 2월 16일자에 출원된 George B.의 US 4,507,250 1983년 8월 9일자에 출원된 Izhak Bakel의 US 4,397,676 1984년 11월 6일자에 출원된 Michael P.Prisbylla의 미국 특허 4,481,026 및 1979년 2월 20일자에 출원된 Erhard J.Prill의 US 4,140,513 등이 있다. 상술한 특허들은 참고사항에 나타나 있다.

유럽 특허 공고 0 204 146에는 (a) 2-(4-클로로하이드로-1H-1,2,4-트리아졸로(1,2-S)피리다진-1,3-2H-디온(Ⅰ)과 (b) 글리포세이트, 글루포시네이트, 바이알라포스와/또는 파라쿠아트(paraquat) 또는 이들의 염과 불활성담체나 또는 희석제등의 제초용 조성물이 실려있다.

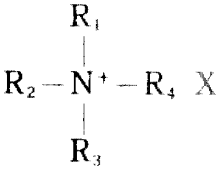
유럽 특허 공고 0 244 760에는 농업용의 화학적 음이온성 계면활성제와 진한 용액이나 슬러리 용액에 하나 또는 그 이상의 첨가물을 임의로 섞은 혼합물을 건조탑의 꼭대기에 도입하여 제조된 과립형의 농업용 조성물이 실려있다.

공고된 일본 특허 공고 J62175407과 J62175408에는 고체 담체, 첨가물, 제초성분 및 입자크기가 48-150메쉬(mesh)인 제초제가 실려있다. 기재된 제초용 조성물은 [(3-아미노-3-카복실)프로필]메틸포스폰산, N-포스포노메틸글리신, (2-아미노 -4-메틸포스피노-부틸알)알라닐알라닌 및 이들의 염이다.

유럽 특허 공고 0 206 537에는 식물에 대해 반응성이 있는(phytoactive) N-포스포노메틸-N-카르복시메틸 화합물과 고체인 계면활성제의 혼합물을 포함한 대체로 흡습성이 없고 식물에 대한 반응성이 있는 고체가 실려있다.

유럽 특허 공고 0 256 608에는 다음의 과정을 거치는 식물에 대한 반응성이 있는 고체의 제조방법이 실려있다 : (a) 식물에 대한 반응성이 있는 N-포스포노메틸-N-카르복시메틸 화합물과 액체아민을 반응시켜 언급한 N-포스포노메틸-N-카르복시메틸 성분의 염을 생성. (b) 언급한 N-포스포노메틸-N-카르복시메틸 화합물의 아민염과 고체인 용융된 제초제를 섞음. (c) 이 혼합물을 제초제의 용융점 아래 온도까지 식힘. 이 제초제는 제초제와 고체이며, 원래상태에서는 분산되어 있는 N-포스포노메틸-N-카르복시메틸 화합물의 아민염으로 구성됨.

PCT 공고번호 WO 87/04595에는 글리포세이트의 나트륨염이 포함된 수용성 제초조성물인 건조 글리포세이트와 하기 구조식의 표면활성제가 실려있다:



여기서, R_1과 R_2는 각각 메틸 또는 에틸, R_3는 메틸벤질, 에틸벤질 또는 C_{10}-C_{18}의 알킬, R_4는 C_{10}-C_{18}의 알킬이며, X는 염소나 브롬이다.

유니온 카바이드 사의 실웨트 ®L-77같은 유기성 실리콘 계면활성제와 구입한 라운드업(Roundup) 제초제를 섞어 사용하면 만들어진 라운드업 조성물은 특별한 종류의 잡초에 대해 강우량에 관계없이 그 효과가 나타난다.

Monsanto사는 실웨트 L-77을 함유하는 라운드업 제초제와 함께 쓰이는 펄스 브랜드 페네트란트(Pulse brand penetrant)를 판매한다. 펄스브랜드페네트란트의 라벨은 펄스브랜드페네트란트의 첨가가 권장되는 비율로 라운드업 제초제와 펄스브랜드페네트란트를 배합해 건조한 나뭇잎에 분사시 다년생 식물에의 최적 작용을 위한 라운드업 제초제의 살포후의 건조기간을 4 내지 6시간에서 2시간으로 가소시킬 수 있다고 기재되어 있다.

L. Jansen, "Enhancement of Herbicides by Silicone Surfactants" Volume 21, Issue 2(March) 1983, WEED SCIENCE에는 8가지 종류에 있어서의 보조 효과의 비교 계산에서, 이온성이 아닌 실리콘 글리콜 계면활성제는 표준 유기성 계면활성제보다 여섯개 제초제의 반응성을 광범위하게 향상시킨 반면 양이온성 실리콘 계면활성제는 이보다 적게 향상시켰다는 것이 실려있다.

일본 LOP 145 205-88에는 물에 녹는 글리포세이트염, 암모늄설페이트 및 4급암모늄염이 포함된 아쿠아스의 진한 제초조성물이 실려있다.

PCT 공고번호 WO 87/04,712에는 25% 수분을 함유한 N-포스포노메틸글리신에 교반한 고체 알칼리 금속염기를 포함하는 N-포스포노메틸글리신의 알칼리 금속염 제조방법이 실려있다.

"Novel Glypohsate Acid Wettable Powder Formulation Effective in Control of Weeds"라는 제목의 Reserch Disclosure 공고 27161 November 1986에는 N-포스포노메틸글리신, 비이온성 계면활성제, 규조토, 무기염(예를들어, 암모늄썰페이트) 및 소포제가 포함된 식이 실려있다.

Chemical Abstracts 103:191395K(1985) Davydov, A.M.: Vechtomova, T.N. : Banzunova, G.G.(소련). Sashch. Rast. (모스코바) 1985, (9), 40-1(Russ)에는 36% aq.soln.utal(Ⅰ)[96638-41-4]와 50% 가용성 분말 Fosulen(Ⅱ)는 글리포세이트의 소련 상표라고 기재되어 있다.

상술했듯이, 유기성 실리콘은 상업적으로 유니온 카바이드사에 의해 실웨트®라는 상표로 팔린다.

특히, 실웨트 계면활성제L-77, L-720, L-7001, L-7500, L-7600, L-7602, L-7604, L-7605 및 L-7607은 성장하는 곡물이나 추수후 가공하지 않은 농산품에 사용하는 살충제제제의 성분을 따라 정확한 농업방법대로 사용되면, 잔여량 허용범위의 필요성이 환경보호협회(Environmental Protection Agency : EPA)[40 CRF 180,1001(c)]에 의하여 면제된다.

제초제, 살충제, 살균제등과 충분한 실리콘고분자습윤제, 플루오로지방족습윤제또는 이들의 염을 포함하고 신규의 유용한 조성물로된 직경 1㎜, 길이 3㎜의 실린더형 펠레트(pellet)는 물에 넣어졌을 때 이러한 습윤제가 포함되지 않은 같은 크기 같은 성분의 펠레트보다 최소한 50% 빠르거나 이보다 약간 느리게 완전 분해되거나 분산된다는 것이 제안되었다.

제초제를 포함하는 조성물에서 습윤제의 양은 조성물의 무게를 기준으로 0.1-5.0% 범위내에 있으며, 바람직하게는 0.2-4.0%이다.

본 발명은 유기성실리콘과/또는 플루오로케미칼습윤제의 양을 증가시킨 물에 분산되고, 물에 녹는 미립자 또는 물에 분사되거나 또는 물에 녹는 분말(물에 녹는 미립자가 가장 바람직하다)중의 하나인 건조하고 농업적으로 이용될 수 있는 조성물을 제공한다.

본 발명의 조성물은 암모늄썰페이트, 칼륨썰페이트, 염화칼륨, 나트륨썰페이트, 우레아, 암모늄포스

페이트 혼합물 등을 포함할 수 있다. 또 임의의 상승제, 연소성 첨가제(quick-burn additive), 보습제, 칼슘 차단제(sequestrant), 소포제, 이것들의 혼합물 및 그 외의 첨가물을 포함할 수 있다. 조성물에 둘 이상의 제초제를 넣었을 때, 본 발명의 조성물은 물에 녹거나 분산되는 과립형일 수 있다. 만일 첨가된 둘 이상의 제초제중 최소한 하나가 상대적으로 물에 녹지 않는다면, 물에 분산되는 조성물이 적당하다.

본 발명의 조성물을 제조하는 과정을 설명하면, 건조하고 물에 녹거나 분산되며 과립형이고 농업에서 사용될 수 있는 성분은 N-포스포노메틸글리신을 팬(pan), 추출, 유체베드(또는 이와 동등한 것) 과립화나 또는 N-포스포노메틸글리신의 수용성염, 유기성실리콘과/또는 플루오로케미칼습윤제의 첨가와 임의의 제초제를 첨가하여 제조된다.

본 발명에 대한 또다른 설명은, 신규의 성분은 하나 이상의 용액이나 또는 고체 제초제를 함유한 N-포스포노메틸글리신의 농업적으로 쓰일 수 있는 염과 유기성실리콘 블록 공중합체와/또는 플루오로케미칼습윤제를 섞어 제조된다. 염은 적당한 알칼리 금속인 나트륨과 암모늄의 염이나 알칼리 금속염이다.

본 발명 조성물을 제조하는 또다른 방법은 유기성실리콘습윤제나 플루오로케미칼습윤제또는 이것의 혼합물을 물과 섞은 후 과립형을 얻기 위해 분사건조할 수 있다.

본 발명 조성물을 제조하는 또다른 방법은, 유기성실리콘습윤제나 플루오로케미칼습윤제또는 이것의 혼합물을 물과 섞어 플레이킹로울(flaking roll)에서 드럼건조 (drum dry)시키고, 이것을 빻아 과립형으로 만든다.

본 발명의 과립형 조성물을 제조하는 또다른 방법으로는 글리포세이트염, 암모늄바이카보네이트, 유기성 실리콘습윤제나 플루오로케미칼습윤제또는 이것의 혼합물을 물과 혼합하여 결정화시킨후 원심분리하여 습윤제와 혼합하고 과립형으로 건조시키는 것이다.

본 발명의 조성물은 암모늄썰페이트와 하나 이상의 제초제를 임의로 첨가하여 혼합한후 언급한 조성물의 혼합물이 되도록 할 수도 있다. 대표적으로 글리포세이트나 이것의 물에 녹는 염인 출발물질에 이 조성물을 첨가하는 순서는 중요하지 않다.

이 혼합된 조성물은 임의로 본 발명의 조성물을 형성하는 방법이나 기구와 동일하게 과립화된다.

본 발명의 목적은 건조하고 수용성이고/또는 물에 분산되는 조성물의 제초제와 이 조성물을 제조하는 과정을 제공하는 것이다.

그러나, 본 발명의 또다른 목적은 식물이나 잡초처럼 죽거나 그 양이 조절될 수 있는 해충의 소재지에 본 발명의 제초조성물을 효과적인 양을 사용하여 해충을 죽이거나 그 양을 조절할 수 있는 제초방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 더욱이 운송비가 저렴하고 여러 가지 보조제초제와 잘 섞이며 가격이 저렴하고 연소시 생물학적으로 분해되는 용기에 포장될 수 있는 여러 첨가물과 잘 섞이는 건조하고 수용성이며 물에 잘 분산되고 농업적으로 이용가능한 제초조성물을 제공하는 것이며, 또한 사용자에게 최소한의 접촉이 가능하도록 하는 것이다.

이러한 목적과 동일한 입자크기의 분포를 갖도록 하는 것, 물에 잘 분산되면서 케이크화(caking)되지 않는 성질 등의 다른 목적은 후술된 본 발명의 설명에서 얻어질 수 있다.

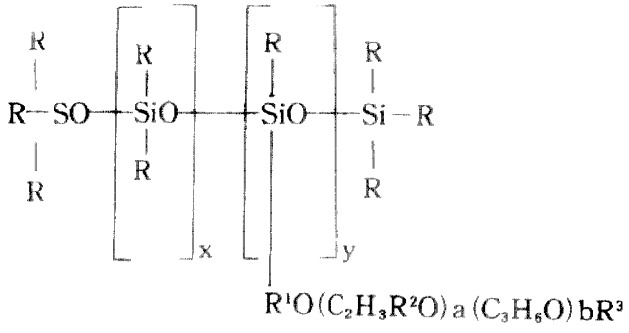
본 발명으로 얻어진 잇점은 실사용자를 쟁점으로 한다는 것이다. 건조한 제제는 사용자가 손으로 만지고 섞는 불편을 덜어줄 수 있는 수용성 봉지에 넣어질 수 있다는 잇점이 있다.

효과적인 양의 유기성실리콘과/또는 플루오로케미칼분해 향상제(fluorochemi cal dissolution enhancer) 또는 습윤제를 함유한 건조, 수용성 또는 물에 분산되는 발명의 제초조성물은 물속에 넣어졌을 때 3분내에 이 성분의 펠레트가 완전히 분해되거나 분산될 것이며, 습윤제가 포함되지 않은 유사한 펠레트는 같은 조건에서 분해되거나 분산되는 데에 30분이 소요될 것이다. 이러한 급속한 분해나 분산은 쉬어(Sheer)가 적거나 없어도 이루어질 수 있다.

습윤제에서도 언급했듯이, "액체"이라는 것은 상온(약 25℃)에서 유동성 있는 물질을 의미하며 밀랍과 고체의 계면활성제를 함유하는 액체성분을 포함한다.

본 발명의 조성물은 전형적으로 60메쉬보다 크며, 0.1-5.0wt%, 바람직하게는 2wt% 보다 적은양의 수분이 함유된 습윤제를 함유하는데 수분의 양은 조성물의 성분에 따라 달라질 수 있다.

적당한 습윤제중의 하나는 다음의 대표적인 화학식을 갖는데,



여기서, R은 각각 1기의 하이드로카보닐라디칼이고, R^1은 2가의 하이드로카빌렌라디칼, R^2은 각각 수소나 또는 1가의 하이드로카빌라디칼이고 x,y,a,b는 각각 0 또는 0보다 큰 정수인데, 발명의 성분이 5분이내의 분해능을 갖도록 b는 충분히 작은 값, a는 충분한 값이어야 한다. 오히려 화학식 I의 화합물에서 R과 R^3는 $-CH_3$, R^1은 $-C_3H_6-$, R^2는 수소, x는 0 또는 1, y는 1 내지 5 a는 20 및 b는 0이다.

또다른 유기성실리콘습윤제의 바람직한 종류는 다음의 대표적인 화학식을 가지며,

$$RSi-(O\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}})_x(OC_2H_3R^2)_a(OC_3H_6)_bOR^3 \qquad \text{II}$$

여기서, R, R^2, R^3, x,a,b는 이미 상술된 바와 같다.

식 II에서 R과 R^3는 $-CH_3$, R^2는 수소, a는 5 내지 20, b는 0가 적당하다.

상기 화학식 I,II의 유기성실리콘은 위에서 언급한 유니온카바이드사의 제품 목록과 미국 특허 번호 3,505,377, 3,980,688 및 4,431,789에 기재되어 있으며, 이 내용은 참고사항과 관계있다. 에톡시화습윤제중 몇가지로는 유니온 카바이드사의 실웨트 표면활성 공중합체가 사용될 수 있다.

이러한 목적으로 사용되는 실웨트 표면활성 공중합체는 실웨트 L-77, L-7600, L-7602 및 L-7607이 있다. 실웨트 L-77은 특히 에톡시화습윤제로 적당하다. 상기 화학식 I의 R과 R^3는 $-CH_3$, R^1은 $-C_3H_6-$, R^2은 수소, x는 0 또는 1, y는 1 또는 2, a는 약 7, b는 0이라고 생각된다.

유기실리콘습윤제의 또다른 적당한 종류는 다음의 대표적인 화학식을 갖는데,

$$[(R^4O)_3SiO]_2\overset{\overset{R^3}{|}}{Si}(OC_2H_3R^2)_c(OC_3H_6)_dOT \qquad \text{III}$$

여기서, R^2과 R^3는 상술된 바와같고, R^4는 각각 다른 1가의 하이드로카보닐 라디칼인데, 대부분의 R^4는 최소한 3개의 탄소를 가진 입체적 장애가 있는 기이어야 하며, c는 최소한 4, d는 0이거나 2이상의 수이어야 하는데 발명의 성분이 5분 이내의 분해능을 갖도록 c는 충분한 값, d는 충분히 작은 값이어야만 하고, T^1은 수소, 1가의 알킬이나 알케닐라디칼 또는 $-Si(R^3)[OSi(OR^4)_3]_2$의 화학식을 갖는 기이다. 화학식 III의 화합물에서는 R^2가 수소 R^3 및 T^1은 $-CH_3$, R^4는 세크-부틸, c는 5이상, d는 0인 것이 바람직하다. 화학식 III의 대표적인 에톡시화습윤제는 오린(Olin)사의 제품 목록과 미국 특허 번호 4,160,776, 4,226,794, 4,377,168에 기재되어 있고, 그 내용은 참고사항과 관련되어 있다.

유기성실리콘습윤제의 또다른 적당한 종류는 다음의 대표적인 화학식을 갖는데,

$$(R^4O)_3Si(OC_2H_3R^2)_e(OC_3H_6)_fOT^1 \qquad \text{IV}$$

여기서, R^2 및 R^4는 상술된 바와같고, e는 최소한 4, f는 0 또는 그이상인데 발명의 성분이 5분이내에 분해될 수 있도록 e는 충분한 값, f는 충분히 작은값이어야 하며, T^1은 수소, 1가의 알킬 또는 알케닐라디칼 또는 $-Si(OR^4)_3$의 화학식을 갖는 기이다. 화학식 IV의 화합물은 R^2는 수소, R^4는 세크-부틸, e는 10내지 20, f는 0, T^1는 $-Si(세크-부톡시)_3$가 적당하다.

용해되는 하이드로카르보닐기를 갖는 적당한 유기성실리콘습윤제는 "계면활성제와 청정력이 있는 시스템", Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Techlogy, 3rd Ed., 22, 360-377(1983)에 나타나 있으며, 그 내용은 참고사항과 관련있다.

유기성실리콘습윤제의 또다른 적당한 종류로는 다음의 대표적인 화학식을 갖으며,

$$R^5-[(OC_2H_3R^2)_gOH]_{1-3} \qquad \text{V}$$

여기서, R^2는 상술한 바와같고, R^5는 최소한 7개의 탄소를 지닌 포화 또는 불포화 알킬 또는 알킬페닐라디칼이며, g는 발명의 성분이 만족할 만한 분해능을 갖도록하는 충분한 값이어야 한다. 화학식 V는 화합물에서 R^5는 알킬, g는 최소한 5인 것이 바람직하다.

본 발명에 쓰이는 플루오로유기성습윤제는 최소한 하나의 플루오로지방족 라디칼 R_f와 25℃ 물에서

이온화계수(PK_b라는 이온화상수의 로그역수값)가 약 10^{-6}인 염기에 있는 양이온을 생성하는 (Cationogenic) 라디칼기가 최소한 하나있는 탄소화 결합된 불소에서 불소의 무게가 최소한 30%가 되는 유기 분자이어야 한다.

본 발명에 쓰이는 플루오로지방족습윤제는 또한 25℃ 물에서 이온화상수(PK_a라는 이온화상수의 로그역수값)가 최소한 10^{-6}인 산에 있는 음이온을 생성하는 (anionogenic) 라디칼기를 최소한 하나 포함할 수 있다. 같은 분자내에 음이온을 생성하는 기가 아닌 상기에서 언급한 양이온을 생성하는 기를 가진 플루오로지방족습윤제는 본 명세서에서는 양이온성 플루오로지방족습윤제로 명명될 것이다. 같은 분자내에 이러한 양이온·음이온을 생성하는 기를 가진 플루오로지방족습윤제는 본 명세서에서는 양쪽성 플루오로지방족습윤제로 명명될 것이다. 양쪽성 플루오로지방족습윤제와 양이온성 및 양쪽성 플루오로지방족습윤제의 혼합물이 바람직하기는 하나 본 발명에서는 양이온성, 양쪽성 또는 양이온성 및 양쪽성 플루오로지방족습윤제의 혼합물이 사용될 수 있다.

R_f는 플루오로화되고, 1가이며 지방족 바람직하게는 최소한 4개의 탄소를 지닌 포화유기성 라디칼이다. R_f 연쇄골격은 직선형, 가지달린형 또는 탄소수가 많다면 시클로형도 가능하며, 탄소원자하고만 결합한 2가의 산소나 또는 3가의 질소원자를 포함할 수 있다. 오히려 R_f는 완전히 플루오로화될 수도 있으나 골격의 연쇄상에 치환체로 수소나 염소원소 두 개중 하나가 2개의 탄소원자마다 존재할 수 있으며, R_f는 종단에 최소한 퍼플루오로메틸기를 함유한다.

탄소수가 많은 라디칼은 충분히 관능적 역할을 하나 20개 이하의 탄소를 함유한 화합물을 사용하는 것이 더 바람직한데 이는 구조가 큰 라디칼일수록 작은 구조의 라디칼 보다 불소와의 반응이 잘 일어나지 않기 때문이다.

즉, R_f는 5-14개의 탄소가 함유된 것이 좋다.

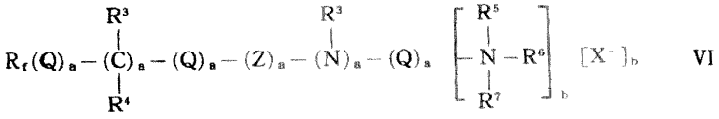
언급된 양쪽성·양이온성 플루오로지방족습윤제중 양이온을 생성하는 기는 4급 암모늄염의 라디칼이거나 또는 양이온을 만들어 내는(cation-generating) 아민의 라디칼이다. 이러한 아민은 산소가 없거나(예를들어, $-NH_2$) 또는 산소를 함유(예를들어, 아민옥사이드)할 수 있다. 이러한 양이온을 생성하는 기는 $-NH_2$, $-(NH_3)_x$, $-(NH(R^2)_2)_x$, $-(N(R^2)_3)_x$나 또는 $N(R^2)_2\rightarrow O$ 등의 화학식인데 여기서 X는 보조음이온 즉, 할로겐, 수산기, 썰페이트, 바이썰페이트나 또는 카르복실기이고 R^2는 H나 또는 C_{1-18}, 바람직하게는 C_{1-6}이고 각각의 R^2는 다른 R^2와 같거나 다를 수 있다. 적당한 R^2는 H나 또는 치환되지 않았거나 치환된 하이드로 카빌이다. 적당한 X는 염소, 수산기 또는 바이쎌페이트이다. 이러한 습윤제는 4급암모늄염의 양이온을 생성하는 기를 포함하는 것이 바람직하다.

언급한 양쪽성 플루오로지방족습윤제중 음이온을 생성하는 기는 음이온의 라디칼이나 또는 이온화에 의해 음이온 라디칼이 될 수 있는 라디칼이다. 음이온을 생성하는 기는 $-COOM$, SO_3M, $-OSO_3M$, $-PO_3HM$이나 또는 $-OPO_3HM$의 화학식이며 여기서 M은 H, 금속이온 또는 $N^+(R^1)_4$인데 R^1은 각각 H나 또는 치환되거나 되지않은 C_{1-6}의 알킬이다. M은 Na^+나 또는 K^+가 바람직하다. 음이온을 생성하는 바람직한 기는 $-COOM$, $-SO_3M$나 또는 $-PO_3HM$이다.

이러한 양이온성 플루오로지방족습윤제는 예를들어 Genthner and Vietor, I & EC Product Res. & Dev., 1(3) 165-9(1962)와 미국 특허 번호 2,732,398, 2,764,602, 2,764,603, 2,803,656, 2,809,990, 3,455,131, 4,000,168, 4,052,522, 4,069,158, 4,069,244, 4,090,967, 4,161,590와 4,161,602 등에 기재되어 있는 양이온성 플루오로케미칼을 포함한다.

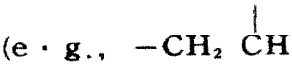
이러한 양쪽성 플루오로지방족습윤제는 예를들어 Guenthner and Vietor, id, 호주 특허 명세서 번호 432,809와 미국 특허 번호 2,764,602, 3,147,064, 3,450,755, 4,042,522, 4,069,158, 4,090,967, 4,161,590과 4,161,602에 기재된 양쪽성 플루오로케미칼을 포함한다.

위에서 언급한 양이온을 생성하는 기(만일 습윤제가 양쪽성이라면 음이온을 생성하는 기)를 포함하는 대표적인 플루오로지방족습윤제는 내부에 염을 포함하는 이온화 되지 않은(즉, 중성) 화합물과 염 등의 몇 개의 구조식으로 표현될 수 있다. 이러한 대표적인 습윤제는 다음의 화학식 VI이 있다 (염이 형태임) :



VI

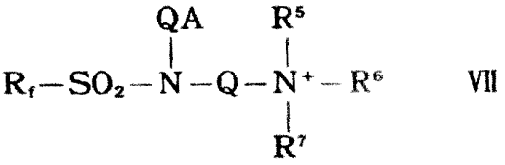
여기서 a는 각각 또는 1, b는 1 또는 2, R_f는 탄소와 결합된 불소중 불소의 함량이 최소한 30wt%이면서 플루오르화되고 1가면서 지방족인, 바람직하게는 최소한 4개의 탄소수를 가진 포화유기성 라디칼, Q는 각각 다가의(polyvalent)기이다.



일반적으로 2가면서(예를들어, $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, C_6H_4-, $-CH_2SCH_2-$, $-CH_2OCH_2$)산소나 황을 함유한 1 내지 12개의 탄소로된 하이드로카빌렌 연결기는 치환되지 않거나 할로겐, 수산기나 또는 아릴기로

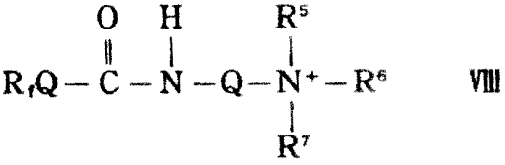
치환되며 최소한 하나의 기가 분자내에 존재한다면 지방족 불포화기가 아닌 것이 바람직하며, R^3는 독립적이고, R^4는 H이거나 또는 할로겐, 수산기 또는 아릴로 치환되거나 치환안된 알킬이며, 총탄소수가 18을 넘어서는 안되는데 바람직하게는 C_{1-6}의 포화나, 불포화 알킬이 좋다; (Q) aAM에서 A는 -COO-, SO_3-, -OSO_3-, -PO_3H-나 또는 -OPO_3H이고 M은 위에서 정의된 데로이다; $QNR^5R^6R^7$에서 R^5와 R^6는 각각 H, 1 내지 18개의 포화 또는 불포화된 알킬(1 내지 6개의 탄소수가 적당) 또는 N원소와 함께 O,S 또는 N을 포함하는 시클릭지방족 또는 방향족환을 형성하며, R^7은 R^4와 같고 즉, 20개 이하의 탄소수를 갖는 4급 암모늄기이고 또는 (Q)aAM; Z는 -10이거나 -SO_2-; 그리고 X는 할로겐, 수산기 썰페이트, 바이썰페이트이거나 또는 카복실기와 같은 보조이온이다.

화학식 VI의 유용한 아속(subgenera)은 화학식 VII이며(분자내에 염을 가지는 형태임),



VII

여기서 R_f는 4 내지 8개의 탄소원자수를 포함하고, Q는 알킬렌 또는 하이드록시알킬렌이며, A는 -COO- 또는 -SO_3-, R^5,R^6,R^7은 알킬 또는 하이드로 알킬이다.



VIII

여기서 R_f는 4 내지 12개의 탄소원자를 포함하고 Q는 알킬렌, R^5와 R^6는 저급 알킬, R^7은 카르복스알킬렌이다.

본 발명에 쓰이는 대표적인 양이온성 플루오르지방족 습윤제는 다음의 것이 있다. 특별한 구조가 보여지면서, 전해 제련 전해, 질 같은 강산의 수용액에서, 이러한 구조들의 양이온을 생성하는 기는 주로 양성자가 붙어 있거나 염의 형태로 존재할 것이다 ; 그리고 중성이나 염기성 용액에서는 자유로운 염기(base)형으로 존재할 것이다. 이러한 용액 형태(solution-form)의 구조는 본 발명의 목적이다.

$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$,

$[C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]Cl^-$,

$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2{\rightarrow}O$,

$[C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,

$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6N(CH_3)_2$,

$[C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,

$[C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]OH^-$,

$[C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2H]Cl^-$,

$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]I^-$,

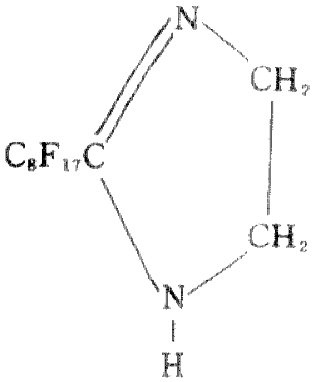
$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]_2SO_42^-$,

$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]O_3SOCH_3^-$,

$[C_8F_{17}C_2H_4N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,

$[C_8F_{17}C_2H_4SC_2H_4CONHC_2H_4N^+(CH_3)_3]Cl^-$,





$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$,

$(CF_3)_2CFOC_2F_4CONHC_3H_6N(CH_3)_2$,

와 이들의 혼합물.

본 발명에 쓰이는 양이온성 플루오로지방족 습윤제는 양이온 플루오로케미칼에 관계된 상기 참고사항에 있는 것 같은 기술분야에서 알려진 방법을 사용하여 만들어질 수 있따.

본 발명을 사용하는데 쓰이는 유용한 대표적 양쪽성 플루오로지방족 습윤제는 하기에 나타나 있다. 특별한 구조가 보여지고, 전해제련 전해질 같은 수용액에서 이러한 구조의 음이온을 생성하는 기는 부분적이거나 완전하게 양성자가 첨가되어서 이 구조 중의 양이온을 생성하는 기가 주로 양성자가 첨가된 형태나 염의 형태로 존재할 것이며 또한, 중성이나 염기성 용액에서는 이 구조중의 음이온을 생성하는 기는 음이온화되고 양이온을 생성하는 기는 자유로은 염기의 형태로 존재한다; 이러한 용액형태의 구조는 본 발명의 목적에 부합한다. 예를 들어, 화학식

$R_fSO_2N(CH_2COONa)C_3H_6N(CH_3)_2$

의 화합물은 황산 수용액에서

$R_fSO_2N(CH_2COOH)C_3H_6N^+H(CH_3)_2HSO_4^-$

형태로 존재하고 수산화나트륨 수용액에서는

$R_fSO_2N(CH_2COONa^+)C_3H$

형태로 존재한다.

$C_4F_9SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,

$C_4F_9CON(C_3H_6SO_3^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COOH$,

$C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,

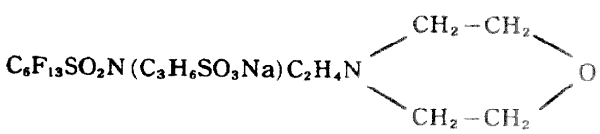
$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,

$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,

$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-$,

$[C_6F_{13}SO_2N(CH_2COONa)C_3H_6N^+(CH_3)_3]OH^-$,

$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COONa)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO-$,



$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_6SO_3Na)C_3H_6N(CH_3)_2$,

$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_6SO_3^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$,

$C_6F_{13}SO_2N(CH_2CHOHCH_2SO_3Na)C_3H_6N(CH_3)_2$,

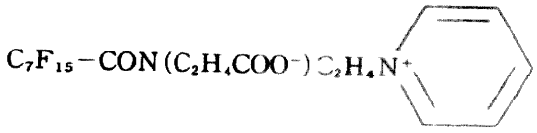
$C_6F_{13}SO_2N(CH_2CHOHCH_2SO_3^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$,

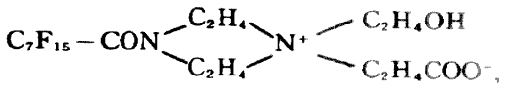
$[C_6F_{13}SO_2N(CH_2CHOHCH_2SO_3Na)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,

$C_6F_{13}C_2H_4SO_2N(CH_3)C_2H_4N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,

$C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,

$C_7F_{15}CON(CH_2COO^-)C_3H_6N+(CH_3)_3$,





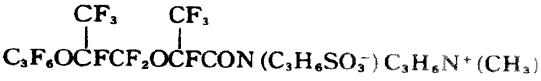
$C_7F_{15}C_2H_4SC_2H_4N^+(CH_3)_2COO^-$,

$C_8F_{17}CH_2CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$,

$C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-$,

$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4PO_2OCH_3)^-C_3H_6N^+(CH_3)_3$,

$C_8F_{17}C_2H_4CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,



$(CF_3)_2CFOC_3F_6CONHC_2H_4N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,

$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_2N(CH_2COONa)C_3H_6N(CH_3)_2$,

와 이들의 혼합물.

본 발명에 쓰이는 양쪽성 플루오로지방족 습윤제는 양쪽성 플루오로케미칼에 관한 상기 참고사항에 있는 것 같은 기술분야에서 알려진 방법으로 만들어질 수 있다.

이러한 비이온성 습윤제의 종류에는 다음의 대표적인 화학식이 있으며,

$R_f-[Q(C_2H_3R^2O)_h(C_3H_6O)_iR^3]_{1-2}$

여기서 R^2는 수소나 저급 하이드록시알킬 라디칼, R^3는 수소나 1가의 하이드로카빌 라디칼, R_f는 불소화되고 1가 또는 2가의 지방족 즉 최소한 4개의 탄소원자로 된 포화 유기 라디칼이 바람직하며, 최소한 말단에 퍼플루오로메틸기를 갖고, Q는 다가의 (예를들어, 이가)하이드로카빌렌 연결기(예를 들어, $-C_2H_4-$, 또는 $-SO_2NR-$, 여기서 R은 상기에서 정의됨)이고, h는 1 또는 1보다 큰수, i는 0 또는 0보다 큰수인데 발명의 성분이 충분히 분해될 수 있는 속도가 되도록 i는 충분히 작아야 하고 h는 충분한 값을 가져야 한다.

다음의 본 발명 성분중 적당한 플루오로케미칼 계면활성제는 다음의 퍼플루오로알킬 썰포닐 화합물, 퍼플루오로 카르복실 화합물과 퍼플루오로 유기물 등을 포함한다 :

상 표 명		화학적 명명과 구조
EFTOP	EF-112	N-n-프로필-N-퍼플루오로-옥탄설포닐-글리세린 K염
EFTOP	EF-121	N-n-프로필-N-퍼플루오로-옥탄 설폰아미드-에탄올-n-프로필
EFTOP	EF-122C	폴리옥시에틸렌-N-n-퍼플루오로-옥탄설폰아미드-에탄올
EFTOP	EF-123A	디-(N-n-프로필-N-퍼플루오로-옥탄설폰아미드-에틸-포스페이트
EFTOP	EF-123B	암모늄 디(N-n-프로필-N-퍼플루오로-옥탄설폰아미드-포스페이트
EFTOP	EF-132	퍼플루오로-옥탄설폰아미드-에틸-트리메틸아미아이오다이드
EFTOP	EF-305	퍼플루오로알킬 알콜
EFTOP	EF-102	R_fSO_3K
EFTOP	EF-103	R_fSO_3Na
EFTOP	EF-104	$R_fSO_3NH_4$
EFTOP	EF-105	R_fSO_3Li
EFTOP	EF-122	$R_fSO_2N(C_2H_4O)nH$ (n=20 ; R=C_3H_7 ; R_f=퍼플루오로아세틸)
EFTOP	EF-122B	$R_fSO_2N(C_2H_4O)_nH$ (n=10 ; R=C_3H_7 ; R_f=퍼플루오로아세틸)
EFTOP	EF-122C	$R_fSO_2N(C_2H_4O)_nH$ (n=3 ; R=C_3H_7 ; R_f=퍼플루오로옥틸)
EFTOP®	EF-124	$R_fSO_2NC_2H_4OSO_3H$
EFTOP®	EF-126	$R_fSO_2NC_2H_4OCOC_2H_3$
EFTOP®	EF-127	$R_fSO_2NCH_2COOC_2H_5$
EFTOP®	EF-132	$R_fSO_2NC_3H_6N^+(CH_3)_3I^-$
EFTOP®	EF-204	R_fCOONH_4
EFTOP®	EF-302	$R_fSO_2NC_2H_4OH$ CH_2
EFTOP®	EF-700	$R_fSO_2NC_3H\ N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$
EFTOP®	EF-305	R_f-OH

상기에 열거된 적당한 플루오로알킬 계면활성제R_f 는 퍼플루오로알킬(C_1-C_{20}) 또는 플루오로알킬(C_1-C_{20})과 관계있다. R은 수소나 저급 알킬(C_1-C_6)이다. 플루오로알킬 케미칼은 3M 회사제에서 얻을 수도 있다.

아사히 유리주식회사의 플루오로케미칼 습윤제와 다음의 습윤제도 발명에 사용될 수 있다.

상 표 명	이온의 종류	화학적 명명
S-111	음이온성	퍼플루오로알킬 카르보산의 염
S-112	음이온성	퍼플루오로알킬 포스페이트
S-113	음이온성	퍼플루오로알킬 카르보산의 염
S-121	양이온성	퍼플루오로알킬 트리에틸 암모늄 염
S-131	양 쪽 성	퍼플루오로알킬 베타인
S-141	양 쪽 성	-
S-141	비이온성	-
S-145	비이온성	퍼플루오로알킬 EO 생성물

다음과 같은 3M 회사의 플루오로케미칼 습윤제도 본 발명에 쓰일 수 있다.

상 표 명		화 학 적 명 명
매가팩 ®	F-110	퍼플루오로알킬 썰폰산(C_8)의 염
매가팩 ®	F-113	디토(C_5-C_8)
매가팩 ®	F-120	퍼플루오로카보실 산의 염
매가팩 ®	F-142D	퍼플루오로알킬 에틸렌옥사이드 생성물(EO=10)
매가팩 ®	F-144D	디토(EO=20)
매가팩 ®	F-150	퍼플루오로알킬 트리메틸 암모늄 염
매가팩 ®	F-160	퍼플루오로알킬 아미노썰폰산의 염
매가팩 ®	F-171	퍼플루오로알킬(수소를 좋아하는 기 함유)올리고머
매가팩 ®	F-172	퍼플루오로알킬(수소를 싫어하는 기 함유)올리고머
매가팩 ®	F-173	디토
매가팩 ®	F-177	퍼플루오로알킬(수소를 좋아하는 기 함유)올리고머
매가팩 ®	F-183	퍼플루오로알킬(수소를 좋아하는 기 함유)우레탄
매가팩 ®	F-184	퍼플루오로알킬(수소를 싫어하는 기 함유)우레탄
매가팩 ®	F-191	퍼플루오로알킬 포스포릭 산 에스터
매가팩 ®	F-812	퍼플루오로알킬 카르복실 산(F-120)염의 15% 용액
매가팩 ®	F-815	플루오로케미칼 계면활성제의 블랜드된 에멀션화제
매가팩 ®	F-824	디토
매가팩 ®	F-833	디토
매가팩 ®	F-851	플루오로케미칼의 블랜드된 에멀션화제
매가팩 ®	F-854	디토
매가팩 ®	F-855	디토

Daikin주식회사의 플루오로케미칼 습윤제도 본 발명에 사용될 수 있다.

상 표 명	화 학 적 명 명
플루오라드 FC-93	퍼플루오로알킬썰폰산의 암모늄 염
플루오라드 FC-95	퍼플루오로알킬썰폰산의 포타슘 염
플루오라드 FC-98	퍼플루오로알킬썰폰산의 포타슘 염
플루오라드 FC-129	퍼플루오로알킬카복실산의 포타슘 염
플루오라드 FC-135	퍼플루오로알킬 암모늄 염
플루오라드 FC-170C	퍼플루오로알킬 폴리옥시에틸렌에탄올
플루오라드 FC-430	플루오로알킬 에스터
플루오라드 FC-431	플루오로알킬 에스터

Daikin주식회사의 플루오로케미칼 습윤제도 본 발명에 사용될 수 있다.

상 표 명	화 학 적 명 명
유니다인 DS-101	퍼플루오로알킬 카르복실산의 염
유니다인 DS-102	퍼플루오로알킬 카르복실산의 염
유니다인 DS-202	퍼플루오로알킬 암모늄 염
유니다인 DS-301	퍼플루오로알킬 베타인
유니다인 DS-401	퍼플루오로알킬 베타인
유니다인 DS-451	퍼플루오로알킬 올리고머
유니다인 DS-403	퍼플루오로알킬 에틸렌 옥사이드 첨가생성물

본 발명에서 급속한 용해나 분산 성분으로 하나이상의 제초제를 포함하는 것도 좋다. 예를들면, 2,4-D(2,4-디클로로페녹시아세트산) ; 엔도탈(7-옥사바이시클로(2,2,1)헵탄-2,3-디카르복실산) ; 메코프롭[2-(2-메틸-4-클로로페녹시)프로피온 산] ; 피클로람(4-아미노-3,5,6-트리클로로피콜린산), 2,4,5-T(2,4,5-트리클로로페톡시아세트산), 벤작(2,3,6-트리클로로벤조산) ; 디캄바(3,6-디클로로-0-아니식 산), MCPA(4-클로로-0-톨릴옥시아세트산) ; 달라폰(2,2-디클로로프로피온산) ; 디클로프롭(2-(2,4-디클로로페녹시)프로피온산) ; MCPB(4-(4-클로로-0-톨릴옥시)부티릭산 ; 비알라포스(dl-호모알라닌-4-일-메틸포스피네이트) ; 글루포시네이트 ; (암모늄(3-아미노-3-카르복시프로필)-메틸포스피네이트 ; 푸르스트(2-[4,5-디하이드로-4-메틸-4(1-메틸 에틸)-5-옥소-1H-이미다졸-2-일]-5-에틸-3-피리딘 카르복실산) ; 스켑터(2-[4,5-디하이드로-4-메틸-4-(1-메틸에틸)-5-옥소-1H-이미다졸-2-일]-3-카르복실산) ; 그리고 이들의 혼합물.

고체이며 물에 녹지않는 보조제초제를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 보조제초제는 미세한 분말형으로 존재한다. 이러한 보조제초제는 다음과 같은 씰포닐우레아가 있다 :

오우스트(2-[3-(4,6-디메틸 피리미딘-2-일)우레이도썰포닐]벤조익산) ; 글린(1-(2-클로로페닐썰포닐)-3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)우레아] ; 알릴(메틸 2-[[[[4-메톡시-4-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)아미노]카르보닐]-아미노]썰포닐]-벤조 에이트) ; 클라식(에틸 2-[(4-클로로-

6-메톡시-피리미딘-2-일)아미노]-카르보닐]아미노]썰포닐-벤조에이트) ; 디우론(3-3,4-디클로로페닐)-1,2-디메틸우레아) ; 리누론(3-(3,4-디클로로페닐)-1-메톡시-1-메틸우레아) ; 아트라진(2-클로로-4-(에틸아미노)-6-(이소프로필아미노)-S-트리아진; 시마진(2-클로로-4,6-비스(에틸아미노)-S-트리아진)과 이들의 혼합물.

물에 불용성인 보조 제초제는 물에 분산되는 과립형인 아트라진처럼 성분내에서 액체나 고체로 존재할 수 있다 ;

포메사펜(5-[2-클로로-4-(트리플루오로메틸)-페녹시]-N-메틸-썰포닐)-2-니트로벤즈아미드); 옥시플루오르펜(2-클로로-1-(3-에톡시-4-니트로페녹시)-4-(트리플루오로메틸)벤젠) ; 페로에([페녹사프롭-에틸: (±)-에틸-2,4-(6-클로로-2-벤족사졸릴)옥시+페녹시]프로파노에이트)시마진; 디우론; 알릴; 클라식; 리누론; 오우스트; 이들의 글린 혼합물.

본 발명의 한 성분인 글리포세이트염은 하기에 표기된 화합물과 같은 여러염기(산 수용체)와 글리포세이트 웨트케일 또는 축축한 글리포세이트를 섞어 제조된다.

즉, 암모늄 하이드록사이드, 암모늄과 알칼리 금속 카보네이트, 바이 카보네이트, 메타 보레이트, 시트레이트, 포르메이트, 옥살레이트, 포스포에이트, 프로피오네이트, 피로포스페이트, 메타실리케이트, 오르토실리케이트, 썰피트, 티오썰페이트, 테트라보레이트, 모노액시드 포스페이트, 트리폴리포스페이트, 메타 포스페이트, 수산화나트륨, 수산화칼슘, 테트라 나트륨 EDTA와 이들의 염, 글리포세이트와 이들의 염과의 혼합물은 반응물질이 된다.

여기서 설명되듯이 "섞는다(admixed)"는 말은 최소한 한 성분과 섞고 분무시키고 결합시키거나 첨가시키는 것처럼 글리포세이트를 반응시키고 중성화, 또, 부분적 중성화시킨다는 것을 의미한다.

첨가하거나 또는 둘째의 적당한 습윤제로는 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양쪽성 계면활성제와 이들의 혼합물, 바람직하게는 N-포스포노메틸 글리세린의 제초역할을 증대시킬 수 있는 계면활성제가 좋다.

가장 적당한 계면활성제는 15-18몰 에틸렌 옥사이드를 함유한 에톡시화 탈로우 아민이다.

유시성실리콘 블록 공중합체나 첫 번째 습윤제처럼 불소화된 화합물과 같이 쓰이는 두 번째 비이온 습윤제로는 폴리옥시에틸렌 알키에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬아릴에데르 포름알데이드 축합물, 폴리옥시에틸렌 알킬렌 아릴에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬에스터, 폴리옥시알킬렌 알킬 솔비탄 에스터, 폴리옥시알킬렌 알킬 솔비톤 에스터, 폴리옥시알킬렌 알킬 글리세롤 에스터, 폴리알킬렌 블록 공중합체, 폴리옥시알킬렌 블록 공중합체 알킬 글리세롤 에스터, 로진 에스터, 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 폴리옥시에틸렌 올레일 에스터, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀과 이들의 염들을 들 수 있다.

두 번째 액체 양이온성 습윤제로는 에톡시화 탈로우아민, 에톡시화 올레일아민, 에톡시화 소이아민, 에톡시화 코코아민, 에톡시화 합성알킬아민, 에톡시화 III° 옥틸아민 등과 이들의 염과 같은 폴리옥시알킬렌 알칼아민이 있다.

두 번째의 음이온성 습윤제로는 (물에 녹지 않으면 전형적으로 고체)나트륨 알킬 썰페이트, 나트륨 모노-알킬 나프탈렌 썰포네이트, 나트륨 디-알킬 나프탈렌 썰포네이트, 나트륨 알파-올레핀 썰포네이트, 나트륨 알칸 썰포네이트, 알킬썰페이트, 폴리옥시알킬렌 알킬에테르 썰페이트, 폴리옥시알킬렌 알킬아릴에테르 썰페이트, 폴리옥시알킬렌 스티릴페닐에테르 썰페이트, 모노-알킬벤젠 썰포네이트, 디-알킬벤젠 썰포네이트, 알킬나프탈렌 썰포네이트, 알킬나프탈렌 썰포네이트 포름알데히드 축합물, 알킬 디페닐에테르 썰포네이트, 이중결합이 있는 썰포네이트, 알킬 포스페이트 폴리옥시알킬렌 알킬 포스페이트, 폴리옥시 알킬렌 페닐에테르 포스페이트, 폴리옥시알킬페놀 포스페이트, 폴리카르복실레이트, 지방산염, 스테아릭산과 이들의 염, 올레익산과 이들의 염, N-에틸 지방산 타우리드, 그리고 이들의 혼합물과 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 아민염이 있다.

두 번째 양쪽성 습윤제의 적당한 예로는 라우릴디메틸아민 옥사이드, 아르모스 C/12, 아민 옥사이드, 모나테릭, 미라놀, 베타인, 론짜인, 그외 아민 옥사이드와 이들의 혼합물이 있다.

농업적으로 쓰일 수 있는 N-포스포노메틸글리신염으로는 암모늄, 이소프로필아민, 트리메닐썰포늄, 이미노우레아 염, 나트륨, 칼륨, 그리고 이들의 혼합물이 있다. N-포스모메틸글리신의 나트륨, 칼륨, 암모늄염은 본 발명에 특히 적합하다. N-포스포노메틸글리신의 수용성염 혼합물은 예를들어 N-포스포노메틸 글리신의 N,N-비스(하이드록시에틸코코아민)염 같은 N-포스포노메틸 글리신의 계면활성제염과 마찬가지로 사용될 수 있다.

대부분의 수용성 과립형(WSG)은 N-포스포노메틸글리신의 암모늄염이나 나트륨과 계면활성제로서 에톡시화 탈로우아민 게면활성제(탈로우아민+15-20몰의 에틸렌옥사이드)를 섞어 만든다.

또다른 방법으로, 발명의 조성물은 암모늄썰페이트, 칼륨썰페이트, 염화칼륨, 나트륨썰페이트, 우레아암모늄 포스페이트, 그리고 이들의 혼합물이 될 수 있다.

만일 바람직한 즉, 수용성이고 농업적으로 쓰일 수 있는 N-포스포노메틸글리신의 염을 함유한 건조하고 수용성의 농업적으로 유용한 성분은 글리포세이트염을 팬 과립화하거나(pan granulation)추출과립화(extrusion granulation)하여 제조될 수 있다. 팬 과립화하려면 염을 만든 뒤 팬 과립화하기 전에 건조과정을 중간에 해줘야 한다.

N-포스페노메틸글리신의 염은 N-포스포노메틸글리신을 중성화시키기 위해 산 수용체를 N-포스포노메틸글리신(10 내지 15wt% 수분함유)과 섞어 만든다.

산 수용체는 약간 과량으로 넣어주고 암모늄, 암모니아, 수산기 또는 암모늄 바이카르보네이트가 염기(base)인 경우는 필요없다.

본 발명 성분이 수용성의 N-포스포노메틸글리신염인 경우 제조과정은 언급한 수용성 N-포스포노메틸글리신염을 만든 후 본 발명의 성분이 되도록 과립화(팬, 추출, 플로이다이즈된 베드(fluidized bed) 또는 분사건조, 드럼건조, 플레이킹, 고체화와 원심분리 등의 동등한 방법)시키는 것이다.

구체적으로, 팬 과립화과정에서는 과립화를 촉진시키기 위해 물을 첨가하고 건조과정에서 제거한다. 추출과립화를 사용한다면 보통 물이 제거되기도 하나 반드시 그럴 필요는 없다.

플로이다이즈된 베드로 건조시키는 과정에서는 본 발명의 성분을 형성하기 위해 다음의 과립화가 수행된다. 즉, 과립을 재생하는 것이 때때로 필요한데 이는 온도, 성분의 특질 등과 같은 여러 매개변수를 고려해야 하기 때문이다.

본 발명의 성분에 액체 습윤제가 있다면 제조과정은 언급한 수용성의 농업적으로 쓰일 수 있는 N-포스포노메틸글리신의 염과 언급한 하나 이상의 액체 습윤제를 임의로 암모늄 썰페이트와 섞은 후 본 발명의 조성물처럼 혼합된 구성이 되도록 이 성분들을 하나나 또는 여러개 같이 혼합한다.

습윤제나 습윤제의 혼합물은 수용성 N-포스포노메틸글리신 염에 습윤제를 분사하여 수용성 N-포스포노메틸글리신염과 섞을 수 있는 반면 수용성 N-포스포노메틸글리신염은 본 발명의 성분을 만들기 위해서는 팬 과립화되어야 한다. 하나 이상의 용액 습윤제는 과립화하기전에 블렌더에서 섞인 것처럼 수용성 N-포스포노메틸글리신과 섞일 수 있다. 후자의 경우, 본 발명 성분을 형성하는 과립화를 증진시키기 위해 과립을 만드는 기계(granulator)에 전형적으로 물이 첨가된다.

또다른 방법으로는 원한다면, 수용성 N-포스포노메틸글리신의 염과 습윤제를 임의로 혼합한 조성물에 물을 분사할 수 있고 이 혼합한 성분은 본 발명 조성물을 형성하기 위해 팬 과립화된다.

이 혼합된 조성물이 반죽기(kneader), 블렌더(blender) 또는 다른 믹서에서 완전히 섞인 후에는 전형적으로(혼합당시 물의 함량에 따라) 축축하거나 습기있는 분말 또 보슬보슬하기도 한 가루반죽처럼 된다.

그런 후, 혼합된 성분에 존재하는 첨가된 물은 과립화시키기에 만족할 만한 수준까지 제거될 수 있으며(팬, 추출, 플로이드 베드 또는 이와 동등한 방법)이후 이것은 플로이다이즈된 베드에서 건조된다. 카본 디옥사이드와 물은 건조과정에서 제거된다.

만일 추출 과립화과정을 하려한다면, 혼합된 성분을 건조과정없이 추출기 (extruder)에 넣은 후 추출 생성물 즉, 추출된 혼합된 성분을 플로이다이즈된 베드 건조기에나 다른 건조기구(건조오븐, 플래쉬 건조기, 진공건조기 등)에 말려 본 발명의 성분이 되도록 한다.

본 발명은 죽이거나 그 양을 조절한 식물 또는 잡초가 있는 곳에 본 발명 조성물을 제초하는데 충분한 양으로 사용하는 방법도 포함한다. 식물이나 잡초가 있는 곳에 사용하기 전에 물로 희석시키는 것이 좋으며 모든 경우 즉, 식물이 축축할 경우에는 희석할 필요가 없다. 일반적으로 본 발명을 사용하여 식물이나 잡초를 죽이거나 그 양을 조절할 경우 N-포스포노메틸글리신의 조성물과 염에 관한 미국 특허 3,799,458과 여기서 언급한 다른 특허에 기재된 사용방법이 실제사용할 때 유용할 것이다.

식물을 제초하는데 사용되는 본 발명 조성물의 효과적인 양의 적용은 본 발명의 실시에서 매우 중요하다. 제초제의 실제조성물인 N-포스포노메틸글리신을 함유하는 제초제의 정확한 양은 식물에 따라 달라지는데 즉, 식물의 종류와 성장단계, 강우량과 사용된 염의 종류와 관계 있다.

식물의 성장을 조절하기 위해 잎에 사용될 때에는 실제성분이 에이커당 0.01 내지 20 또는 더 많은 양의 파운드로 사용된다. 수초에 사용할 때에는 수용성 매개물을 기준으로 100만분의 0.01 내지 1000만큼의 실제성분을 사용한다. 식물에 해를 주거나 제초하는데 효과적인 양은 전체나 부분적인 조절을 하는데 필요한 양 즉, 식물에 해를 주거나 제초하는데 드는 양이다. 실제로 사용하는 사람은 본 명세서와 관련된 특허들로부터 정확한 사용량을 알 수 있을 것이다. 과립형은 공지의 광범위한 기술로도 사용될 수 있다.

다음의 실시예는 발명의 여러 설명뿐 아니라, 본 발명을 설명하기도 한다. 이 실시예들은 신규의 제제, 발명을 제조하는 과정과 이것의 제초적 사용을 설명하는 것이지 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 다음 실시예의 퍼센트는 다른 지시가 없는 한 무게를 기준으로 한다.

일반적 혼합 과정:

본 발명의 암모늄염의 수용성 과립(또는 N-포스포노메틸글리신의 다른 수용성염)을 제조하는 대표적인 과정은 N-포스포노메틸글리신의 적당한 수용성염(예를들어, 암모늄염이나 나트륨염)을 만들기 위해 리본블렌더(ribbon blender)와 허버트 형 믹서(Hobart type mixer)같은 믹서에서 섞어 먼저 N-포스포노메틸글리신 웨트 케익(1 내지 15% 수분함유)과 암모늄 바이 카보네이트(또는 나트륨 카보네이트나 나트륨 바이카보네이트)를 중성화시킨다.

이 생성물에는 N-포스포노메틸글리신의 염, 이산화탄소와 물이 함유되어 있다. 반응이 진행함에 따라 제제의 무게 손실이 있다. 만일 원한다면, 반응은 이산화탄소의 생성 속도와 이에 따른 무게 감소에 의해 모니터될 수 있다. 반응 완료시간은 대략 20분이나 30분 내지 1시간이다. 가장 적당한 입자크기는 혼합된 성분으로 대략 20메쉬이다. N-포스포노메틸글리신-암모늄 바이 카보네이트의 반응이 완결되면 보송보송한 웨트 케익이나 백색분말의 N-포스포노메틸글리신의 암모늄염이 만들어진다. 이때, N-포스포노메틸글리신의 암모늄염은 연속적으로 본 발명의 조성물인 수용성 과립으로 만들어지거나 말려지거나 또는 본 발명의 조성물을 만들기 위해 팩키지 믹스(package mix)되는 다른 경우처럼 쓰이기도 한다.

습윤제의 첨가와 혼합

상기에서 설명한 N-포스포노메틸글리신의 염을 만든 후 임의로 하나 이상의 계면활성제를 첨가한다.

적당한 계면활성제로는 에틸렌 옥사이드가 15-18몰인 에톡시화 패티 탈로우 아민(etholylated fatty tallow amine)이다(MON-0818). 전형적으로 계면활성제를 첨가하면 딱딱한 가루반죽처럼 된다. 믹싱 기구는 이 반죽을 적당히 섞을 수 있으면 된다 ; 그리고 이 장비에는 과량의 수분으로 축축한 분말이 되지 않게 하기 위해 열로 이 과량의 수분을 제거할 스팀쟈킷(steam jacket)이 있어야 하며 이 단계후에 팬 과립화된다. 포함된 수분의 양에 따라 이 단게의 혼합조성물이 본 발명의 조성물이 될 수도 있다.

[팬 과립화]

만일 원한다면, 수분이 함유되 있고 점성이 크지 않아 유동성이 있는 작용 성분과 계면활성제의 혼합물은 본 발명 조성물을 만들기 위해 대표적인 팬과립화기(pen granulator)에 넣어 과립화시킨다. 과립화 단계에 물이 첨가될 수도 있다. 가장 적당한 과립을 만들기 위해서 과립화기의 작도상 특징을 알아보는 것이 바람직할 것이다.

또 다른 방법은 혼합이 매우 잘되는 조절할 수 있는 퍼그 믹서(modified pug mixer)로된 터부레이터(turbulator)라는 기구에 N-포스포노메틸글리신의 수용성염을 넣어 과립화시키는 것이다. 분말을 한쪽끝에서 첨가시킨다. 혼합하는 동안 한쪽 끝에서는 용액이 분사되어 과립이 되고 즉시 건조된다. 이 과정은 과립화 단계와 혼합단계를 합한 단계 및 계면활성제를 첨가하는 대신에 사용될 수 있다. 과립화시키는 또 다른 적당한 방법으로는 플로이드 베드 과립화, 텀블과립화기술(tumble granulation technique)이나 또는 슈지(schugi)과립화 장비를 이용하는 것 등이 있다.

과립화 방법 :

WSG를 만들기 위해 여러 가지 상이한 방법들이 사용될 수 있다. 어떤 WSG는 팬 과립화기(또는 디스크 펠레트화기:disk pelletizer)에서 작용조성물이 함유된 분말위로 습윤제용액을 직접 분사하여 만들어질 수도 있다. 습윤제는 작용조성물이 함유된 분말과 블렌더에서 섞여질 수 있고 이 혼합물 분말에 물을 분사하여 과립화시킬 수 있다. 과립의 특질에는 거의 차이가 없음이 알려졌다. 과립을 만드는 다른 적당한 장비에는 다음과 같은 것이 있다. 즉, 패터슨-켈리 V-블렌더, 추출기(extruder), 리본 블렌더, 플로이드 베드가 그것이다.

[추출과립화(Extrusion Granulation)]

만일 원한다면, 첫 번째 단계로부터 추출과립화로 진행시켜도 된다. 이 방법에서는, 혼합 기구에서 만들어진 생성물이 추출기에 넣어지고 본 발명의 추출된 생성물은 전형적으로 직경이 0.4mm-2.0mm, 바람직하게는 0.7mm-1.2mm, 길이는 1-10mm, 바람직하게는 2mm-5mm인 실린더형 입자이다. 과립화시킨 후 건조시키면 본 발명의 조성물이 만들어진다.

건조방법:

적당한 건조방법은 플로이드 베드 건조기를 사용하는 것인데 이것은 다른 방법보다 높은 온도에서 빠르게 건조된다. 작은 크기의 샘플인 경우에는 60℃~70℃에서 몇시간 건조시키거나 오븐에서 밤새 말리면 된다.

작용성분의 염 분말내 수분함량은 팬 과립화기에서 만들어진 과립의 크기와 WSG의 특질에 영향을 미침이 알려졌다. 작용성분이 함유된 분말은 18-20% 수분이 함유된 유동성 있는 분말일 수 있다. 좋은 질의 과립을 만들기 위해서는 최소 5-7% 수분이 함유되어 있어야 한다는 것이 공지되어 있다. 약 1-15%가 가장 적당한 수분함량임이 알려졌다. 팬 과립화할 때 수분함량이 5-7%이하였다면 나트륨과 암모늄의 작용성분 염의 과립은 내부에서 확실히 부드럽고 푸석푸석할 것이다.

만일 원한다면 과립화될 작용성분이 함유된 분말에 물이 첨가될 수 있고 또는 분말위에 분사되는 물과 습윤제가 혼합될 수도 있다. 수분이 습윤제에 함유되어 있다 하더라도 과립화에 가장 적당한 수분함량은 작용성분의 약 10wt%이었다.

과립을 만드는 과정이 바뀌어 믹서에서 습윤제와 작용성분이 함유된 분말을 혼합하여 분말 과립이 되었다 하더라도 최소한의 수분은 필요하다고 알려져 있다. "본 건조(bone dry)"된 N-포스포노메틸 글리신의 암모늄염을 스테록스 NJ(sterox NJ:노닐페놀+9.5몰 EO)와 혼합하여 만들어진 분말 과립은 부드러웠다. 10% 수분을 함유한 암모늄염과 계면활성제를 섞어 만들어진 과립은 그 질이 매우 좋았다.

과립화되는 동안에는 물이 존재하는 것이 바람직하다. 일단 과립이 만들어지면, 건조시켜 과량의 수분을 제거할 수 있고 특질의 과립이 만들어질 것이다.

수분은 오븐이나 플로이드 베드 건조기에서 제거될 수 있다.

다음의 실시예는 비록 1회 실시양과 일반적인 장비를 이용함에 있어 불편한 점이 있더라도 상기의 일반적 순서에 따라 제조된 것이었다. 성분의 특성과 양은 각각의 성분에 따라 표시되었다.

실시예에서, N-포스포노메틸글리신의 수용성 염과 유기성 실리콘과/또는 플루오로카본 습윤제는 다음과 같이 제조되었다.

N-포스포노메틸글리신의 수용성 염 적당량과 암모늄 썰페이트와 둘째번 습윤제같은 임의의 성분을 모터와 유봉으로 혼합했다. 고르게 혼합한 후 적당량의 유기성 실리콘이나 플루오로 유기성 화합물을 첨가하여 30분간 혼합시켰다. 생성된 혼합물은 고체 분말이었다.

이 분말에 적당량의 물을 넣어 15분간 상온에서 반죽했다. 이것은 가루반죽처럼 되었다. 이 가루반죽을 추출기에 넣은 후 직경 1.0mm의 구멍을 통과시켰다. 이 추출물을 직경 1.0mm, 길이 1-5mm의 봉으로 잘랐다. 평균길이는 3mm였다. 이 봉을 팬이 달린 전기오븐에서 60-70℃의 온도로 1-2시간 건조시켰다. 이 건조된 봉을 12/48메쉬의 체로 걸렀다.

생성된 고체 봉 1g의 분해시간을 측정하기 위해 20℃에서 100㎖의 눈금 실린더에 있는 100㎖의 3° 경수에 넣었다. 실린더를 막은 후 뒤집어 한방향으로 조심스럽게 돌렸다.

형성된 봉이 물에 완전히 분해되거나 분산될때까지 계속 저어준다. 이때 걸리는 시간이 기록되었다. 다음의 표에서, 본 발명의 여러 성분에 대한 실험데이타는 실리콘 공중합 습윤제나 플루오로유기성 습윤제가 첨가되지 않은 동일 성분에 대한 분해시간을 보여준다.

실시예에서 "ae"라는 단어는 산과 동등하다는 것을 의미한다. "ai" 단어는 실제작용 성분을 의미한다. 표에서 분해 속도(Dissolution Rate)는 20℃에서 스토퍼(stopper)가 달린 100㎖ 눈금 실린더에 100㎖의 3° 경수를 채우고 여기에 1g의 샘플을 넣은 뒤 이 실린더나 내용물을 단축을 중심으로 매 2초당 1바퀴의 속도로 돌렸을 때 이 샘플이 분리되거나 분산되는데 필요한 시간이다.

[실시예 1]

글리포세이트의 암모늄 염 21g과 암모늄 썰페이트 71g, 소르폴(Sorpol)7553(계면활성제) 5g을 모타내에서 유봉으로 혼합시킨 후 실리콘 계면활성제2g을 첨가하여 30분간 혼합시켰다.

생성된 혼합물은 고체 분말이었다. 여기에 약 6g의 물을 첨가한 후 상온에서 15분간 반죽시켰다.

생성된 혼합물은 가루반죽같은 물질이다. 이 가루반죽을 추출기에 넣은 후 직경 1.0mm의 구멍으로 통과시켰다. 추출된 과립(직경 1.0mm, 길이 1-5mm)를 60-70℃의 팬 전기 오븐에서 1-2시간 건조시켰다. 건조된 과립을 12/48메쉬의 체로 걸렀다. 실험된 실리콘 공중합 습윤제를 사용한 결과는 표 1-2에 나와있고 실험된 플루오로 케이칼 습윤제를 사용한 결과는 표 3에 나와있다. "WSG"라는 말은 수용성 과립(water soluble granule)을 의미한다.

[표 1]

플루오로케미칼 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호									
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	조절
MON-8750(88% ae)	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
소르폴 7553	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
암모늄 썰페이트	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	73.0
실웨트 FZ-2104	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실웨트 L-5310	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
실웨트 L-7001	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-
실웨트 L-7600	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
실웨트 L-7604	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-
실웨트 L-7607	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
실웨트 F-218-02	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
실웨트 F-218-05	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
실웨트 F-218F06	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
분해속도	3.0	2.0	1.5	1.0	2.0	0.5	0.5	1.0	0.5	8.0

NON-8750은 글리포세이트의 모노암모늄염이다.

소르폴 7553은 토오(Toho)에서 얻은 에톡시화 알킬아민이다.

[표 2]

실리콘 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호		
	1-10	1-11	조절
MON-8750(88% ae)	21.0	21.0	21.0
소르폴 7553	6.0	6.0	6.0
암모늄 썰페이트	71.0	71.0	73.0
실웨트 F-218-06A	2.0	-	-
F-218-10	-	2.0	-
총합, 무게/무게, %	100.00	100.00	100.00
반죽용 물	6.0	6.0	6.0
분해속도	0.5	0.5	8.0

[표 3]

플루오로케미칼 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호									
	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	조절
MON-8750(88% ae)	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
소르뷸 7553	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
암모늄 썰페이트	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	73.0
메가팩 F-110(100% ai)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
메가팩 F-120(100% ai)	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
메가팩 F-142D(100% ai)	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
메가팩 F-150(100% ai)	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
메가팩 F-177(100% ai)	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
메가팩 F-191(100% ai)	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
Eftop EF-112	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
Eftop EF-121	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
Eftop EF-123A	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	7.0	6.0	6.0	7.0	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
분해속도	3.0	1.0	1.5	3.0	3.0	1.5	1.5	1.5	2.5	8.0

[실시예 2]

MON 8750(글리포세이트의 모노암모늄염) 21g, 암모늄 썰페이트 분말 72g, 소르폴 7553(계면활성제) 6g을 모타에서 유봉으로 혼합한후 1g의 플루오로케미칼 습윤제를 첨가하여 30분간 유봉으로 혼합했다.

생성된 혼합물은 고체분말이다. 여기에 약 6g의 물을 첨가한 후 상온에서 15분간 반죽시켰다.

생성된 혼합물은 가루반죽같은 물질이었다. 이 가루반죽을 추출기에 넣은 후 직경이 1.0mm의 구멍으로 통과시켰다. 추출된 과립(직경 1.0mm, 길이 1-5mm)을 60-70℃의 팬 전기 오븐에서 1-2시간 건조시켰다. 건조된 과립을 12/48 메쉬의 체로 걸렀다. 실험된 플루오로케미칼 습윤제를 사용한 결과는 표 4-6에 나와있다.

[표 4]

성 분	실 시 예 번 호									
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	조절
MON-8750(88% ae)	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
소르뷸 7553	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
암모늄 썰페이트	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	73.0
ETOP ® EF-123B	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ETOP ® EF-132	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
ETOP ® EF-305	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-95(100% ai)	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-98(100% ai)	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-129(50% ai)	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
플루오라드 FC-135(50% ai)	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
플루오라드 FC-170C(95% ai)	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
플루오라드 FC-430(100% ai)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
분해속도	1.0	3.0	0.5	3.0	2.5	0.5	1.5	1.0	0.5	8.0

[표 5]

성 분	실 시 예 번 호									
	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	조절
MON-8750(88% ae)	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
소르뷸 7553	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
암모늄 셀페이트	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	73.0
서뷸론 S-111(30% ai)	1.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
서뷸론 S-112(15% ai)	–	1.0	–	–	–	–	–	–	–	–
서뷸론 S-113(30% ai)	–	–	1.0	–	–	–	–	–	–	–
서뷸론 S-121(30% ai)	–	–	–	1.0	–	–	–	–	–	–
서뷸론 S-131(30% ai)	–	–	–	–	1.0	–	–	–	–	–
서뷸론 S-132(30% ai)	–	–	–	–	–	1.0	–	–	–	–
서뷸론 S-141(30% ai)	–	–	–	–	–	–	1.0	–	–	–
서뷸론 S-145(30% ai)	–	–	–	–	–	–	–	1.0	–	–
우니다인 DS-102(100% ai)	–	–	–	–	–	–	–	–	1.0	–
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
분해속도	2.5	2.0	1.5	2.0	2.5	0.5	2.0	2.0	5.0	8.0

[표 6]

플루오로캐미칼 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호			
	2-19	2-20	2-21	조절
MON-8750(86% ae)	21.0	21.0	21.0	21.0
소르뷸 7553	6.0	6.0	6.0	6.0
암모늄 셀페이트	72.0	72.0	72.0	73.0
우니다인 DS-202	1.0	–	–	–
우니다인 DS-401	–	1.0	–	–
우니다인 DS-403	–	–	1.0	–
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.00
반죽용 물	6.0	6.0	6.0	
분해속도	1.5	1.5	1.5	8.0

[실시예 3]

글리포세이트의 모노암모늄 96g과 계면활성제인 에톡시화 탈로우아민(1몰 아민당 20몰 EO) 2g을 모터속에서 유봉으로 혼합했다. 염과 아민을 고르게 혼합시킨후 실험될 유기성 실리콘이나 플루오로케미칼(물에 대한 분해능력을 증가시킬 목적) 2g을 첨가한 후 30분간 혼합시켰다. 생성된 혼합물은 고체 분말이었다.

이 분말에 6g의 물로 상온에서 15분간 반죽했다. 이 반죽된 것은 가루반죽같은 물질이었다. 이 가루반죽을 추출기에 넣은후 직경 1.0mm의 구멍으로 통과시켰다. 이 추출물을 1-5mm 길이의 봉으로 잘랐다. 이 봉을 팬이 달린 전기 오븐 기구에서 60-70℃의 온도로 1-2시간 건조시켰다. 이 건조된 봉을 12/48 메쉬체로 걸렀다. 실험된 유기성 실리콘과 플루오로케미칼 습윤제의 결과는 표 7-13에 나와있다.

[표 7]

실리콘 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호								
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	조절
MON-8750(88% ae)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	98.0
소르뷸 7553	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
실웨트 L-7600(100% ai)	2.0	–	–	–	–	–	–	–	–
실웨트 L-7001(100% ai)	–	2.0	–	–	–	–	–	–	–
실웨트 L-5310(100% ai)	–	–	2.0	–	–	–	–	–	–
실웨트 L-7604(100% ai)	–	–	–	2.0	–	–	–	–	–
실웨트 F-218-05(100% ai)	–	–	–	–	2.0	–	–	–	–
실웨트 F-218-06(100% ai)	–	–	–	–	–	2.0	–	–	–
실웨트 F-218-10(100% ai)	–	–	–	–	–	–	2.0	–	–
실웨트 F-218-02(100% ai)	–	–	–	–	–	–	–	2.0	–
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
분해속도	4	3	3	3	1	1	2	1	8

[표 8]

플루오르케미칼 습윤제가 글리포세이트

성 분	실 시 예 번 호								
	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	조절
MON-8750(88% ae)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	98.0
소르풀 7553	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
플루오라드 FC-83(25% ai)	0.5(ai)	-	-	-	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-85(100% ai)	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-88(100% ai)	-	-	0.5(ai)	-	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-128(50% ai)	-	-	-	0.5(ai)	-	-	-	-	-
플루오라드 FC-135(50% ai)	-	-	-	-	0.5(ai)	-	-	-	-
플루오라드 FC-170C(85% ai)	-	-	-	-	-	0.5(ai)	-	-	-
플루오라드 FC-430(100% ai)	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
플루오라드 FC-431(50% ai)	-	-	-	-	-	-	-	0.5(ai)	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
분해속도	2	2	4	1	1	1	3	1	8

[표 9]

플루오로케미칼 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호						
	3-17	3-18	3-19	3-20	3-21	3-22	조절
MON-8750(88% ae)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	98.0
소르풀 7553	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ETOP EF-112(100% ai)	0.5	-	-	-	-	-	-
ETOP EF-121(100% ai)	-	0.5	-	-	-	-	-
ETOP EF-123A(100% ai)	-	-	0.5	-	-	-	-
ETOP EF-123B(100% ai)	-	-	-	0.5	-	-	-
ETOP EF-132(100% ai)	-	-	-	-	0.5	-	-
ETOP EF-305(100% ai)	-	-	-	-	-	0.5	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	8.0
분해속도	2	2	4	4	1	2	8

[표 10]

플루오르케미칼 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호					
	3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	조절
MON-8750(88% ae)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	98.0
소르풀 7553	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
메가팩 F-120(100% ai)	0.5	-	-	-	-	-
메가팩 F-142D(100% ai)	-	0.5	-	-	-	-
메가팩 F-150(100% ai)	-	-	0.5	-	-	-
메가팩 F-177(100% ai)	-	-	-	0.5	-	-
메가팩 F-181(100% ai)	-	-	-	-	0.5	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	8.0
분해속도	1	2	2	3	3	8

[표 11]

플루오르케미칼 습윤제가 글리포세이트 분해에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호				
	3-28	3-29	3-30	3-31	조절
MON-8750(88% ae)	97.5	97.5	97.5	97.5	98.0
소르폴 7553	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
우니다인 DS--102(100% ai)	0.5	–	–	–	–
우니다인 DS-202(100% ai)	–	0.5	–	–	–
우니다인 DS-401(100% ai)	–	–	0.5	–	–
우니다인 DS-403(100% ai)	–	–	–	0.5	–
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	7.5	7.5	7.5	7.5	8.0
분해속도	1	2	2	2	8

[표 12]

여러 담체와 실리콘 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실시예 번호											
	3-32	조절	3-33	조절	3-34	조절	3-35	조절	3-36	조절	3-37	조절
MON-8750 (86% ae)	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
소르폴 7553	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
실웨트 L-77	4	–	4	–	4	–	4	–	4	–	4	–
나트륨 셀페이트	35	38	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
디암모늄 포스페이트	–	–	35	38	–	–	–	–	–	–	–	–
칼륨 셀페이트	–	–	–	–	35	38	–	–	–	–	–	–
염화칼륨	–	–	–	–	–	–	35	38	–	–	–	–
우레아	–	–	–	–	–	–	–	–	35	38	–	–
녹말	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35	38
총합 무게/무게, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
반죽용 물	6	8	6	8	6	8	6	8	6	8	6	8
분해 속도	5	18	1	8	4	12	2	8	1	5	4	1

[표 13]

여러형의 계면활성제와 실리콘 및 플루오로케미칼 습윤제가 글리포세이트의 분해에 미치는 영향

성분	실시예 번호							
	3-38	조절	3-39	조절	3-40	조절	3-41	조절
MON-8750(86% ae)	21.0	21.0	41.0	41.0	21.0	21.0	21.0	21.0
실웨트 L-77	–	–	–	–	3.0	–	3.0	–
서플론 S-113(100% ai)	1.0	–	1.0	–	–	–	–	–
앰피톨 20N(35% ae)	11.00(ai)	4.0(ai)	–	–	–	–	–	–
택소판 K-1286	–	–	6.0	6.0	–	–	–	–
소르폴 7373	–	–	–	–	6.0	6.0	–	–
에말겐 809	–	–	–	–	–	–	6.0	6.0
암모늄 셀페이트분말	74.0	76.0	26.0	27.0	70.0	73.0	70.0	73.0
디암모늄 포스페이트	–	–	26.0	26.0	–	–	–	–
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	0.0	0.0	8.0	8.0	4.0	7.0	4.0	7.0
분해속도	1	6	1	5	2	8	1	7

앰피토본=알킬 디메틸아미노 옥사이드의 양쪽성 계면활성제

소르폴 7373=메틸 디하이드록시에틸의 양이온성 계면활성제

텍소판 K-1286=나트륨 라우릴 썰페이트의 음이온성 계면활성제

에말겐 809=폴리옥시에틸(EO=몰) 노닐 페닐에테르의 비이온성 계면활성제

[실시예 4]

이 실시예는 글리포세이트/상이한 실웨트 L-77이 첨가된 암모늄 썰페이트의 수용성이 증가된 과립을 제조하는 방법과 실웨트 L-77이 첨가되거나 되지 않은(조절) WSG의 분해능을 설명한다. 발명에 따른 WSG제제는 다음과 같이 만들어 졌다. MON-8750과 암모늄 썰페이트를 유봉과 모타(자동형 : 니토모델 ANM-1000)에 넣어 1/2시간동안 잘 빻는다. 여기에 소르폴 7553 계면활성제와 실웨트 L-77 습윤제를 첨가하여 5분간 혼합했다.

반죽하기 위해 물을 첨가한 후 상온에서 10분간 반죽하여 가루 반죽처럼 되게 하였다. 자동반죽기로 만들어진 가루반죽 같은 물질을 1.0mm의 추출부가 있는 추출장비에 넣어 직경 1.0mm, 길이 0.3-

5mm의 실린더형 입자로 뽑아내었다.

과립화 시킨후 추출된 과립을 팬 건조기에 60℃의 온도로 2시간 이상 건조하였다.

이 건조된 생성물을 12와 48메쉬의 체가 달린 장비(투투 1사의 마이크로 체 모델 100타잎)로 걸렀다. 실험된 유기성 실리콘 습윤제의 결과는 표 14-16에 나와있다.

[표 14]

성 분	실시예 번호								
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	조절
MON-8750(88% ae)	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00
소르폴 7553	5.95	5.90	5.70	5.50	5.00	4.00	2.00	-	6.00
실웨트 L-77	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	-
암모늄 썰페이트 분말	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	10.00	10.00	9.70	9.50	9.00	8.00	6.00	4.00	10.00
분해속도	4	3	2	2	2	2	1	1	8

[표 15]

여러비율의 계면활성제와 실리콘 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실시예 번호			
	4-9	4-10	4-11	조절
MON-8750(86%ae)	42.00(36%ae)	42.00	42.00	42.00
소르폴 7553	1.00	1.00	1.00	1.00
실웨트 L-77	3.30	5.00	10.00	-
암모늄 썰페이트분말	53.70	52.00	48.00	57.00
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	6.70	4.00	1.00	9.00
분해속도	1	1	1	8

[표 16]

여러비율의 계면활성제와 실리콘 습윤제가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실시예		
	4-12	4-13	조절
MON-8750(86% ae)	58.10(50%ae)	58.10	58.10
소르폴 7553	2.00	2.00	2.00
실웨트 L-77	4.60	10.00	-
암모늄 썰페이트 분말	35.30	29.90	39.90
총합, 무게/무게, %	100.00	100.00	100.00
반죽용 물	3.40	1.00	8.00
분해속도	1	1	6

[실시예 5]

이 실시예는 글리포세이트/상이한 서플론 S-145를 첨가한 암모늄 썰페이트의 수용성이 증가된 과립을 제조하는 방법과 서플론 S-145 습윤제를 첨가하거나 하지 않은 (조절)WSG의 분해능을 설명한다. 발명에 따른 WSG제제는 다음의 성분으로 만들어졌다.

MON-8750과 암모늄 썰페이트 분말을 유봉과 모타(자동형:니토모델 ANM-1000)에 넣고 1/2시간 동안 잘 빻았다. 여기에 소르폴 7553과 서플론 S-145를 첨가한 후 5분간 혼합시켰다. 반죽을 하기 위해 물을 첨가한 후 상온에서 10분간 반죽하여 가루반죽처럼 되게 하였다. 자동형 유봉과 모타에서 만들어진 가루반죽 같은 물질을 1.0mm체가 달린 추출기(수동형)에 넣어 직경 1.0mm, 길이 0.3-5mm의 실린더형 입자를 뽑아내었다.

과립화 후 추출된 과립은 팬 건조기로 60℃에서 2시간 이상 건조시켰다.

이 건조된 생성물을 12와 48메쉬의 체가 달린 장비(투투1 상의 마이크로 체 모델 100타잎)로 걸렸다. 실험된 습윤제의 결과는 표 17에 나와있다.

[표 17]

성 분	실시예 번호						
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	조절
MON-8750 (88% ae)	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00 (XXX)
소르폴 7553	5.99	5.90	5.89	5.60	5.00	4.0	6.0
서플론 S-145(30%ai)	0.01(ai)	0.10(ai)	0.20(ai)	0.40(ai)	1.00(ai)	2.00(ai)	-
암모늄 설페이트분말	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00
총합, 무게/무게,%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	4.00	4.00	4.00	3.00	2.00	1.00	4.00
분해속도	-	2	2	2	1	1	8

[실시예 6]

이 실시예는 상이한 실웨트 L-77을 첨가한 글리포세이트의 수용성이 증가된 과립(WSG)을 제조하는 방법과 실웨트 L-77을 첨가하거나 하지않은(조절) WSG의 분해능에 관한 것이다. 발명에 따른 WSG제제는 다음의 성분으로 만들어졌다.

MOW-8750을 유봉과 모타(자동형 : 니토모델 ANM-1000)에 넣고 1/2시간 동안 잘 빻았다. 소르폴 7553과 실웨트 L-77을 첨가한 후 5분간 혼합시켰다. 반죽을 하기 위해 물을 첨가한 후 상온에서 10분간 반죽하여 가루반죽처럼 되게 하였다. 자동형 유봉과 모타에서 만들어진 가루 반죽같은 물질을 1.0mm 체가 달린 추출기(수동형)에 넣어 직경 1.0mm, 길이 0.3-4mm의 실린더형 입자로 뽑아내었다.

과립화 후, 추출된 과립은 팬 건조기로 60℃에서 2시간동안 건조시켰다.

이 건조된 생성물을 12와 48메쉬의 체가 달린 장비(투투1 사의 마이크로 체 모델 100타잎)로 걸렸다. 실험된 습윤제의 결과는 표 18에 나와있다.

[표 18]

실리콘 습윤제양의 변화가 글리포세이트 WSG의 분해에 미치는 영향

성 분	실시예 번호				
	6-1	6-2	6-3	6-4	조절
MON-8750 (88% ae)	85.0(84%ae)	82.0(81%ae)	87.0(77%ae)	70.0(62%ae)	87.0(85%ae)
소르폴 7553	3.0	3.0	3.0	-	3.0
실웨트 L-77	2.0	5.0	10.0	30.0	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	5.0	2.0	1.0	1.0	7.0
분해속도	2	1	1	1	7

[실시예 7]

상업적인 살충제(insecticide), 살균제와 제초제의 수용성이 증가된 과립형 제제는 다음과 같이 제조된다. 상업적인 수용성 분말(WSP:Water Soluble Powder)제초제나 수용성 과립(WSG)99중량부와 실웨트 L-77 2중량부를 혼합하여 균일한 혼합물이 되도록 했다. 이때 자동형 유봉과 모타를 사용했다.

여기에 10중량부의 물을 천천히 첨가했다. 이 혼합물을 20분간 잘 반죽하여 가루반죽 같게 했다. 이 가루반죽을 10mm 추출부를 통해 추출시킨후 크기대로 잘랐다. 추출된 과립을 팬 건조기에서 40-50℃의 온도로 2시간 이상 건조시킨후 실웨트 L-77만 없고 동일 성분인 제초제의 WSG보다 빠르게 분해되는 수용성 분말과 과립의 제초제를 얻기 위해 12-48메쉬의 체로 걸렀다. 실험한 습윤제의 결과는 표 19에 나타나 있다.

[표 19]

성 분	실 시 예 번 호							
	7-1	조절	7-2	조절	7-3	조절	7-4	조절
파텐수용성분말(WSP)® (살 충 제)	98.0	100.0	-	-	-	-	-	-
시클로저 수용성 과립(WSG)® (살 충 제)	-	-	98.0	100.00	-	-	-	-
폴리옥실(살균제)	-	-	-	-	98.0	100.0	-	-
쿠사가드(제초제)	-	-	-	-	-	-	99.0	100.0
실웨트 L-77	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반 죽 용 물	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
분 해 속 도	1	16	2	28	3	>30	4	>30

[실시예 8]

글리포세이트/바이알라포스, 글리포세이트/바스타, 바이알라포스와 바스타의 수용성 과립을 제조하는 순서는 다음과 같았다.

MON-8750 21 중량부, 바이알라포스 10.5 중량부, 암모늄 썰페이트 분말 59.5 중량부를 유봉과 모터에 넣은 후 20분간 잘 섞었다.

여기서 6중량부 소르폴 7553을 첨가해 20분간 잘 혼합한 후 3중량부의 실웨트 L-77과 13 중량부의 물을 천천히 첨가했다. 이것을 20분간 상온에서 반죽하여 가루반죽처럼 되게 했다. 이 가루반죽을 1.0mm 추출부를 통해 추출시켜 크기대로 잘랐다. 생성된 과립을 팬 건조기에서 50-60℃의 온도로 2시간 이상 건조시켜 실웨트 L-77이 첨가되지 않은 조절가능한 WSG의 분해 속도보다 빠르게 물에 녹는 글리포세이트/바이알라포스의 과립을 만들기 위해 12 내지 48 메쉬의 체로 걸렀다.

실험된 습윤제의 결과는 표 20-21에 나와있다.

[표 20]

성 분	실시예번호			
	8-1	조절	8-2	조절
MON-8750(86% ae)	21.0	21.0	21.0	21.0
나트륨-바이알라포스(86% ai)	10.5	10.5	-	-
나트륨-디캄바(86% ai)	-	-	10.5	10.5
소르폴 7553	6.0	6.0	6.0	6.0
실웨트 L-77	3.0	-	3.0	-
암모늄 썰페이트 분말	58.5	62.5	58.5	62.5
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.00
반 죽 용 물	3.0	6.0	3.0	6.0
분 해 속 도	1	7	1	8

[표 21]

실리콘 계면활성제가 바이알라포스와 글리포시네이트 WSG에 미치는 영향

성 분	실시예번호			
	8-3	조절	8-4	조절
나트륨-바이알라포스(80% ai)	21.0	21.0	-	-
NH_4-글리포시네이트	-	-	21.0	21.0
소르폴 7553	6.0	6.0	6.0	6.0
실웨트 L-77	3.0	-	3.0	-
암모늄 썰페이트 분말	70.0	73.0	70.0	73.0
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.00
반 죽 용 물	3.0	6.0	3.0	6.0
분 해 속 도	2	8	2	8

[실시예 9]

본 실시예는 분사 건조기와 믹서를 사용해 과립을 만드는 과정에 관한 것을 설명한다.

MON-8750 16.0 중량부, 소르폴 5115 20.0 중량부, 암모늄 썰페이트 61.0 중량부, 물 300 중량부를 용기에 넣고 투명한 용액이 되도록 열을 가하며 혼합했다.

생성된 용액을 분사 건조기를 사용하여 증발시켜 글리포세이트, 계면활성제와 암모늄 썰페이트의 분사 건조된 생성물을 만들었다.

이 생성물 97 중량부를 수직으로 휘저어 혼합시키는 과립화기에 옮긴 후 50% 실웨트 L-77 60 중량부를 분사하며 10분간 혼합시켰다. 과립은 실험실용 플로이드 베드 건조기에서 건조되고 12와 18 메쉬의 체로 걸렀다.

실험한 습윤제의 결과는 표 22에 나타나 있다.

[표 22]

성 분	실시예번호	
	9	조 절
MON-8750(86% ae)	16.0	16.0
소 르 폴 5115	20.0	20.0
실 웨 트 L-77	3.0	-
암모늄 썰페이트	61.0	64.0
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0
과 립 용 물	3.0	6.0
입 자 크 기(메쉬)	12-80	12-80
분 해 속 도	8	>30

[실시예 10]

실웨트 L-77 습윤제는 트리메틸썰포늄 글리포세이트 분해속도를 상당히 증가시킨다는 것이 알려졌다. 실웨트 L-77은 또한 예를들어 나트륨 염, 칼륨 염, 암모늄 염, 트리메틸썰포늄 염과 등과

같은 글리포세이트 수용성 염의 분해속도를 감소시키기도 한다.

실웨트 L-77(물을 흡수하는 능력을 증가시킨다)에 의해 분해가 증가되는 반응의 메카니즘으로 볼 때, 실웨트 L-77의 효과는 염과 무관할 것이라 생각된다

본 실시예의 결과는 표 23에 나와있다.

[표 23]

성 분	실 시 예 번 호			
	10-1	조절	10-2	조절
트리메틸 셀포늄 글리포세이트(테크)	10.5	10.5	21.0	21.0
소 르 폴 7553	3.0	6.0	3.0	6.0
실 웨 트 L-77	3.0	-	3.0	-
암모늄 셀페이트 분말	85.3	83.5	73.0	73.0
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0
반 죽 용 물	4.0	4.0	2.0	2.0
물에서의 분산속도	1	3	3	8

[실시예 11]

실웨트 L-77은 글리포세이트의 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄의 분해 속도를 증가시킨다고 알려졌다. 본 실시예의 결과는 표 24에 나와있다.

[표 24]

실웨트 L-77이 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄 글리포세이트/소르폴/AS WSG에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호	
	11-1	조 절
1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄 글리포세이트(테크)	10.5	10.5
소 르 폴 7553	2.0	5.0
실 웨 트 L-77	3.0	-
암모늄 셀페이트 분말	84.5	84.5
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0
반 죽 용 물	5.0	5.0
분 산 속 도	1	5

[실시예 12]

생성된 글리포세이트와 고울(Goal) 혼합물의 물에 분산되는 과립(water dispersible granule: WDG)은 다음과 같이 제조되었다.

물 8중량부, 고울 제초제터크니컬(Goal herbicide technical) 3.2중량부와 소르폴 3005C 1.5중량부를 용기에 담았다. 이 용기를 수욕내에서 조심스럽게 가열한 후 60℃에서 1/2시간동안 저어 서스펜션을 만들었다. 여기에 MON-8750 37.7 중량부와 암모늄 썰페이트 분말 53 중량부를 유봉과 모터내에서 혼합시켰다. 이 혼합물에 L-77의 양을 변화시켜 혼합하여 가루반죽같이 되도록 20분간 반죽했다. 이 가루반죽을 1.0mm 추출부로 추출시킨후 크기대로 잘랐다. 생성된 과립을 팬건조기로 60-70℃에서 건조시킨후 12-48 메쉬의 체로 걸렀다.

본 실시예의 결과는 표 25에 나타나있다.

[표 25]

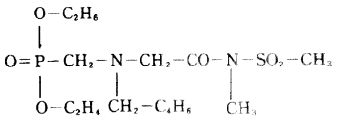
실웨트 L-77 글리포세이트/고울®WSG에 미치는 영향

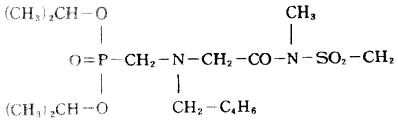
성 분	실 시 예 번 호		
	13-1	13-2	조절
MON-8750(88% ae)	37.7	41.0	37.7
고 울 테 크(70% ai)	3.2	3.4	3.2
소 르 폴 3005C	1.5	2.0	1.5
실 웨 트 L-77	4.6	1.0	-
암모늄 셀페이트 분말	53.0	53.6	57.6
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0
반 죽 용 물	8.0	8.0	8.0
분 산 속 도	2	2	>10

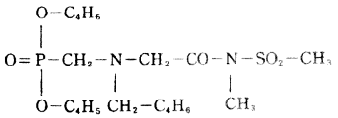
[실시예 13]

실웨트 L-77은 글리포세이트 설폰이미드 유도체(M.K. MAO NBP 4130620 J.A. 시코르스키 1/18/89)의 분해속도를 증가시킨다는 것이 알려졌다. L-77은 예를들어 다음과 같은 글리포세이트 썰폰이미드 염

의 분해속도를 증가시킨다.







등등,

글리포세이트 썰폰이미드 유도체 21g, 암모늄 썰페이트 분말 71g과 소르폴 7553(탈로우아민 EO 15몰 첨가생성물)을 10분간 혼합시켰다.

생성된 혼합물은 고체 분말이었다. 여기에 6g물을 첨가한 후 상온에서 15분간 반죽했다. 만들어진 혼합물은 가루반죽 같았다. 이 가루반죽을 추출기에 넣고 직경 1.0mm 의 구멍으로 추출시켰다. 이 과립(직경 1.0mm, 길이 1-5mm)을 팬 전기 오븐에서 60-70℃의 온도로 1-2시간 이상 건조시킨 후 12/48 메쉬의 체로 걸렀다.

본 실시예의 결과는 표 26에 나타나 있다.

[표 26]

성 분	실 시 예 번 호	
	15	조 절
글리포세이트 썰폰이미드 유도체	21.0g	**21.0g**
소 르 폴 7553	6.0	**6.0**
실 웨 트 L-77	2.0	**-**
암모늄 썰페이트	71.0	**73.0**
총합, 무게/무게, %	100.0	**100.0**
반 죽 용 물	6.0	**8.0**
물에서의 분산속도	5	**>10**

[실시예 14]

다음 혼합물 에를들어, 글리포세이트/수미토모 S-275 WDG, 글리포세이트/아트라진 WDG와 같은 글리포세이트의 물에 분산되는 과립(WDG)의 분산력 증가가 실험되었다. 글리포세이트 염은 빠르게 분해되므로 물에서의 분산력이 크게 증가한다.

MON-8740(21g), S-275 테트(2g) 그리고 암모늄 썰페이트(70g)을 모터에서 혼합한 후 유봉으로 20분간 휘저어 주었다.

여기에 계면활성제(소르폴 7553, 6g), 서플론 S-145(1g, 실제작용성분), 물(4g)을 첨가하고 10분간 반죽기에서 혼합시켰다. 생성된 가루반죽같은 물질을 직경 1mm 구멍으로 추출시키고 길이 1-5mm로 잘랐다. 과립을 팬 오븐에서 2시간동안 50℃ 온도로 건조시켰다.

본 실시예의 결과는 표 27-28에 나타나있다.

[표 27]

플루오로케미칼 습윤제가 글리포세이트/수미토모 S-275(제초제)의 물에 분산되는 과립(WDG)의 분산속도에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호	
	14-1	조 절
MON-8750(88%ae)	21.0	21.0
소르폴 7553	6.0	6.0
수미토모 S-275(97%ai)	2.0	2.0
서플론 S-145(30%ai)	1.0	-
암모늄 썰페이트 분말	70.0	71.0
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0
반죽용 물	4.0	4.0
분산속도	1	>20

[표 28]

플루오로케미칼 습윤제가 글리포세이트/수미토모 S-275(제초제) WDG에 미치는 영향

성 분	실 시 예 번 호						
	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14 7	조 절
MON-8750(88%ae)	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
소르폴 7553	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
수미토모 S-275 테크(97%ai)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
서플론 S-111(30%ai)	1.0(ai)	–	–	–	–	–	–
서플론 S-112(15%ai)	–	1.0(ai)	–	–	–	–	–
서플론 S-113(30%ai)	–	–	1.0(ai)	–	–	–	–
서플론 S-121(30%ai)	–	–	–	1.0(ai)	–	–	–
서플론 S-131(30%ai)	–	–	–	–	1.0(ai)	–	–
서플론 S-135(30%ai)	–	–	–	–	–	1.0(ai)	–
서플론 S-145(30%ai)	–	–	–	–	–	–	–
암모늄 설페이트 분말	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	71.0
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
반죽용 물	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
분말속도	3	4	2	2	2	2	>20

[실시예 15]

글리포세이트/아트라진 WDG의 분산 속도에 미치는 실웨트 L-77의 효과가 실험되었다. 본 실험의 결과는 표 29에 나타나 있다.

[표 29]

성 분	실 시 예 번 호	
	14	조 절
MON-8750(88%ae)	16.2	16.2
소르폴 7553	5.0	5.0
아트라진 테크(95%ai)	20.0	20.0
실웨트 L-77	3.0	–
암모늄 설페이트	55.8	58.0
총합, 무게/무게, %	100.0	100.0
반죽용 물	5.0	8.0
분산속도	8	>20

[실시예 16]

본 발명의 실시로 가용성 분말(wettable powder:WP)의 분산력이 실험되었다. 본 실시예의 결과는 표 30에 나타나 있다. 제초제와 살균제의 혼합물이 사용되었다.

가용성 분말의 살균제인 디탄,Z-78(98g)과 실웨트 L- 77(2g)을 혼합시키고 1시간동안 모터에서 휘저어 주었다. 혼합된 WP는 L-77을 첨가하지 않은 혼합물보다 빠르게 분산되었다.

[표 30]

성 분	실 시 예 번 호			
	16-1	조 절	16-2	조 절
디탄 Z-78 WP	98.0	100.0	–	–
GL 861 WP	–	–	98.0	100.0
실웨트 L-77 총합, 무게/무게, %	100.0	100.0	100.0	100.0
분산속도	5	150	6	18

GL-861 WP는 글리포세이트-리누론 가용성 분말의 혼합물이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

최소한 하나의 살충제와 충분한 양의 실리콘 공중합체 습윤제또는 플루오로유기성(fluoroorganic)습윤제나 또는 이 습윤제들의 혼합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 고체 조성물.

청구항 2

살충제와 충분한 양의 실리콘 공중합체 습윤제나 플루오로유기성 습윤제또는 이 습윤제들의 혼합물을 함유한 직경 1㎜, 평균길이 3㎜의 실린더형 팰레트(pellet)가 물에 넣어졌을 때 동일 성분과 크기를 가지나 이러한 습윤제가 함유되지 않았거나 함유되었더라도 습윤제의 양이 부족한 팰레트보다 최소한 50% 정도 빠르게 완전히 분해되거나 분산됨을 특징으로 하는 고체 조성물.

청구항 3

살충제와 실리콘 공중합체 습윤제나 플루오로지방족(fluoroaliphatic) 습윤제또는 이 습윤제들의 혼합물의 함량이 성분 무게를 기준으로 0.1-4.0% 범위에 있어야 함을 특징으로 하는 미립자형 고체 조성물.

청구항 4

제1항과 2항에 있어서, 습윤제의 양은 성분 무게를 기준으로 약 0.2% 내지 5.0%임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항과 제2항에 있어서, 습윤제는 실리콘 블록공중합체(silicone block copolymer)임을 특징으로하는 조성물.

청구항 6

제1항과 2항에 있어서, 습윤제는 실리콘 블록공중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 습윤제는 실리콘 블록공중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 습윤제는 비이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제2항에 있어서, 습윤제는 비이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제3항에 있어서, 습윤제는 비이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 습윤제는 양이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서, 습윤제는 양이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제3항에 있어서, 습윤제는 양이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 습윤제는 양쪽성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제2항에 있어서, 습윤제는 양쪽성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제3항에 있어서, 습윤제는 양쪽성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제1항과 제2항에 있어서, 살충제는 제초제나 벌레만을 죽이는 살충제 (insecticide) 또는 살균제임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서, 살충제는 제초제임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

수용성 글리포세이트와 충분한 양의 실리콘 블록 공중합체 습윤제나 플루오로지방족 습윤제또는 이 습윤제들의 혼합물로 된 직경 1㎜인 팰레트가 전단 변형이 없거나 미량 있는 조건에서 물과 접촉했을 때 5분내에 포화상태까지 물을 흡수함을 특징으로 하는 고체 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, 습윤제는 실리콘 블록 공중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제18항에 있어서, 습윤제는 비이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22

제18항에 있어서, 습윤제는 양이온성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23

제18항에 있어서, 습윤제는 양쪽성 플루오로지방족 화합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 24

살충제와 실리콘 공중합체 습윤제가 녹아있는 것을 특징으로 하는 수용액.

청구항 25

살충제와 플루오로지방족 습윤제가 녹아있는 것을 특징으로 하는 수용액.

청구항 26

제24항에 있어서, 살충제는 제초제임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 27

제25항에 있어서, 살충제는 제초제임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 28

제25항에 있어서, 살충제는 수용성 글리포세이트임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 29

제26항에 있어서, 살충제는 수용성 글리포세이트임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 30

제27항에 있어서, 암모늄 썰페이트가 첨가됨을 특징으로 하는 수용액.

청구항 31

제28항에 있어서, 암모늄 썰페이트가 첨가됨을 특징으로 하는 수용액.

청구항 32

제27항에 있어서, 글리포세이트는 암모늄 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 33

제28항에 있어서, 글리포세이트는 암모늄 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 34

제29항에 있어서, 글리포세이트는 암모늄 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 35

제30항에 있어서, 글리포세이트는 암모늄 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 36

제27항에 있어서, 글리포세이트는 알칼리 금속 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 37

제28항에 있어서, 글리포세이트는 알칼리 금속 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 38

제29항에 있어서, 글리포세이트는 알칼리 금속 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 39

제30항에 있어서, 글리포세이트는 알칼리 금속 염의 형태임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 40

제35항에 있어서, 알칼리 금속은 나트륨임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 41

제36항에 있어서, 알칼리 금속은 나트륨임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 42

제37항에 있어서, 알칼리 금속은 나트륨임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 43

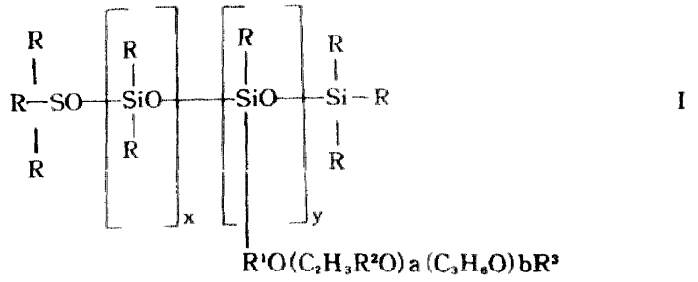
제38항에 있어서, 알칼리 금속은 나트륨임을 특징으로 하는 수용액.

청구항 44

제2항에 있어서, 조성물이 과립형(granule)임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 45

제1항에 있어서, 습윤제는 다음 화학식의 실리콘 공중합체이며,



I

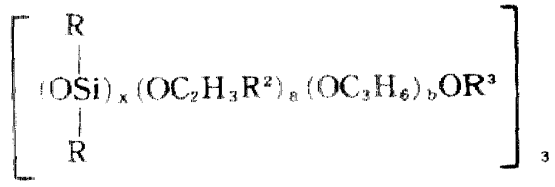
여기서 R은 각각 1가의 하이드로카빌 라디칼이고 R^1은 2가의 하이드로카빌렌 라디칼, R^2는 각각 H 또는 저급 수산화알킬 라디칼, R^3는 수소나 1가의 하이드로카빌 라디칼이며 x,y,a,b는 각각 0 또는 0보다 큰 정수임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 46

제45항에 있어서, R과 R^3는 $-CH_3$, R^1은 $-C_3H_6-$, R^2는 H, x는 0 또는 1, y는 1 내지 5, a는 5 내지 20, b는 0임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 47

제1항에 있어서, 습윤제는 다음 화학식의 실리콘 공중합체이며



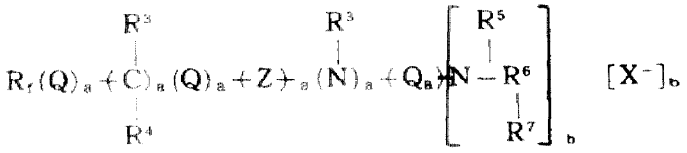
여기서 R은 1가의 하이드로카빌 라디칼, R^2는 H 또는 저급 하이드로알킬 라디칼, R^3는 H 또는 1가의 하이드로카빌, x,y,a,b는 각각 0 또는 0보다 큰 정수임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 48

제47항에 있어서, R과 R^3는 $-CH_3$, R^2는 H, a는 5 내지 20, b는 0임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 49

제1항에 있어서, 습윤제는 다음 화학식의 플루오로지방족 습윤제임을 특징으로 하는 조성물.



여기서 a는 각각 0 또는 1, b는 1 또는 2, 플루오로지방족 라디칼인 R_f는 플루오르화되고 1가이며 포화지방족 라디칼인데 탄소와 결합된 불소의 단위에서 불소의 함량이 최소한 30wt%이어야 한다. 또한 Q는 각각 독립적인 연결기이며 R^3는 독립적인 H 또는 알킬, R^4도 H 또는 알킬이고 $(Q)_aAM$에서 A는 $-COO-$, $-SO_3-$, $-OSO_3-$, $-PO_3H-$나 또는 $-OPO_3H-$이고 M은 H^+, 금속 이온이나 또는 $N^+(RI^1)_4-$이때 R^1은 H나 알킬 ; 또는 $QNR^5R^6R^7$에서 R^5와 R^6는 각각 H, 치환되거나 안된 1 내지 18개의 탄소로 된 알킬이나 또는 N 원소와 함께 O,S나 또는 N이 첨가된 고리형의 지방족이거나 방향족 환이며 R^7은 20개 이하의 탄소 원자로 된 4급 암모늄기인 R^4이거나 또는 $(Q)_aAM$; Z는 $-CO-$이거나 또는 $-SO_2-$; X는 할로겐, 수산기, 썰페이트, 바이썰페이트 이거나 또는 카르복실레이트임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 50

잡초를 죽이거나 그 양을 조절하기 위한 제25항의 수용액을 제조할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 51

잡초를 죽이거나 그 양을 조절하기 위한 제24항의 수용액을 제조할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 52

잡초를 죽이거나 그 양을 조절하기 위한 제26항의 수용액을 제조할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 53

잡초를 죽이거나 그 양을 조절하기 위한 제27항의 수용액을 제조할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 54

제28항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 55

제29항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 56

제30항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 57

제31항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 58

제32항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 59

제33항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 60

제34항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 61

제35항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 62

제36항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 63

제37항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 64

제38항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 65

제39항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 66

제40항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 67

제41항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 68

제42항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 69

제43항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 70

제44항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 71

제45항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 72

제46항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 73

제47항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.

청구항 74

제48항의 수용액을 제초할 수 있는 충분한 양으로 사용함을 특징으로 하는 제초방법.