

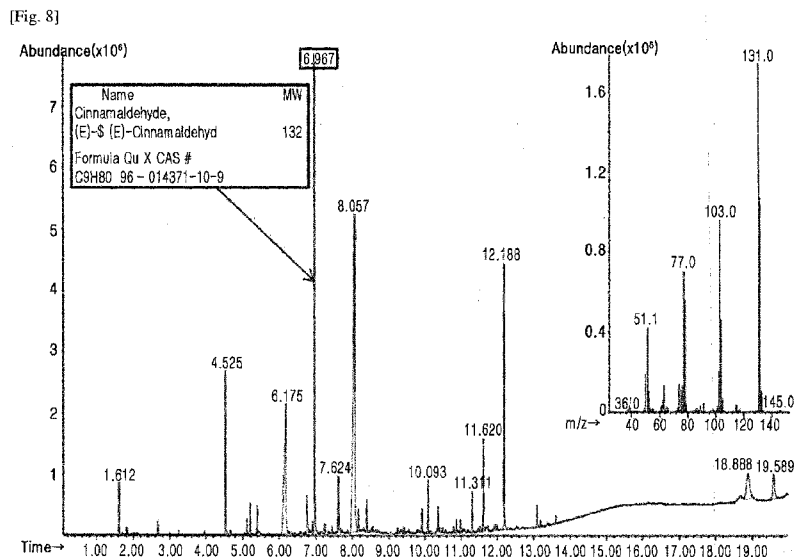


- (51) 국제특허분류:
A01N 25/26 (2006.01) A01N 35/00 (2006.01)
A01N 25/08 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/003075
- (22) 국제출원일: 2014년 4월 9일 (09.04.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0112850 2013년 9월 23일 (23.09.2013) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이준영 (LEE, Jun Young); 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR). 황기섭 (HWANG, Ki Seob); 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89 연구동 468, Chungcheongnam-do (KR). 박재중 (PARK, Jae Jung); 420-814 경기도 부천시 원미구 부일로 199 번길 26 608 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울시 강남구 양재천로 163, STX R&D 센터 6층 (한얼국제특허사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING INSECT REPELLENT PARTICLES BY SILICA SURFACE MODIFICATION

(54) 발명의 명칭: 실리카 표면 개질에 의한 방충 입자의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing insect repellent particles by silica surface modification, and more specifically, to: a method for preparing insect repellent particles by grafting a silanol group present on the surface of silica particles onto cinnamaldehyde, which is an insect repellent, through a silane-based compound having an epoxy group, which is a coupling agent; and insect repellent particles prepared by the method.

(57) 요약서: 본 발명은 실리카 표면 개질에 의한 방충 입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리카 입자의 표면에 존재하는 실라놀기와, 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 통하여 방충기피제인 신남알데하이드를 그 라프트 결합시킴으로써 방충 입자를 제조하는 방법; 및 상기 방법으로 제조된 방충 입자에 관한 것이다.



규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의
예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 실리카 표면 개질에 의한 방충 입자의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 실리카 표면 개질에 의한 방충 입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리카 입자의 표면에 존재하는 실라놀기와, 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 통하여 방충기피제인 신남알데하이드를 그라프트 결합시킴으로써 방충 입자를 제조하는 방법; 및 상기 방법으로 제조된 방충 입자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 농산물 원료 및 가공식품에서의 생물학적 위해요소(미생물, 곤충)의 피해는 과거의 양적, 질적인 손실로 인한 피해를 넘어 현재에는 제조 기업의 이미지 훼손에 이은 매출급감에 이르기까지 과거의 직접적인 손해 이상으로 간접적인 피해가 증가하고 있다.

[4]

- [5] 식품제조, 가공기업은 생물적 위해요소에 의한 직, 간접적인 손실인 전체 생산량의 10~20%를 차지하는 피해를 줄이기 위해 경작지, 저장시설, 생산시설에 초점을 맞추어 방제 전략을 사용하였으나, 현재에는 이러한 농산물 원료나 이를 이용한 식품을 직접적으로 소비하는 소비자의 식품에 대한 안전성 요구가 증가됨에 따라 제품에서 생물학적 위해요소가 발견되었을 때 이에 대한 강력한 보상(금전적 보상)을 요구하고 여론 조성이 용이한 점(인터넷, 스마트기기, SNS 등)을 이용하여 기업이미지 훼손, 신뢰도 저하, 해당 기업의 타제품까지 매출저하를 유발할 수 있다는 점을 확인하였으며 또한 정부기관의 식품 안전성 확보를 위한 법령 확대 등으로 소비자 식품 이물을 차단할 수 있는 근본적인 대책을 강구하는 품질경영에 초점을 두고 있다.

[6]

- [7] 이에 따라 특히 농산물 원료 및 가공식품 등 유통과정 중에 해충에 의한 피해를 입을 수 있는 식품에 대하여 방충 나노분말의 제조 기술을 이용 및 활용하여 최상의 식품을 소비자에게 제공할 수 있는 시스템의 개발이 필요하다.

[8]

- [9] 이에 대해 종래 기술을 살펴보면, 일본공개특허 제2006-174805호에 제올라이트, 실리카겔 및 활성탄과 같은 다공질 무기 재료에 방충성 화합물을 담지시킨 방충성 다공질 무기 재료가 개시된 바 있다. 그러나, 상기 방충 소재는 방충성 화합물이 다공질 무기 재료에 물리적으로 담지되어 있어 용출현상이 발생하고 방충성 화합물이 빠른 속도로 방출되어 장기간 지속적인 방충 효과를 발휘하기 어렵다. 한편, 대한민국 등록특허 제10-0819250호에는 방충제가 담지

되어 있는 다공성 물질 표면에 1.0nm 내지 200nm 범위 내의 입경을 가지는 무기입자가 코팅되어 있는 방충입자가 개시된 바 있으나, 이 또한 방충제가 물리적으로 담지되어 있어 방충제의 제어 방출을 구현하기에 부족하다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명자들은 실리카 입자의 표면에 존재하는 실라놀기와, 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 통하여 대표적인 방충소재인 신남알데하이드를 그래프트 결합시킴으로써 장기간 지속적인 방충 효과를 나타낼 수 있는 방충 입자를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 목적은 방충소재인 신남알데하이드가 화학적으로 결합되어 있어 장기간 지속적인 방충 효과를 나타낼 수 있는 방충 입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[14]

발명의 효과

[15] 본 발명은 실리카 입자의 표면에 존재하는 실라놀기와, 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 통하여 방충기피제인 신남알데하이드를 그래프트 결합시킴으로써 유동성이 있는 방충기피제를 없애 용출 현상의 발생을 막고 빠른 방출속도를 감소시켜 장기간 동안 지속적인 방충 효과를 나타내는 방충 입자를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[16]

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 본 발명에서 제조된 표면 개질된 실리카의 FT-IR 스펙트럼이다.

[18] 도 2는 Fumed silica(AEROSIL) 및 GPTMS의 FT-IR 스펙트럼이다.

[19] 도 3은 Fumed silica(AEROSIL)와 표면 개질된 실리카의 TGA 그래프를 나타낸다.

[20] 도 4는 본 발명에서 제조된 방충 입자 중 Sample GSA-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼이다.

[21] 도 5는 본 발명에서 제조된 방충 입자 중 Sample GSB-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼이다.

[22] 도 6은 본 발명에서 제조된 방충 입자 중 Sample GSC-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼이다.

[23] 도 7은 방충 나노분말의 신남알데하이드의 양을 분석하기 위해서 TGA 분석을 수행한 결과를 나타낸다.

[24] 도 8은 제조된 방충 입자 중 GSA-1에 대한 GC의 분석 결과를 나타낸다.

[25] 도 9는 제조된 방충 입자 중 GSB-1에 대한 GC의 분석 결과를 나타낸다.

[26] 도 10은 제조된 방충 입자 중 GSC-1에 대한 GC의 분석 결과를 나타낸다.

[27]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 상기 과제를 해결하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 방충 입자의 제조방법을 제공한다:

[29] 1) 표면에 실라놀기를 가지는 실리카 입자를 준비하는 단계(단계 1);

[30] 2) 상기 실리카 입자의 실라놀기를, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 그래프팅 반응시켜 실리카 입자의 표면을 개질시키는 단계(단계 2); 및

[31] 3) 상기 표면 개질된 실리카 입자의 에폭시기를 방충기피제인 신남알데하이드와 그래프팅 반응시켜 신남알데하이드가 표면에 부착된 실리카 입자를 제조하는 단계(단계 3).

[32]

[33] 바람직하기로, 본 발명의 제조방법은 상기 단계 1)과 단계 2) 사이에 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 가수분해시키는 단계(단계 1-1)를 추가로 포함할 수 있다.

[34]

[35] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 표면에 방충기피제인 신남알데하이드가 부착된 실리카 입자인 방충 입자로서, 상기 실리카 입자는 표면에 실라놀기를 가지는 실리카 입자를 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 그래프팅 반응시켜 표면을 개질시킨 것으로, 상기 에폭시기를 통해 신남알데하이드가 부착된 것인 방충입자를 제공한다.

[36]

[37] 이하 본 발명의 구성을 상세히 설명한다.

[38]

[39] 본 발명에서 사용되는 용어 "방충 입자"는 방충 특성을 갖는 입자로서, 해충의 침해를 막는 특성을 갖는 입자 형태의 물질을 의미한다.

[40]

[41] 본 발명에서, 방충 입자는 실리카 입자의 표면에 존재하는 실라놀기와, 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 통하여 방충기피제인 신남알데하이드가 그래프트 결합되어 있는 형태를 갖는 것을 특징으로 한다.

[42]

[43] 본 발명에서 사용되는 용어 "방충기피제"는 해충을 쫓는 목적을 가지고 사용하는 약제이다. 방충기피제는 해충을 적극적으로 살해하지 않는다는 점에서 살충제와 다르다.

[44]

[45] 본 발명에서는 상기한 바와 같이 방충기피제인 신남알데하이드를 실리카

표면에 화학적으로 결합시켜 유동성이 있는 방충기피제를 사라지게 함으로써, 실리카에 방충기피제를 물리적으로 함침하였을 경우 발생하는 용출 현상을 막고 빠른 방출속도를 감소시켜 장기간 동안 지속적인 방충 효과를 나타내는 방충 입자를 제공할 수 있다.

[46]

[47] 상기 단계 1은, 표면에 실라놀기를 가지는 실리카 입자를 준비하는 단계로서, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 반응할 수 있는 실라놀기를 표면에 가지는 실리카 입자를 준비하는 단계이다.

[48]

[49] 본 발명에서, 상기 실리카 입자는 흡드 실리카(fumed silica)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

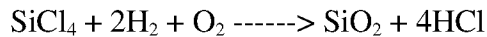
[50]

[51] 본 발명에서 사용되는 용어 "흡드 실리카"는 규소 함유 화합물의 산화에 의해 생성된 매우 미세한 1 μm 미만의 비결정질 실리카(SiO_2)를 의미한다.

[52]

예를 들면, 흡드 실리카는 사염화규소와 같은 클로로실란을 수소/산소 화염 속에서 증기 상 가수분해에 의해, 하기와 같은 반응식으로 생성될 수 있다.

[53]



[54]

[55] 일반적으로 실리카는 소성을 한 후 이를 분쇄하는 방식으로 제조하는데 비해, 흡드 실리카는 기존의 실리카를 가열한 후, 고온, 진공하에서 끓여 차가운 표면에 증착시키는 방식으로 제조하는 것을 특징으로 한다. 이러한 흡드 실리카는 일반 실리카보다는 가격이 비싸지만, 순도가 더 뛰어나다는 장점이 있다.

[56]

[57] 또한, 본 발명에서 사용되는 실리카 입자는 표면에 가지고 있는 실라놀기의 수가 이후 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과의 반응 효율면에서 중요하다. 본 발명에서 사용되는 실리카 입자의 표면에 존재하는 실라놀기의 수는 바람직하기로 0.1 SiOH/nm^2 이상, 더욱 바람직하기로 1.0 SiOH/nm^2 이상, 가장 바람직하기로 1.0 내지 5.0 SiOH/nm^2 이다.

[58]

[59] 구체적으로, 본 발명에서 사용가능한 실리카로는 흡드 실리카인 Aerosil@200을 예로 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. Aerosil@200은 evonik industries 사에서 제조, 판매하는 흡드 실리카의 상품명이다. 구체적으로, Aerosil@200은 200 m^2/g 의 표면적을 가지며, 표면에 가지고 있는 실라놀기의 수가 대략 2.5 SiOH/nm^2 인 소수성 흡드 실리카이다.

[60]

[61] 상기 단계 1-1은, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 가수분해시키는 단계로서, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물의 실란 부분을 가수분해를 통해 실라놀기로

전환시키는 단계이다.

[62]

[63] 상기와 같이 가수분해 과정을 통해 발생된 에폭시기를 갖는 실란계 화합물의 실라놀기가, 실리카 표면의 실라놀기와 축합 반응하여 결과적으로 에폭시기를 갖는 실란계 화합물이 실리카 표면에 화학적으로 부착될 수 있다.

[64]

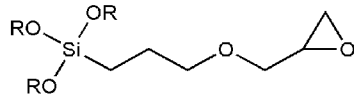
[65] 본 발명에서 사용되는 용어 "에폭시기를 갖는 실란계 화합물"은 말단에 에폭시기를 갖고 있는 실란($(R^aO)_nSiR^b$, $n=1\sim3$, $a\neq b$)을 기본 골격으로 하는 화합물을 의미한다.

[66]

[67] 본 발명에서, 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:

[68] [화학식 1]

[69]



[70]

상기 식에서,

[71]

R은 수소 또는 C_{1-4} 알킬이다.

[72]

[73]

바람직하기로, 상기 R은 메틸이다.

[74]

[75]

본 발명에서, 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물은 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시 실란일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[76]

[77]

상기 단계 2는, 상기 실리카 입자의 실라놀기를, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 그래프팅 반응시켜 실리카 입자의 표면을 개질시키는 단계로서, 실리카 입자의 표면에 방충기피제인 신남알데하이드를 개환 그래프트 반응시키기 위하여 커플링제인 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 먼저 처리하여 실리카 입자의 표면을 개질시키는 단계이다.

[78]

[79]

본 발명에서, 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물은 실라놀기 1몰에 대해 5 내지 25몰의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 만일 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 5몰 미만으로 사용하면 실리카 표면에 존재하는 실라놀기가 충분히 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 반응하지 못하여 이후 신남알데하이드가 그래프트될 수 있는 반응 위치가 적어져 충분한 방충 효과를 나타내는 방충 입자를 제조할 수 없게 된다. 또한, 만일 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 25몰보다 많이 사용하더라도 실라놀기와 에폭시기를 갖는

실란계 화합물 간의 그래프트 반응이 더욱 증가하지 않으므로 불필요하다.

[80]

[81] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 용매로는 C_{1-4} 알코올과 물의 혼합용매를 사용할 수 있다.

[82]

[83] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 반응온도는 바람직하기로 50 내지 80°C이다. 만일 상기 반응온도가 50°C보다 낮으면 반응속도가 느려 표면 개질 시간이 오래 걸린다는 단점이 있고, 80°C보다 높으면 용매의 휘발로 인해 반응 도중 실리카의 침전현상 등이 예상되는 단점이 있다.

[84]

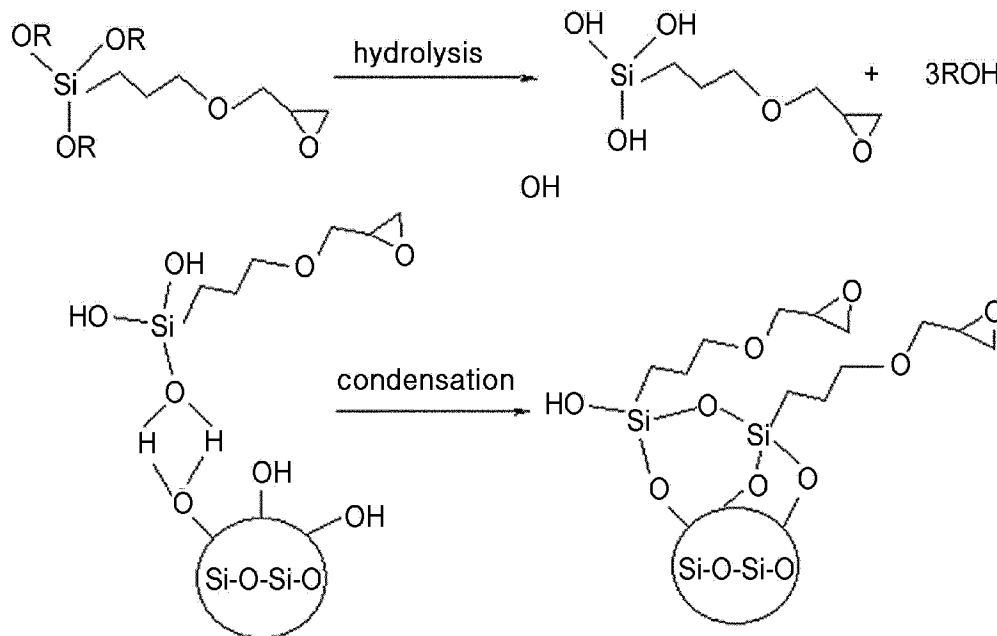
[85] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 반응시간은 바람직하기로 1 시간 내지 3 시간이다. 만일 상기 반응시간이 1 시간보다 짧으면 미반응 실란과 실리카의 실라놀이 존재하는 단점이 있고, 3 시간보다 길면 표면 개질 반응이 이미 완료되었음에도 불구하고 계속적인 에너지 소비가 일어나는 단점이 있다.

[86]

[87] 본 발명의 일 구현예로서, 상기 단계 1-1)의 에폭시기를 갖는 실란계 화합물의 가수분해 반응과 상기 단계 2)의 실라놀기와 에폭시기를 갖는 실란계 화합물의 축합 반응은 구체적으로 하기 반응식 1과 같이 나타낼 수 있다.

[88] [반응식 1]

[89]



[90]

[91] 상기 반응식에서 알 수 있듯이, R이 C_{1-4} 알킬인 경우, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물에 존재하는 알콕시 작용기의 가수분해에 의해 실라놀기가 생성되고, 상기 실라놀기가 실리카 표면의 실라놀기와 축합반응하여 최종적으로 그래프트된 실리카(grafted silica), 즉 표면 개질된 실리카가 형성된다.

[92]

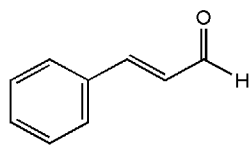
[93] 상기 단계 3은, 상기 표면 개질된 실리카 입자의 에폭시기를 방충기피제인 신남알데하이드와 그래프팅 반응시켜 신남알데하이드가 표면에 부착된 실리카 입자를 제조하는 단계로서, 실리카 입자의 표면에 그래프트 결합되어 있는 에폭시기를 갖는 실란계 화합물의 에폭시기를 통하여 신남알데하이드를 개환 그래프트 반응시켜 실리카 입자의 표면에 신남알데하이드를 화학적으로 결합시키는 단계이다.

[94]

[95] 본 발명에서 사용되는 용어 "신남알데하이드(cinnamaldehyde)"는 하기 화학식 2의 구조를 가지며 방충기피제로서 사용되는 물질이다.

[96] [화학식 2]

[97]



[98]

[99] 본 발명에서, 상기 신남알데하이드는 실라놀기 1몰에 대해 1 내지 4몰의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 만일 상기 신남알데하이드가 1몰보다 적게 사용되면 신남알데하이드의 알데하이드 작용기와 실란의 에폭시 작용기 간의 반응을 관찰 할 수 없다는 단점이 있고, 4몰보다 많이 사용되면 신남알데하이드와 에폭시 작용기가 반응하고 남은 미반응 신남알데하이드가 실리카 내로 함침되어 용출현상이 발생하는 단점이 있다.

[100]

[101] 본 발명에서, 상기 단계 3)의 용매로는 톨루엔을 사용할 수 있다.

[102]

[103] 본 발명에서, 상기 단계 3)의 반응온도는 바람직하기로 80 내지 100°C이다. 만일 상기 반응온도가 80°C보다 낮으면 신남알데하이드의 알데하이드와 실란의 에폭시 작용기 간의 반응속도가 느려지는 단점이 있고, 100°C보다 높으면 톨루엔의 증발로 인해 표면 개질된 실리카의 분산 문제와 신남알데하이드의 유동성 문제로 분산이 어려운 단점이 있다.

[104]

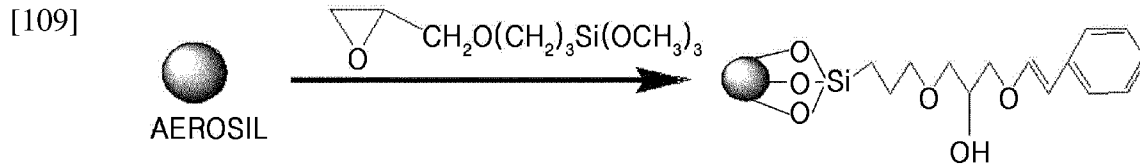
[105] 본 발명에서, 상기 단계 3)의 반응시간은 바람직하기로 1 시간 내지 3 시간이다. 만일 상기 반응시간이 1 시간보다 짧으면 미반응 신남알데하이드의 양이 증가되어 용출 되는 단점이 있고, 3 시간보다 길면 반응 완료 후 필요 이상의 에너지 소비가 이뤄지는 단점이 있다.

[106]

[107] 본 발명의 일 구현예로서, 실리카 입자로서 Aerosil®200을 사용하고 에폭시기를 갖는 실란계 화합물로서 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시 실란을

사용하여 방충기피제인 신남알데하이드가 표면에 부착된 방충 입자를 얻는 과정은 하기 반응식 2와 같이 간략하게 나타낼 수 있다.

[108] [반응식 2]



[110]

[111] 상기 반응식 2에서 알 수 있듯이, 표면 개질된 실리카 표면의 에폭시 작용기가 알데하이드기에 의한 개환 반응에 의해 최종적으로 방충기피제인 신남알데하이드가 도입된 형태의 방충 입자, 즉 방충 나노분말 소재를 형성하게 된다.

[112]

[113] 또한, 본 발명은 표면에 방충기피제인 신남알데하이드가 부착된 실리카 입자인 방충 입자로서, 상기 실리카 입자는 표면에 실라놀기를 가지는 실리카 입자를 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 그래프팅 반응시켜 표면을 개질시킨 것으로, 상기 에폭시기를 통해 신남알데하이드가 부착된 것인 방충입자를 제공할 수 있다.

[114]

[115] 바람직하게, 상기 방충 입자는 전술한 본 발명에 따른 방충 입자의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[116]

발명의 실시를 위한 형태

[117] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[118]

[119] **실시예 1: 흡드 실리카의 표면개질**

[120] 담지체로서 기공 구조체인 흡드 실리카(표면적 100 m²/g 이상, LiAlH₄-Method로 측정된 실라놀기의 수가 약 2.5 SiOH/nm²임)를 사용하였다. 신남알데하이드와의 반응을 위해 에폭시기를 갖는 실란계 화합물로서 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시 실란[(3-Glycidyloxypropyl) trimethoxy silane, GPTMS]을 사용하였다.

[121]

[122] 실리카는 120°C의 dry oven에서 3시간 이상 건조 후 desiccator 내에서 상온까지 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 용매는 상온 상압에서 ethanol과 탈 이온수의 비율을 80:20(v/v%)으로 하여 900 ml를 만든 후, acetic acid를 사용하여 pH를 4.5로 조절하였다.

[123]

[124] 실란은 산 분위기에서 단량체 형태로 존재하여, 실리카의 실라놀과 반응할 확률이 크고, 염기 분위기에서는 2량체, 3량체 등 올리고머 형태로 결합 후 실리카의 실라놀과 반응할 확률이 크다. 단량체 형태와 올리고머 형태는 경쟁적으로 이루어지며, 산 또는 염기 분위기에 따라 확률적으로 한쪽으로 높아지는 경향을 갖는다. 따라서, 상기와 같이 실리카를 함유한 용액의 pH를 이후 반응에 앞서 4.5로 조절할 필요가 있다.

[125]

[126] 그 다음, 상기와 같이 pH가 조절된 용매를 3L Round flask 에 옮긴 후 magnetic stirrer를 사용하여 300 rpm으로 30 분간 혼합하였다. 교반이 끝난 후 GPTMS를 round flask에 첨가한 후 300 rpm으로 교반하면서 GPTMS를 가수분해시켰다.

[127]

[128] 가수분해 반응이 끝난 후 실리카 18.0 g을 round flask에 넣고 300 rpm으로 표면개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 용액은 원심분리기(Rotofix32A, Hettich)를 이용하여 3,000 rpm에서 30분 동안 원심분리 후 상청액을 버렸다. Ethanol/탈 이온수(80 : 20 v/v%) 용액을 사용해서 3회 세척하고, 순수 ethanol을 사용하여 2회 더 세척하였다. 원심분리 후 vacuum oven에서 24시간 상온에서 건조하였다.

[129]

[130] 이때, 커플링제인 GPTMS와 실리카 표면의 실라놀기의 충분한 반응을 유도하기 위하여, GPTMS/Si-OH의 몰비가 5, 10 및 20배가 되도록 GPTMS의 농도를 조절하였다. 즉 실리카 18.0 g에 대하여 GPTMS를 17.70g, 35.43g, 70.87g으로 투입량을 변화하여 실험하였다. GPTMS의 가수분해반응 시간은 60분 동안 하였으며, 실리카의 표면개질 반응시간은 2시간으로 하였다. 또한, 실리카의 표면개질 반응온도는 70°C로 하였다.

[131]

[132] 상기와 같이 흰색 분말의 Grafted silica, 즉 에폭시기가 도입된 Sample GSA, GSB, GSC를 얻었다.

[133]

[134] 실험예 1: 표면 개질된 흡드 실리카의 특성 분석

[135] 상기 실시예 1에서 얻은 Sample GSA, GSB, GSC에 대하여 FT-IR 및 EA 그리고 열중량 분석법을 이용하여 특성을 분석하였다.

[136]

[137] 제조된 Grafted silica 표면의 개질 특성을 알아보기 위해 Grafted silica의 FT-IR 스펙트럼을 도 1에 나타내었다. 또한, 비교를 위하여 친수성 Fumed silica(AEROSIL) 및 GPTMS의 FT-IR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다. 도 1 및 도 2의 Fumed silica와 Grafted silica의 피크를 비교하면 2843과 2941cm⁻¹에서 나타나는 C-H의 Stretching Band와 908cm⁻¹에서 보이는 Epoxy 작용기 밴드가

GPTMS와의 커플링 반응 이후 생성된 것을 확인할 수 있다.

[138]

[139] 또한, 도 3에 Fumed silica(AEROSIL)와 Grafted silica의 TGA 그래프를 나타내었다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 분해 시작 온도인 400°C부터 600°C까지 대부분의 무게 감소치가 나타나며, 이는 Fumed silica 표면의 유기물질의 분해에 의한 것으로 보인다. 즉, Grafted silica 표면의 GPTMS의 양이 감소됨을 알 수 있다. 각각의 Sample GSA(silane 5), GSB(silane 10), GSC(silane 20)은 도입된 실란계 화합물의 양만큼 전체 중량이 감소함을 확인할 수 있으며 이중 Sample GSC가 중량의 19% 정도를 차지하고 있고 GSA, GSB는 각각 11%와 10%의 감소비율을 나타 내었다. 상기와 같이 각각의 Sample GSA, GSB 및 GSC를 비교하였을 때 GSC가 가장 많은 양의 GPTMS가 붙어 있음을 확인할 수 있다.

[140]

[141] 또한, 하기의 표 1에 나타낸 바와 같이 Grafted silica의 EA분석을 통해 증가된 탄소의 수치를 확인함으로써 간접적으로 10 ~ 20%까지 Fumed silica의 표면에 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS)가 붙어 있음을 알 수 있다. 이는 도 3의 TGA 그래프의 감소 곡선과 비교하여 볼 때 각각의 감소 수치와 EA분석의 탄소 수치가 일치함을 확인할 수 있다.

[142] 표 1

[Table 1]

샘플명칭	분석	질소	탄소	수소
GSA	원소	0	10.3975	1.7627
		0	10.6801	1.9115
		0	10.5388	1.8371
GSB		0	9.4755	1.6185
		0	9.8089	1.6792
		0	9.6422	1.6488
GSC		0	19.3096	3.2325
		0	19.1648	3.2072
		0	19.2372	3.2199

[143]

[144] 실시예 2: 표면 개질된 흡드 실리카와 방충기피제의 개환 반응

[145] 상기 실시예 1에서 얻은 각각의 표면 개질된 흡드 실리카 3종(GSA, GSB, GSC)과 방충기피제인 신남알데하이드에 대해 각각 개환 반응을 진행하였다.

[146]

[147] 구체적으로, 먼저 각각 8.94g, 17.88g, 및 35.76g의 신남알데하이드와 톨루엔을

동근 플라스크에 30분 동안 용해시켰다. 이후 상기 각각의 신남알데하이드 용액에 잘 건조된 6g의 표면 개질된 흡드 실리카 3종(GSA, GSB, GSC)을 각각 넣고 반응기의 온도를 90°C로 승온하여 2시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후 생성된 침전물을 필터링한 후 톨루엔을 이용하여 미반응 신남알데하이드를 제거한 후 고진공 하에서 건조하였다. 최종적으로 각각 흰색 분말의 방충 입자를 얻었다.

[148]

[149] 상기 각각의 방충 입자를 제조하는 과정에서 사용된 각 원료의 사용량을 하기 표 2에 요약하여 나타내었다.

[150] 표 2

[Table 2]

	흡드 실리카 + GPTMS	표면 개질된 흡드 실리카 + 신남알데하이드
시료	GSA(18 g + 17.70 g)	GSA-1 (6 g + 8.94 g)
		GSA-2 (6 g + 17.88 g)
		GSA-3 (6 g + 35.76 g)
	GSB(18 g + 35.43 g)	GSB-1 (6 g + 8.94 g)
		GSB-2 (6 g + 17.88 g)
		GSB-3 (6 g + 35.76 g)
	GSC(18 g + 70.87 g)	GSC-1 (6 g + 8.94 g)
		GSC-2 (6 g + 17.88 g)
		GSC-3 (6 g + 35.76 g)

[151]

[152] 실험예 2: 방충기피제가 결합된 방충 실리카의 특성 분석

[153] 상기 실시예 2에서 얻은 방충기피제가 결합된 방충 실리카에 대하여 FT-IR 및 GC, 열중량 분석기를 이용하여 작용기의 분석, 그래프팅의 비율 및 Cinnamaldehyde의 피크를 조사하였다.

[154]

[155] 도 4 내지 도 6에 제조된 방충 입자의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 구체적으로, 도 4는 Sample GSA-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼, 도 5는 Sample GSB-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼, 도 6은 Sample GSC-1, 2, 3의 FT-IR 스펙트럼이다. 도 4 내지 도 6에서, 1570, 1472 및 1309 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 각각 N-H, CH₂ 및 C-N에 의해 나타나는 것이며, 3360 cm⁻¹의 폭넓게 나타나는 밴드는 Si-OH에 의한 것이고 916 cm⁻¹의 Epoxy 특성 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히, Sample GSA-1, GSA-2, GSA-3와 Sample GSB-1, GSB2, GSB-3에는 1720에서 피크가 뚜렷이 나타남을 알 수 있는데, 이는 방충기피제의 성분인

신남알데하이드임을 확인할 수 있었다. 반면에, Sample GSC-1, GSC-2, GSC-3에서는 이러한 피크가 미약함을 확인할 수 있었다. 이는 흡드 실리카에 도입된 GPTMS의 양이 앞선 Sample GSA, GSB에 비하여 상대적으로 양이 적었기에 표면 개질된 실리카의 Epoxy기가 상대적으로 적은 양의 방충 기피소재와 결합하여 나타난 결과로 보인다.

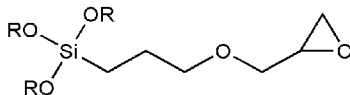
[156]

[157] 또한, 방충 나노분말의 신남알데하이드의 양을 분석하기 위해서 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에서 보는 바와 같이, 600°C 부근에서 대부분의 질량 감소가 나타나며, 이는 방충 입자의 표면에 있는 신남알데하이드와 GPTMS의 분해에 의해 발생하는 중량 감소이다. 뿐만 아니라 전체적으로 GSA-1, GSA-2, GSA-3 Sample가 GSB와 GSC에 비해 조금 더 큰 질량 감소치를 보이는데, 이는 Grafted silica 표면의 Epoxy기와 신남알데하이드가 일정 몰비로 반응이 일어난다고 가정할 경우 상대적으로 GPTMS의 도입량이 많은 Sample A가 더 많은 결합이 일어나기 때문으로 볼 수 있으며 Sample GSA-1, GSA-2, GSA-3 중 GSA-1에 대한 가장 많은 감소치를 확인할 수 있다. 이는 간접적으로 방충 입자 GSA-1에 대해 방충 기피제 성분인 신남알데하이드가 많이 붙어있음을 나타내며 이러한 작용기의 수가 많아짐으로 인해 더 안정적인 방충 효과를 보일 것임을 알 수 있었다. 또한, 종래의 방충 나노 분말과는 달리 화학적 결합을 유지하고 있음으로 안정된 방충 유지시간을 가질 것임을 알 수 있다.

[158]

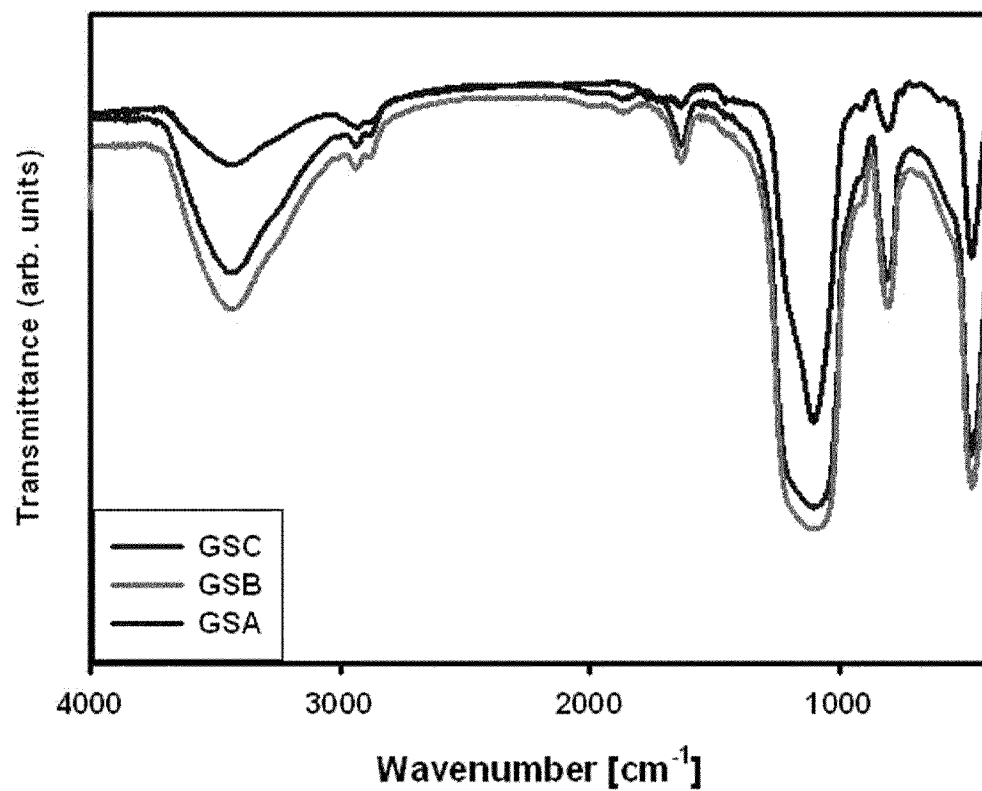
[159] 또한, 도 8 내지 도 10에 제조된 방충 입자 중 GSA-1, GSB-1 및 GSC-1에 대한 GC의 분석 결과를 각각 나타내었다. Retention time에서 나타난 6.9 분대의 피크가 방충 기피제의 주성분인 신남알데하이드임을 라이브러리의 확인을 통해 알 수 있었다. 또한, 상기 GSA-1, GSB-1, GSC-1의 그래프는 차이를 보이는데 이를 통해 앞서 보았던 FT-IR의 데이터와 TGA의 데이터에서 짐작되었던 신남알데하이드를 찾을 수 있었으며 상대적인 양적 비교를 통해 GSA-1의 Sample이 가장 많이 신남알데하이드와 반응하였음을 알 수 있었다.

청구범위

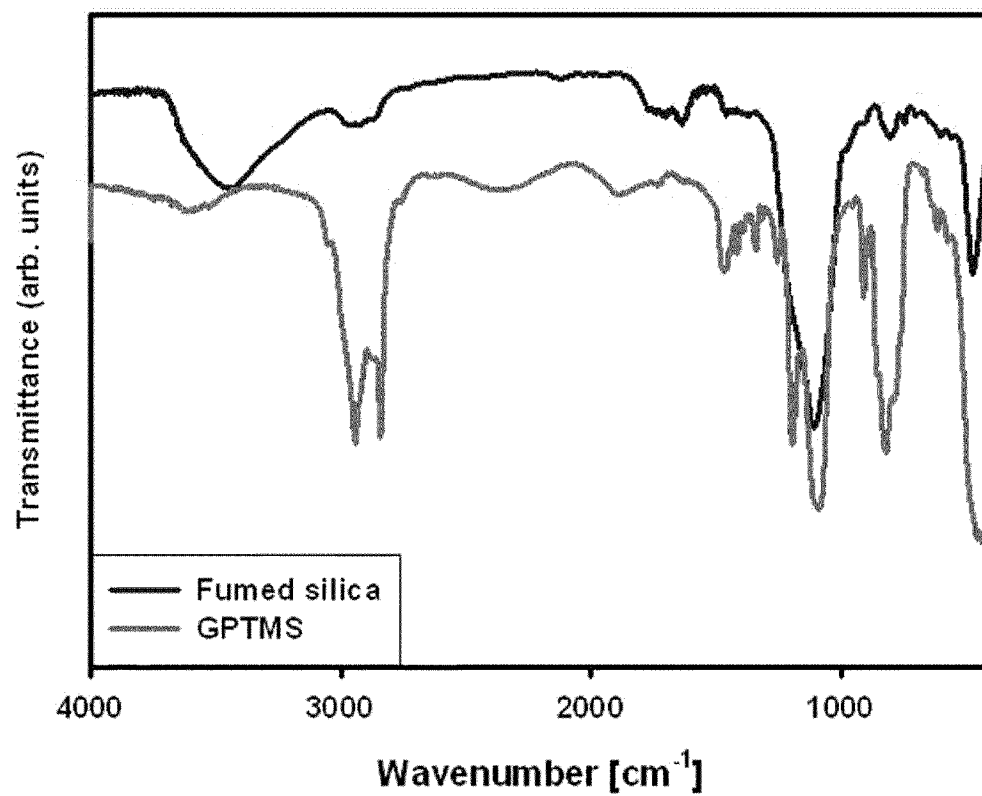
- [청구항 1] 하기 단계를 포함하는 방충 입자의 제조방법:
표면에 실라놀기를 가지는 실리카 입자를 준비하는 단계(단계 1);
상기 실리카 입자의 실라놀기를, 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 그래프팅 반응시켜 실리카 입자의 표면을 개질시키는 단계(단계 2); 및
상기 표면 개질된 실리카 입자의 에폭시기를 방충기피제인 신남알데하이드와 그래프팅 반응시켜 신남알데하이드가 표면에 부착된 실리카 입자를 제조하는 단계(단계 3).
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 1)과 단계 2) 사이에 에폭시기를 갖는 실란계 화합물을 가수분해시키는 단계(단계 1-1)를 추가로 포함하는 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 실리카 입자는 흙드 실리카(fumed silica)인 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 제조방법:
- [화학식 1]
- 
- 상기 식에서,
R은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬이다.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물은 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시 실란인 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 에폭시기를 갖는 실란계 화합물은 실라놀기 1몰에 대해 5 내지 25몰의 양으로 사용하는 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 용매로는 C₁₋₄ 알코올과 물의 혼합용매를 사용하는 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 반응온도는 50 내지 80°C인 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 반응시간은 1 시간 내지 3 시간인 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 신남알데하이드는 실라놀기 1몰에 대해 1 내지 4몰의 양으로 사용하는 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 단계 3)의 용매로는 톨루엔을 사용하는 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 단계 3)의 반응온도는 80 내지 100°C인 제조방법.

- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 단계 3)의 반응시간은 1 시간 내지 3 시간인 제조방법.
- [청구항 14] 표면에 방충기피제인 신남알데하이드가 부착된 실리카 입자인 방충 입자로서,
상기 실리카 입자는 표면에 실라놀기를 가지는 실리카 입자를 에폭시기를 갖는 실란계 화합물과 그래프팅 반응시켜 표면을 개질시킨 것으로, 상기 에폭시기를 통해 신남알데하이드가 부착된 것인 방충입자.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 제조된 것인 방충 입자.

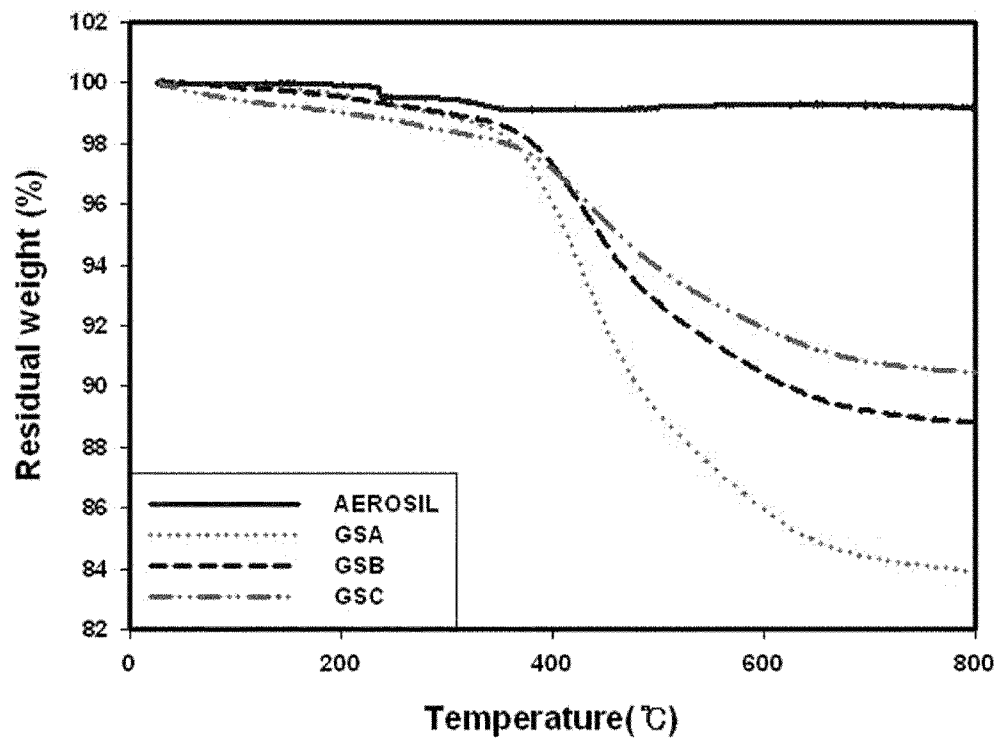
[Fig. 1]



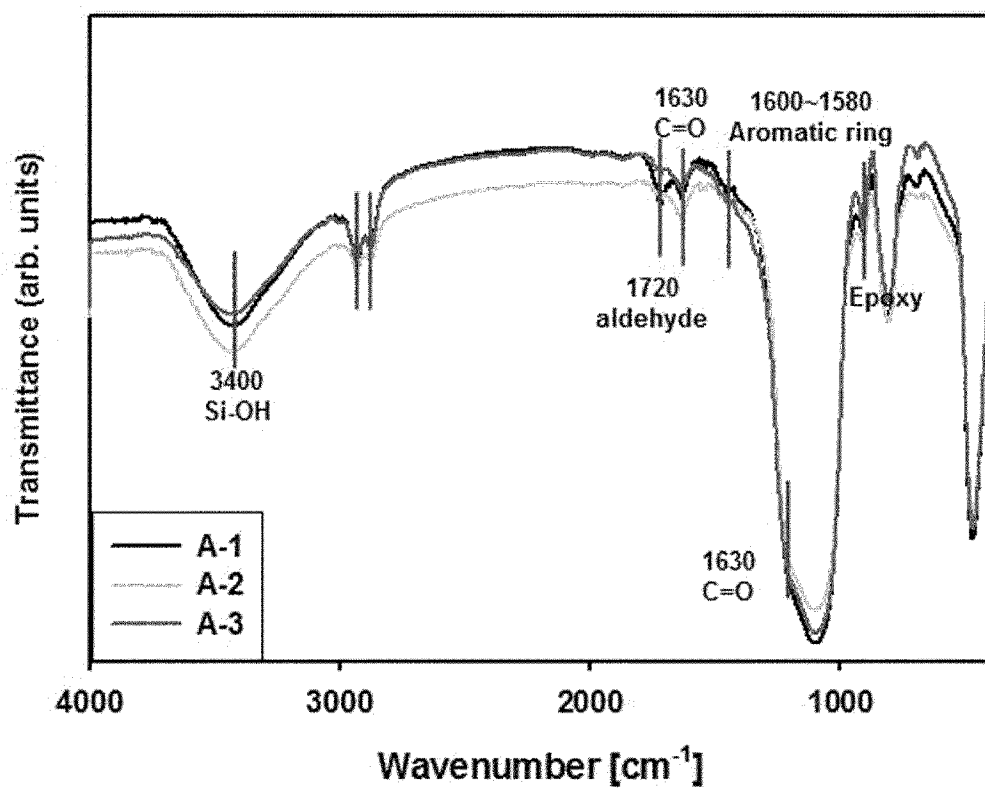
[Fig. 2]



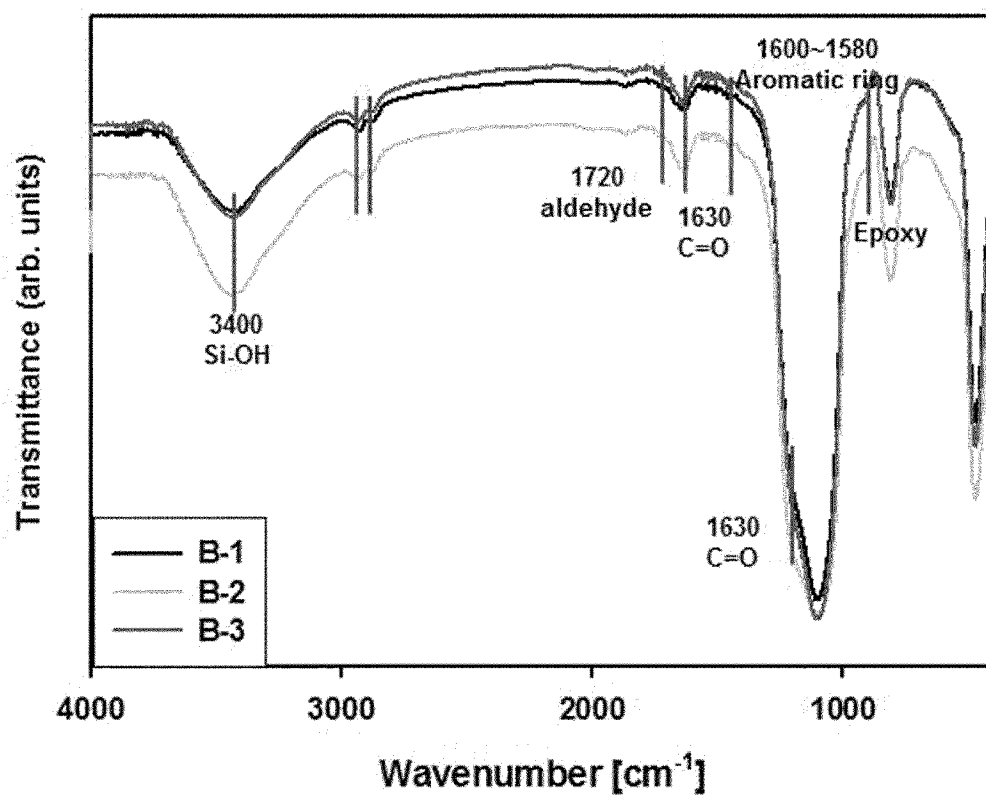
[Fig. 3]



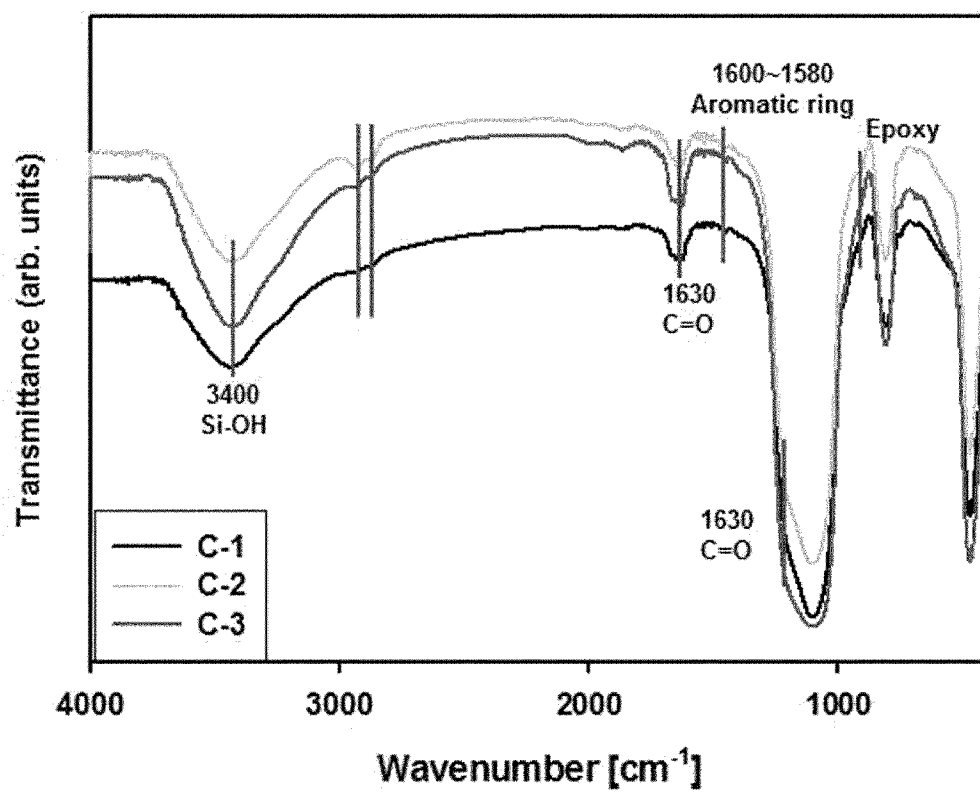
[Fig. 4]



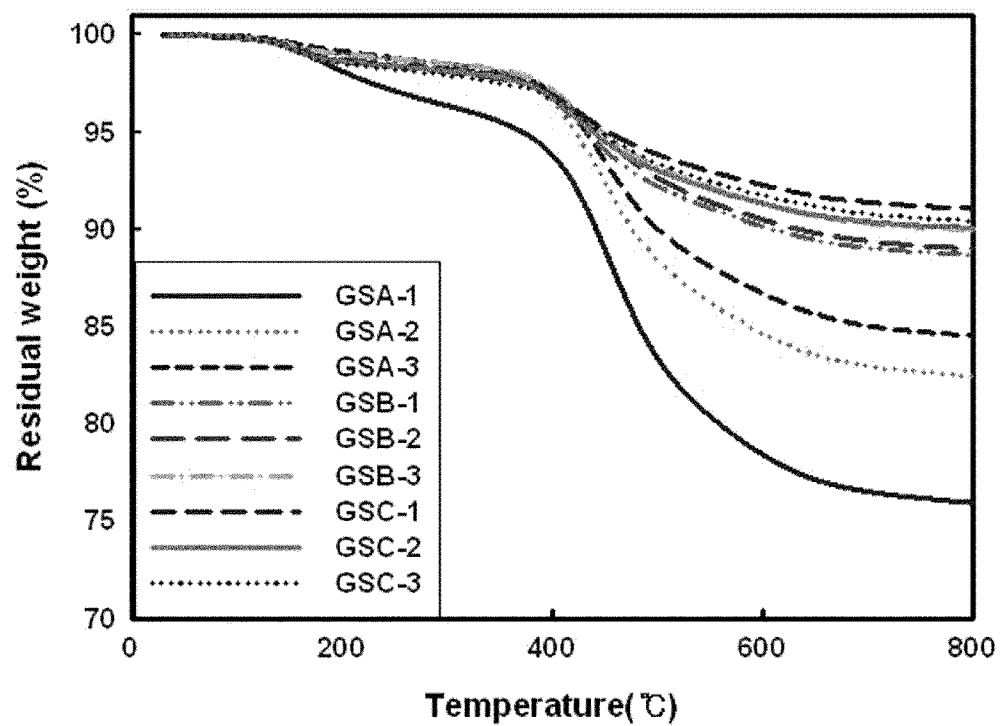
[Fig. 5]



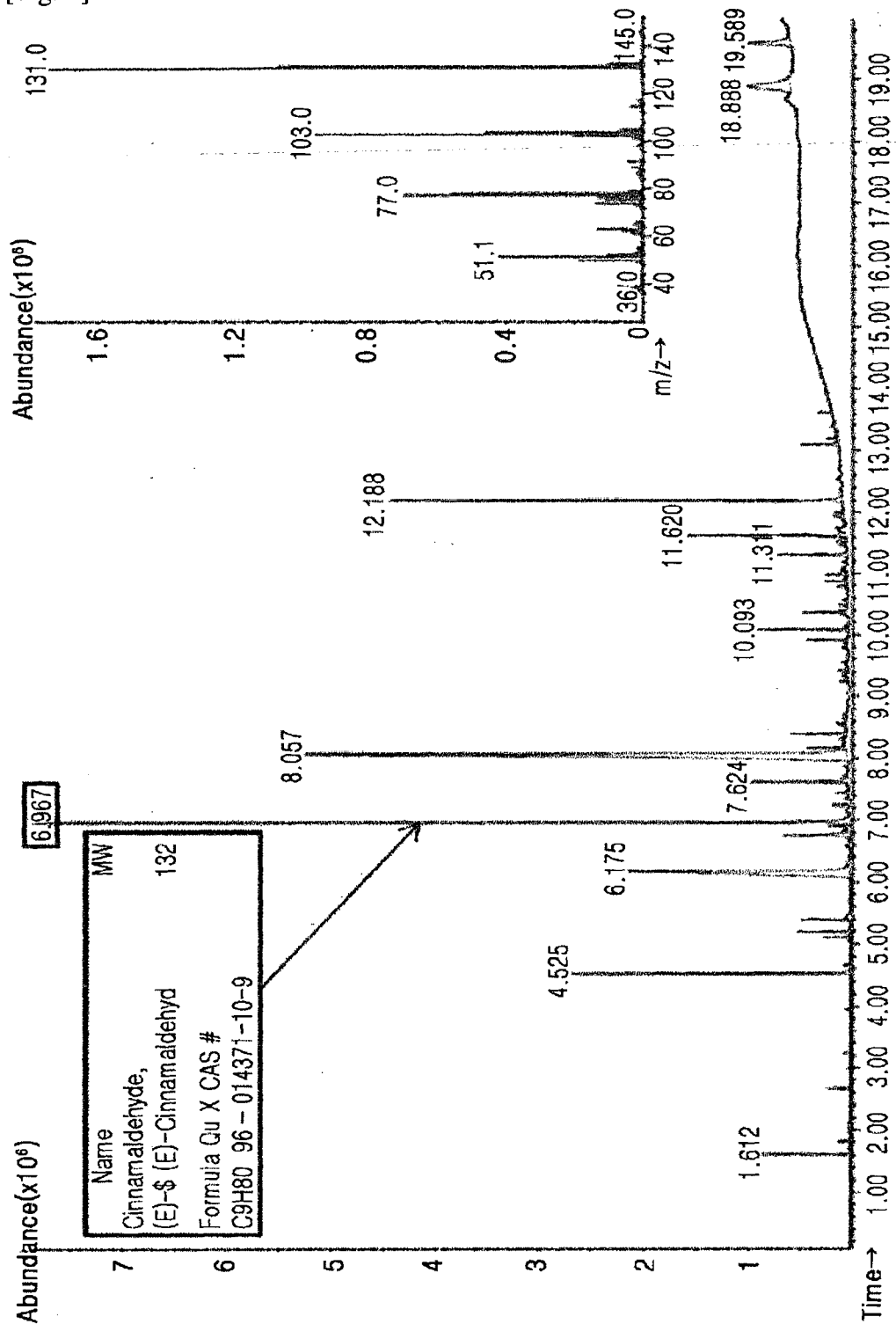
[Fig. 6]



[Fig. 7]

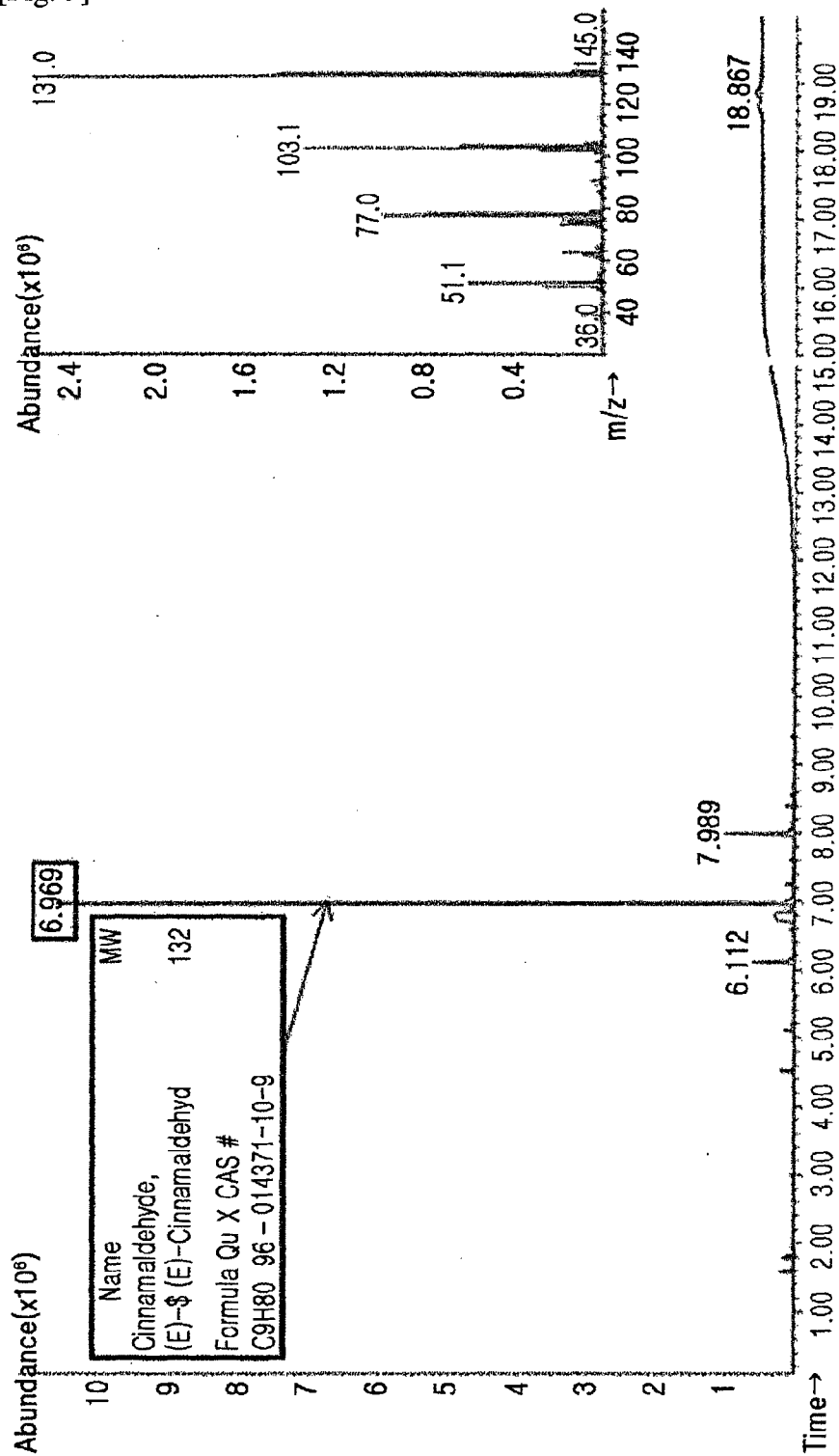


[Fig. 8]



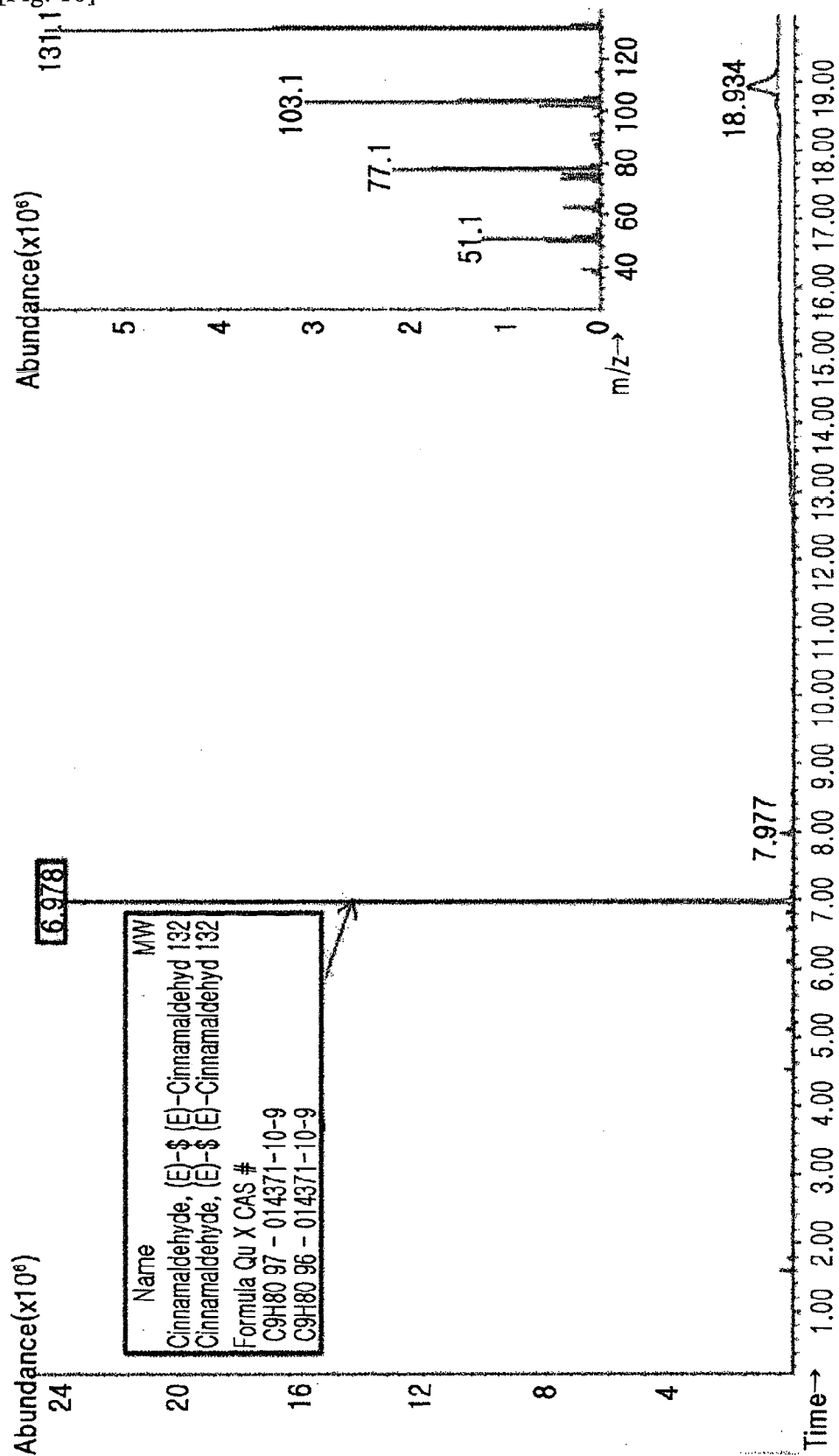
6/7

[Fig. 9]



7/7

[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/003075**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****A01N 25/26(2006.01)i, A01N 25/08(2006.01)i, A01N 35/00(2006.01)i, A01P 7/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N 25/26; A01N 65/36; B32B 3/00; A01K 27/00; A01K 13/00; C09D 7/12; A01N 31/04; C09D 5/14; B32B 5/02; A01N 65/08; A01N 25/08; A01N 35/00; A01P 7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: antiinsect particle, silica particle, silane based compound, cinnamic aldehyde, grafting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-228627 A (MANDA SEISAKUSHO:KK) 10 September 1996 See claims 1-2.	1-15
A	US 2002-0132540 A1 (SOERENS et al.) 19 September 2002 See claims 14, 20.	1-15
A	KR 10-0514978 B1 (NATUROBIOTECH CO., LTD.) 14 September 2005 See claim 5.	1-15
A	KR 10-2003-0000680 A (NATUROBIOTECH CO., LTD.) 06 January 2003 See claim 5.	1-15
A	KR 10-2010-0077964 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 08 July 2010 See claim 1.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 JULY 2014 (01.07.2014)

Date of mailing of the international search report

02 JULY 2014 (02.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/003075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 08-228627 A	10/09/1996	JP 02677526 B2	17/11/1997
US 2002-0132540 A1	19/09/2002	AT 399827 T	15/07/2008
		AU 2002-231345 A1	16/07/2002
		CA 2430698 A1	11/07/2002
		DE 60134672 D1	14/08/2008
		EP 1360254 A2	12/11/2003
		EP 1360254 B1	02/07/2008
		ES 2306738 T3	16/11/2008
		MX PA03005898 A	10/09/2003
		US 6596402 B2	22/07/2003
		WO 02-053664 A2	11/07/2002
		WO 02-053664 A3	28/11/2002
KR 10-0514978 B1	14/09/2005	KR 10-2004-0099574 A	02/12/2004
KR 10-2003-0000680 A	06/01/2003	NONE	
KR 10-2010-0077964 A	08/07/2010	KR 10-1072883 B1	17/10/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A01N 25/26(2006.01)i, A01N 25/08(2006.01)i, A01N 35/00(2006.01)i, A01P 7/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A01N 25/26; A01N 65/36; B32B 3/00; A01K 27/00; A01K 13/00; C09D 7/12; A01N 31/04; C09D 5/14; B32B 5/02; A01N 65/08; A01N 25/08; A01N 35/00; A01P 7/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 방충 입자, 실리카 입자, 실란계 화합물, 신남알데하이드, 그래프팅

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 08-228627 A (MANDA SEISAKUSHO:KK) 1996.09.10 청구항 1-2 참조.	1-15
A	US 2002-0132540 A1 (SOERENS 외) 2002.09.19 청구항 14, 20 참조.	1-15
A	KR 10-0514978 B1 (주식회사 내츄로바이오텍) 2005.09.14 청구항 5 참조.	1-15
A	KR 10-2003-0000680 A (주식회사 내츄로바이오텍) 2003.01.06 청구항 5 참조.	1-15
A	KR 10-2010-0077964 A (연세대학교 산학협력단) 2010.07.08 청구항 1 참조.	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 07월 01일 (01.07.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 07월 02일 (02.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 08-228627 A	1996/09/10	JP 02677526 B2	1997/11/17
US 2002-0132540 A1	2002/09/19	AT 399827 T	2008/07/15
		AU 2002-231345 A1	2002/07/16
		CA 2430698 A1	2002/07/11
		DE 60134672 D1	2008/08/14
		EP 1360254 A2	2003/11/12
		EP 1360254 B1	2008/07/02
		ES 2306738 T3	2008/11/16
		MX PA03005898 A	2003/09/10
		US 6596402 B2	2003/07/22
		WO 02-053664 A2	2002/07/11
		WO 02-053664 A3	2002/11/28
KR 10-0514978 B1	2005/09/14	KR 10-2004-0099574 A	2004/12/02
KR 10-2003-0000680 A	2003/01/06	없음	
KR 10-2010-0077964 A	2010/07/08	KR 10-1072883 B1	2011/10/17